



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 250 322 A1

4(51) C 08 K 3/32
C 09 D 5/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 K / 291 296 3	(22)	13.06.86	(44)	08.10.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

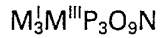
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72)	Feldmann, Walter, Dr. rer. nat., DD

(54)	Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffe mit flammhemmenden Pigmenten
------	---

(57) Erfindungsbetreff ist die flammhemmende Pigmentierung von Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffen mit Hilfe neuer Nitridophosphate. Erfindungsziel ist es, den Stand der Technik durch neue flammhemmende Pigmente für Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffe zu bereichern. Erfindungsaufgabe ist es, neue Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffe mit flammhemmender Pigmentierung bereitzustellen. Erfindungsgemäß enthalten die Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffe neben Polymeren als flammhemmendes Pigment ein oder mehrere kristalline Nitridophosphate der allgemeinen Formel $M_3^I M^{III} P_3 O_9 N$, wobei M_3^I drei Grammatome eines Alkalimetalls oder insgesamt drei Grammatome mehrerer Alkalimetalle pro Formeleinheit und M^{III} ein Grammatom eines dreiwertigen in der Koordinationszahl 6 vorliegenden Metalls, dessen Kationenradius im Bereich zwischen 0,050 nm und 0,085 nm liegt, oder insgesamt ein Grammatom mehrerer dreiwertiger jeweils in der Koordinationszahl 6 vorliegender Metalle, deren Kationenradius jeweils im Bereich zwischen 0,050 nm und 0,085 nm liegt, pro Formeleinheit bedeutet.

Erfindungsanspruch:

1. Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffe mit flammhemmenden Pigmenten, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie neben Polymeren als flammhemmendes Pigment ein oder mehrere kristalline Nitridophosphate der allgemeinen Formel



enthalten,

wobei M_3^I drei Grammatome eines Alkalimetalls oder insgesamt drei Grammatome mehrerer Alkalimetalle pro Formeleinheit; und M^{III} ein Grammatom eines dreiwertigen in der Koordinationszahl 6 vorliegenden Metalls, dessen Kationenradius zwischen 0,050 nm und 0,085 nm liegt oder insgesamt ein Grammatom mehrerer dreiwertiger jeweils in der Koordinationszahl 6 vorliegender Metalle, deren Kationenradius jeweils im Bereich zwischen 0,050 nm und 0,085 nm liegt, pro Formeleinheit bedeutet.

2. Massen bzw. Stoffe nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalimetall Kalium oder Natrium ist.
3. Massen bzw. Stoffe nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das dreiwertige Metall Aluminium, Gallium, Chrom, Eisen, Mangan, Vanadium oder Titan ist.
4. Massen bzw. Stoffe nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymere, Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyester sowie deren Co- bzw. Mischpolymerisat ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die flammhemmende Pigmentierung von Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffen mit Hilfe neuer Nitridophosphate.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß man kristalline in Wasser schwerlösliche Natriumnitridophosphate der allgemeinen Formel $Na_n P_n O_{3n-3} N_2$, wobei n Werte zwischen einschließlich 4 und einschließlich 6 annehmen kann, durch Umsetzung von Natriumphosphaten mit Phosphoroxidnitrid (s. DD 213418) oder mit Harnstoff oder mit Harnstoffumwandlungsprodukten (s. DD 213657) herstellen kann. Die hierbei erhaltenen Produkte sind aber wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Säuren und Laugen zur Anwendung in Stoffkombination, deren pH-Wert von dem neutraler Systeme abweicht, ungeeignet. Auch ist bekannt, daß man Natrium, Barium und Aluminium enthaltende Phosphatgläser mit einem geringen Gehalt an Nitridstickstoff (0,2 bis 0,5% N) durch Schmelzen eines Natrium, Barium und Aluminium enthaltenden Phosphat-Grundlgases mit einem Zusatz von Aluminiumnitrid herstellen kann (s. Glastechn. Ber. 56 1983, S. 845). Die hierbei erhaltenen Gläser zeigen eine gewisse Resistenz gegenüber der Einwirkung von Wasser; ihre Zusammensetzung läßt aber eine Unempfindlichkeit gegenüber wäßrigen Säuren oder Laugen nicht erwarten. Aus der Literatur ist bisher kein Verfahren bekannt geworden, mit dem man kristalline, in Wasser und in wäßrigen Säuren oder Laugen schwerlösliche Nitridophosphate, die Alkali- und dreiwertige Metalle enthalten, herstellen kann.

Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, daß Phosphor und Stickstoff enthaltende Verbindungen, wie z. B. Ammoniumpolyphosphat oder Melaminphosphat zur Flammfestausrüstung von Plastformmassen (s. z. B. USP 4193945) oder von Beschichtungsstoffen (s. z. B. DE-AS 2509632) einsetzbar sind. Diese Flammschutzmittel haben aber den Nachteil, daß sie den Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffen praktisch keine Farbwirkung verleihen und in den meisten Fällen deren Aussehen verschlechtern. Hierdurch wird ein zusätzliches Einarbeiten von Farbpigmenten erforderlich, deren Anwesenheit sich aber in der Regel ungünstig auf die mechanischen Eigenschaften der Plastformmassen oder der Beschichtungsstoffe auswirkt. Phosphor und Stickstoff enthaltende Pigmente, die in Plastformmassen oder Beschichtungsstoffen sowohl als Farbmittel, als auch als Flammschutzmittel fungieren, sind aus der Literatur nicht bekannt geworden.

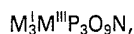
Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, den Stand der Technik durch neue flammhemmende Pigmente für Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffen zu bereichern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Plastformmassen bzw. Beschichtungsstoffe mit flammhemmender Pigmentierung bereitzustellen.

Erfindungsgemäß enthalten die genannten Materialien neben Polymeren als flammhemmendes Pigment ein oder mehrere kristalline Nitridophosphate der allgemeinen Formel



wobei M_3^I drei Grammatome eines Alkalimetalls oder insgesamt drei Grammatome mehrerer Alkalimetalle pro Formeleinheit und M^{III} ein Grammatom eines dreiwertigen in der Koordinationszahl 6 vorliegenden Metalls, dessen Kationenradius im Bereich zwischen 0,050 nm und 0,085 nm liegt, oder insgesamt ein Grammatom mehrerer dreiwertiger jeweils in der Koordinationszahl 6 vorliegender Metalle, deren Kationenradius jeweils im Bereich zwischen 0,050 nm und 0,085 nm liegt, pro Formeleinheit bedeutet.

Als Alkalimetall werden vorzugsweise Kalium oder Natrium eingesetzt.

Bevorzugte dreiwertige Metalle sind Aluminium, Gallium, Chrom, Eisen, Mangan, Vanadium oder Titan.

Die Herstellung dieser Verbindungen kann dadurch erfolgen, daß man ein Gemisch aus Verbindungen bei einer Temperatur zwischen 350 und 950°C, vorzugsweise zwischen 500 und 850°C, während einer Zeit zwischen 15 bis 600 Minuten, vorzugsweise zwischen 30 und 240 Minuten, erhitzt und nach Abkühlen das Reaktionsprodukt zur Entfernung von Nebenprodukten mit 0,1 bis 15 n, vorzugsweise 2 bis 10 n, Salzsäure oder Salpetersäure bei einer Temperatur zwischen 10 und 110°C, vorzugsweise zwischen 18 und 80°C, behandelt und das Verfahrensprodukt abtrennt.

Das genannte Gemisch aus Verbindungen besteht aus solchen, die Phosphor in der Oxidationszahl +5,

Stickstoff in der Oxidationszahl -3,

ein Alkalimetall oder mehrere Alkalimetalle,

ein dreiwertiges Metall oder mehrere dreiwertige Metalle bzw. ein höherwertiges im Verlauf der Reaktion in den dreiwertigen Zustand überführbares Metall oder mehrere höherwertige im Verlauf der Reaktion in den dreiwertigen Zustand überführbare Metalle, wobei der für die Koordinationszahl 6 geltende Ionenradius des dreiwertigen Metalls oder jedes der dreiwertigen Metalle im Bereich zwischen 0,050 nm und 0,085 nm liegt, und

Sauerstoff als Oxidsauerstoff enthalten,

mit der Maßgabe, daß die gegebenenfalls in den Ausgangsverbindungen noch enthaltenen Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff sowie Halogene am Reaktionsverlauf beteiligt sind, jedoch nicht in die Struktur der Nitridophosphate eingehen,

bei einem Molverhältnis der Reaktionspartner, daß, bezogen auf drei Grammatome Phosphor, die Grammatomzahl eines Alkalimetalls oder die mehrerer Alkalimetalle 0,8 bis 20, vorzugsweise 3,5 bis 5 beträgt,

eines dreiwertigen oder eines in den dreiwertigen Zustand überführbaren Metalls oder die Gesamtgrammatomzahl mehrerer dreiwertiger oder in den dreiwertigen Zustand überführbarer Metalle 0,2 bis 4, vorzugsweise 0,3 bis 1,2, beträgt

an Stickstoff 0,05 bis 12, vorzugsweise 0,1 bis 8, beträgt und an Oxidsauerstoff 8 bis 100, vorzugsweise 9 bis 60, beträgt.

Überraschenderweise eignen sich die genannten Nitridophosphate gut zur Pigmentierung von Plastformmassen und Beschichtungsstoffen auf der Basis von beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyester sowie deren Co- bzw. Mischpolymerisaten und verleihen den mit ihnen ausgerüsteten Materialien gleichzeitig flammhemmende Eigenschaften.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung findet ihre nähere Erläuterung durch folgende Ausführungsbeispiele, wobei sich aber die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

4,5 kg Polystyren und 0,5 kg feinteiliges Natriumaluminiumnitridophosphat der Formel $Na_3AlP_3O_9N$ werden auf einem Extruder in üblicher Weise homogenisiert und nach dem Spritzgießverfahren zu Probekörpern mit den Abmessungen

127 × 12,7 × 6,25 mm verarbeitet. Diese Stäbe, die — bedingt durch ihren Gehalt an Natriumaluminiumnitridophosphatpigment — eine dekorative weiß-beige Färbung besitzen, wurden hinsichtlich ihres Brandverhaltens auf ihren O_2 -Index („LOI“ = Limiting Oxygen Index) und entsprechend der Vorschrift der Underwriters' Laboratories Inc. (UL), Subj. 94, im Vertikalbrenntest geprüft.

Test	Polystyren ohne Zusatz	Polystyren mit 10 % $Na_3AlP_3O_9N$
LOI	17,4 %	20,1 %
UL 94	V2	V0

Hiernach läßt sich Polystyren durch einen Zusatz von 10 % Natriumaluminiumnitridophosphat flammfest ausrüsten.

Beispiel 2

In 1 kg einer wäßrigen Polyvinylacetatgrunddispersionsmasse, bestehend aus

Wasser	72 g
2%ig. wäßrig. Lösung von Äthylcellulose	179 g
10%ig. wäßrig. Lösung von Natriumpolyphosphat	26 g
50%ig. wäßrig. Dispersion von Polyvinylacetat	720 g
25%ig. wäßrig. Ammoniaklösung	3 g

wird 500 g feingepulvertes Natrium-Chrom(III)-nitridophosphat der Formel $Na_3CrP_3O_9N$ unter gutem Rühren eingetragen und die erhaltene Beschichtungsmasse auf einer 5,5 mm dicken Hartfaserplatte mit einem Flächenauftrag von 450 g/m² verstrichen. Nach Trocknen an der Luft erhält man eine hellgrüne Beschichtung mit flammhemmenden Eigenschaften.

Der Inclined Panel Test nach WESTGATE [National Paint, Varnish, Lacquer Assoc., Sci. Sect., Circ. No 747, 460 1951]] ergab eine verkohlte Fläche von $60,4\text{ cm}^2$, die Nachbrenndauer betrug 2 s. Im Gegensatz hierzu liegen die Inclined-Panel-Test-Werte bei Verwendung der gleichen Polyvinylacetatgrunddispersionsmasse, der aber anstelle von 500 g Natrium-Chrom(III)-nitridophosphat 500 g Chrom(III)-oxid zugesetzt wurde, bei $116,1\text{ cm}^2$ und 29 s.
