



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **269 374 A5**

4(51) C 01 B 25/023

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 31 B / 314 038 3
(31) P3710170.6

(22) 25.03.88
(32) 27.03.87

(44) 28.06.89
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Staendeke, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Thümmeler, Ursus, Dr. Dipl.-Chem.; Adami, Wilhelm, DE

(73) Hoechst AG, Frankfurt am Main, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) **Stabilisierter roter Phosphor sowie Verfahren zu seiner Herstellung**

(55) Phosphor, rot, pulverförmig, stabilisiert, Phosphorteilchen 2 mm, Oxydationsstabilisator, Schicht dünn, oberflächenbedeckend, Metallhydroxid, Melamin, Formaldehyd

(57) Die Erfindung betrifft stabilisierten roten Phosphor sowie Verfahren zu seiner Herstellung. Bei einem stabilisierten, pulverförmigen roten Phosphor aus Phosphorteilchen mit einer Teilchengröße von höchstens 2 mm, deren Oberfläche mit einer dünnen Schicht eines Oxydationsstabilisators bedeckt ist, besteht der Oxydationsstabilisator aus mindestens einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Metallhydroxid und aus einem Polykondensationsprodukt aus Melamin und Formaldehyd.

Patentansprüche:

1. Stabilisierter, pulverförmiger roter Phosphor aus Phosphorteilchen mit einer Teilchengröße von höchstens 2 mm, wobei die Oberfläche der Phosphorteilchen mit einer dünnen Schicht eines Oxidationsstabilisators bedeckt ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationsstabilisator aus mindestens einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Metallhydroxid und aus einem Polykondensationsprodukt aus Melamin und Formaldehyd besteht.
2. Stabilisierter roter Phosphor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge des Oxidationsstabilisators 1,1 bis 25 Ma.-%, bezogen auf die Menge des roten Phosphors, beträgt.
3. Stabilisierter roter Phosphor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallhydroxidanteil sich auf 0,1 bis 5 Ma.-% und der Melamin/Formaldehydharz-Anteil sich auf 1 bis 20 Ma.-%, jeweils bezogen auf die Menge des roten Phosphors, beläuft.
4. Stabilisierter roter Phosphor nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallhydroxide die Hydroxide von Aluminium, Silicium, Titan, Chrom, Mangan, Zink, Germanium, Zirkon, Niob, Cadmium, Zinn, Blei, Wismut und/oder Cer eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung des stabilisierten, pulverförmigen, roten Phosphors, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine wäßrige Suspension des roten Phosphors ein wasserlösliches Metallsalz einträgt, einen von den optimalen Fällungsbedingungen für das jeweilige Metallhydroxid abhängigen pH-Wert von 4-9 einstellt, nach Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Vorkondensates aus Melamin und Formaldehyd innig vermischt, während 0,5-3 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 100°C reagieren und das Vorkondensat aushärten läßt und schließlich die Phosphorteilchen nach Filtration bei erhöhter Temperatur trocknet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die abschließende Trocknung bei Temperaturen von 80 bis 120°C im Stickstoffstrom durchführt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierten, pulverförmigen, rieselfähigen roten Phosphor aus Phosphorteilchen mit einer Teilchengröße von höchstens 2 mm, sowie ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes. Roter Phosphor wird in der Pyrotechnik sowie bei der Herstellung von Zündholzreibflächen benötigt und findet Anwendung als Flammenschutzmittel für Kunststoffe, wie z. B. Polyamide oder Polyurethane.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Roter Phosphor wird bekanntlich erhalten durch thermische Umwandlung des gelben Phosphors in die stabilere rote Modifikation. Der rohe, rote Phosphor mit einem Gehalt von etwa 0,5-1,5 Ma.-% gelben Phosphor bildet nach Beendigung der Reaktion eine kompakte Masse. Er wird unter Inertgasatmosphäre vermahlen und in wäßriger Suspension durch Kochen mit verdünnter Natronlauge vom gelben Phosphor befreit (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 13. Band, 1962, Phosphor, Seiten 517/518, Verlag Urban und Schwarzenberg, München/Berlin). Neuerdings wird die Umwandlung in rotierenden Reaktoren vorgenommen, wobei der rote Phosphor als Pulver anfällt. Die aus dem Reaktor entnommene wäßrige Suspension von rotem Phosphor (EP-PS 00 15384) wird in Rührgefäßen mit Dampf aufgeheizt und durch portionsweise Zugabe von Natronlauge vom Restanteil von etwa 0,1 Ma.-% gelbem Phosphor befreit.

Bekanntlich findet in feuchter Atmosphäre an der Oberfläche von rotem Phosphor eine chemische Reaktion statt, bei der durch Oxydation und Disproportionierung verschiedene Säuren des Phosphors der Oxidationsstufen +1 bis +5 und Phosphorwasserstoff gebildet werden.

Zur Stabilisierung des roten Phosphors wurde bereits Aluminiumhydroxid vorgeschlagen (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, 1964, Band Phosphor, Teil B, Seite 83, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße). Letzteres wird durch aufeinanderfolgenden Zusatz von auf 55 bis 60°C erwärmten wäßrigen 10%igen Lösungen von Natriumhydrogencarbonat und Aluminiumsulfat auf den Phosphorteilchen ausgefällt. Die wäßrige Suspension wird dann filtriert und der Filtrückstand getrocknet. Diese Verfahrensweise besitzt den Nachteil, daß zur Erzielung eines ausreichenden Stabilisierungseffektes unerwünscht große Mengen Aluminiumhydroxid angewandt werden müssen, so daß der Phosphor im Hinblick auf seine weitere Verwendung in den verschiedensten Anwendungsgebieten in einem nicht tolerierbaren Maße verunreinigt wird. Ein anderes Verfahren zur Stabilisierung von rotem Phosphor (US-PS 2359243) sieht vor, den roten Phosphor in einer wäßrigen 0,04 normalen Lösung von Natriumaluminat zu suspendieren, wonach während 10 Stunden Luft bei 85-90°C durch die Suspension geleitet, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Weiterhin ist es aus der US-Patentschrift 2635953 bekannt, zur Stabilisierung von rotem Phosphor außer Aluminiumhydroxid auch Zink- oder Magnesiumhydroxid zu verwenden.

Schließlich schlägt die DE-OS 2813151 vor, zur Stabilisierung von rotem Phosphor ein Gemisch aus Aluminiumhydroxid und Bleihydroxid zu verwenden.

Die bisher genannten Verfahren sind nicht geeignet, mit einem Minimum an Stabilisator ein befriedigendes Ausmaß an Stabilisierung des roten Phosphors gegen Oxidation zu gewährleisten. Diese bekannten Oxidationsstabilisatoren besitzen nämlich den Nachteil, daß sie nicht ausreichend thermostabil sind, weil sie bei höheren Temperaturen Wasser abspalten. Bei der

Extruderverarbeitung von Kunststoffen, die roten Phosphor als Flammenschutzmittel enthalten, wobei der rote Phosphor seinerseits einen Oxidationsstabilisator enthält, ist es jedoch unerlässlich, daß der Oxidationsstabilisator thermostabil ist und selbst bei Temperaturen von über 300°C kein Wasser abspaltet und sich nicht zersetzt.

Dieser zuletzt genannte Nachteil trifft auch für das Stabilisierungsverfahren zu, das in der DE-OS 2622296 beschrieben wird. Der Stabilisierungseffekt wird in diesem Falle dadurch erreicht, daß geringe Mengen von Metallsalzen verschiedener saurer Orthophosphorsäureester auf die Oberfläche des roten Phosphors aufgefällt werden.

Eine für eine Reihe von Einsatzgebieten unzureichende Oxidationsstabilität ergibt sich bei der Verwendung von Metallsalzen der Orthophosphorsäure gemäß DE-OS 2631532 als Stabilisator.

Der Einsatz von Metallsalzen von Phosphonsäuren und Phosphinsäuren gemäß DE-OS 2647093 bzw. DE-OS 2632296 bringt zwar eine gute Thermo- und Oxidationsstabilität, jedoch sind hierfür etwa 3-5 Ma.-% der relativ teuren Phosphon- bzw. Phosphinsäuren nötig.

Eine wirksame Verbesserung der Oxidationsstabilität von rotem Phosphor kann auch entsprechend der DE-PS 2655739 und DE-OS 2705042 durch Aufbringen einer dünnen Schicht eines Melamin/Formaldehyd-Harzes auf die Oberfläche der roten Phosphorteilchen erzielt werden. Diese Stabilisatoren erweisen sich jedoch insofern als unbefriedigend, als der Stabilisierungseffekt bei Lagerung des stabilisierten Phosphors unter tropischen Bedingungen, d. h. bei 50°C und 100% relativer Luftfeuchte, wie sie in einem Feucht/Warm-Lagerungstest simuliert werden, weitgehend verlorengeht.

Die DE-PS 2625674 offenbart ein Mittel, das den Einsatz von rotem Phosphor in Kunststoff ermöglicht, ohne daß aufgrund der Verarbeitungstemperaturen des Kunststoffes und der Anwesenheit von geringen Mengen Wasser oder Feuchtigkeit in dem zu verarbeitenden Kunststoff Phosphorwasserstoff freigesetzt wird. Das Mittel umfaßt Epoxidharze, welche die Phosphorteilchen umhüllen, wobei der Anteil der Harze 5-50 Ma.-% beträgt.

Schließlich wird in der DE-PS 2945118 stabilisierter, pulverförmiger, roter Phosphor, bestehend aus Phosphorteilchen mit einer Teilchengröße von höchstens 2 mm und einem Oxidationsstabilisator beansprucht, welcher ein Gemisch aus einem Epoxidharz und Aluminiumhydroxid verwendet, wobei der Oxidationsstabilisator die Phosphorteilchen in Form einer dünnen Schicht umhüllt.

Ziel der Erfindung

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Oxydationsstabilität des roten Phosphors, der gemäß den vorgenannten Schriften — nämlich DE-PS 2655739 und DE-OS 2705042 — durch Aufbringen von Melamin/Formaldehyd-Harzen stabilisiert wurde, durch die Verwendung von Metallhydroxiden als Costabilisatoren noch deutlich verbessert werden kann (siehe Tabelle 2, erfindungsgemäße Beispiele 10 bis 13).

Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß stabilisierten roten Phosphors bereitgestellt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die unzureichende Oxydationsstabilität des roten Phosphors durch Stabilisierung zu verbessern.

Hierbei wird unter dem Begriff Stabilisierung eine Maßnahme verstanden, die dem roten Phosphor einen besseren Schutz gegen atmosphärische Einflüsse verleiht und so z. B. bei der Lagerung oder der weiteren Verarbeitung zu einer geringeren Bildung von Oxosäuren des Phosphors und von Phosphorwasserstoff beiträgt.

Gegenstand der Erfindung ist nunmehr stabilisierter, pulverförmiger roter Phosphor aus Phosphorteilchen mit einer Teilchengröße von höchstens 2 mm, wobei die Oberfläche der Phosphorteilchen mit einer dünnen Schicht eines Oxydationsstabilisators bedeckt ist, und wobei der Oxydationsstabilisator aus mindestens einem in Wasser schwer- oder unlöslichen Metallhydroxid und aus einem Polykondensationsprodukt aus Melamin und Formaldehyd besteht. Die Gesamtmenge des Oxydationsstabilisators beträgt hierbei 1,1 bis 25 Ma.-%, bezogen auf die Menge des roten Phosphors. Insbesondere beläuft sich der Metallhydroxidanteil auf 0,1 bis 5 Ma.-% und der Melamin/Formaldehydharz-Anteil auf 1 bis 20 Ma.-%, jeweils bezogen auf die Menge des roten Phosphors.

Als Metallhydroxid werden gemäß der Erfindung und in vorteilhafter Weise die Hydroxide von Aluminium, Silicium, Titan, Chrom, Mangan, Zink, Germanium, Zirkon, Niob, Cadmium, Zinn, Blei, Wismut und/oder Cer eingesetzt.

Das Verfahren zur Herstellung des stabilisierten, pulverförmigen, roten Phosphors besteht erfindungsgemäß darin, daß man in eine wäßrige Suspension des roten Phosphors ein wasserlösliches Metallsalz einträgt, einen von den optimalen Fällungsbedingungen für das jeweilige Metallhydroxid abhängigen pH-Wert von 4 bis 9 einstellt, nach Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Vorkondensates aus Melamin und Formaldehyd das Gemisch innig vermischt, während 0,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 100°C reagieren und dabei das Vorkondensat aushärten läßt und schließlich die Phosphorteilchen nach Filtration bei erhöhter Temperatur trocknet.

Vorteilhafterweise sollte die abschließende Trocknung bei Temperaturen von 80 bis 120°C im Stickstoffstrom durchgeführt werden.

Das Molverhältnis von Melamin:Formaldehyd im Vorkondensat kann erfindungsgemäß bei oder zwischen 1:1 bis 1:6, vorzugsweise bei 1:1,2 bis 1:1,8, liegen.

Zur Durchführung des Verfahrens wurde im Handel erhältliche Ausgangsprodukte eingesetzt. Im einzelnen handelt es sich hierbei um folgende Produkte:

1. ® Madurit MW 815, Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt (Main),
2. ® Madurit MW 909, Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt (Main),
3. ® Madurit-Härter VMH 3843, Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt (Main).

Das unter 1. aufgeführte Produkt ist ein teilveräthertes Melamin/Formaldehyd-Harz in Form einer 75%igen wäßrigen Lösung, die eine dynamische Viskosität von 300 bis 500 mPa · s (bei 23°C), einen pH-Wert von 8,2 bis 9,2 (bei 23°C) und eine Dichte von 1,20 bis 1,25 g/ml (bei 23°C) aufweist.

Das unter 2. aufgeführte Melamin/Formaldehyd-Harz ist im ungehärteten Zustand ein Pulver, dessen 50%ige wäßrige Lösung eine dynamische Viskosität von etwa $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (bei 20°C), einen pH-Wert von 9 bis 10 (bei 20°C) und eine Dichte von 1,21 bis 1,23 g/ml (bei 20°C) besitzt.

Der unter 3. aufgeführte Härtingsbeschleuniger ist eine wäßrige Aminlösung, die einen pH-Wert von 6,2 bis 7,0 (bei 20°C), eine Dichte von 1,16 bis 1,17 g/ml (bei 20°C) und einen Brechungsindex von 1,392 bis 1,400 (bei 25°C) aufweist.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele und Tabellen dienen der näheren Erläuterung der Erfindung:

Bestimmung der Oxidationsstabilität

Die Bestimmung der Oxidationsstabilität wurde nach einem Feucht/Warm-Lagerungstest durchgeführt.

Hierzu wurden 5,0 g roter Phosphor in einer Kristallschale mit einem Durchmesser von 50 mm eingewogen und die Schale in einem geschlossenen Glasgefäß 168 Stunden bei 50°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Der hierbei gebildete Phosphorwasserstoff wurde entweder durch einen Luftstrom (10 l/h) aus dem Glasgefäß ausgetrieben, in einer Gaswaschflasche mit 2,5 Ma.-%iger Quecksilber(II)-chloridlösung zur Reaktion gebracht und die Menge der dabei entstandenen Salzsäure titrimetrisch bestimmt oder mit Hilfe eines DRÄGER-Röhrchens „Phosphorwasserstoff 50/a“ erfaßt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an den verschiedenen Oxosäuren des Phosphors wurde die Phosphorprobe in ein 250 ml-Becherglas übergeliefert, mit 200 ml 1%iger Salzsäure versetzt, 10 Minuten zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert. Im Filtrat erfolgte dann die Bestimmung des säurelöslichen Phosphors nach der photometrischen Molybdat-Vanadato-Phosphorsäure-Methode.

Zur Bestimmung des Ausgangswertes an säurelöslichem Phosphor wird der rote Phosphor dem gleichen Analysenverfahren ohne voraufgegangene Feucht/Warm-Lagerung unterzogen. Dieser Wert wird dann bei der Ermittlung des Gehaltes an säurelöslichem Phosphor nach der Feucht/Warm-Lagerung in Abzug gebracht.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

500 ml einer wäßrigen Phosphorsuspension mit einem Gehalt von 250 g rotem Phosphor wurden in einem 2l-Rührreaktor aus Glas mit 250 ml Wasser verdünnt und auf 60°C erwärmt. Dann wurden 2,0 g Aluminiumhydroxid in 20 ml 50%iger Natronlauge gelöst und der PHOSPHOR ROT-Suspension zugesetzt. Durch Zugabe von 5%iger Schwefelsäure wurde ein pH-Wert von 8 eingestellt; die Suspension wurde anschließend 1 Stunde bei 60°C gerührt.

Nach der Filtration wurde der Filtrerrückstand mit Wasser gewaschen und bei 100°C im Stickstoffstrom getrocknet. Bei der Analyse wurde ein Aluminiumhydroxidgehalt von 0,79% ermittelt.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 3,0 g Aluminiumhydroxid eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurde ein Aluminiumhydroxidgehalt von 1,18% ermittelt.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 5,0 g Aluminiumhydroxid eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurde ein Aluminiumhydroxidgehalt von 1,94% ermittelt.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

500 ml einer wäßrigen Phosphorsuspension mit einem Gehalt von 250 g rotem Phosphor wurden in einem 2l-Rührreaktor aus Glas mit 500 ml Wasser verdünnt und auf 60°C erwärmt. Dann wurde durch Zugabe von 5%iger Phosphorsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt, der nach Zugabe von 35 g[®] Madurit MW 815 nochmals auf 5 korrigiert wurde. Nach einer Rührzeit von 1 Stunde bei einer Temperatur von 60°C wurde die Suspension filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Wasser gewaschen und bei 100°C im Stickstoffstrom getrocknet.

Der Melamin/Formaldehyd-Harzanteil im roten Phosphor betrug 6,1%, das entspricht einer Harzausbeute von 58%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, wobei jedoch 75 g[®] Madurit MW 815 eingesetzt wurden.

Der Melamin/Formaldehyd-Harzanteil im roten Phosphor betrug 13,7%, das entspricht einer Harzausbeute von 61%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, wobei jedoch 18 g[®] Madurit MW 909 eingesetzt wurden.

Der Melamin/Formaldehyd-Harzanteil im roten Phosphor betrug 5,3%, das entspricht einer Harzausbeute von 75%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, wobei jedoch 38 g[®] Madurit MW 909 eingesetzt wurden.

Der Melamin/Formaldehyd-Harzanteil im roten Phosphor betrug 10,7%, das entspricht einer Harzausbeute von 71%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

500ml einer wäßrigen Phosphorsuspension mit einem Gehalt von 250g rotem Phosphor wurden in einem 2l-Rührreaktor aus Glas mit 250ml Wasser verdünnt und auf 60°C erwärmt. Dann wurde eine Lösung von 12,5g Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, in 100ml Wasser zugesetzt; durch Zugabe von 5%iger Natronlauge wurde ein pH-Wert von 5 eingestellt. Anschließend wurden 31g [®] Madurit MW 815 zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei einer Temperatur von 60°C wurde filtriert; der Filterrückstand wurde mit Wasser gewaschen und dann bei 100°C im Stickstoffstrom getrocknet.

Bei der Analyse wurden ein Aluminiumhydroxidgehalt von 1,16% und ein Melamin/Formaldehydharz-Gehalt von 7,2% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 77%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 8 gearbeitet, wobei jedoch 16,5g Aluminiumsulfat und 45g [®] Madurit MW 815 eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurden ein Aluminiumhydroxidgehalt von 1,53% und ein Melamin/Formaldehydharz-Gehalt von 9,8% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 72%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 8 gearbeitet, wobei jedoch 10,0g Aluminiumsulfat und 27g [®] Madurit MW 909 eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurden ein Aluminiumhydroxidgehalt von 0,94% und ein Melamin/Formaldehydharz-Gehalt von 7,7% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 72%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 8 gearbeitet, wobei jedoch 17,5g Aluminiumsulfat und 35g [®] Madurit MW 909 eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurden ein Aluminiumhydroxidgehalt von 1,63% und ein Melamin/Formaldehydharz-Gehalt von 10,2% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 74%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 7,5g Zinksulfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), in 100ml Wasser gelöst, eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurde ein Zinkhydroxidgehalt von 0,91% ermittelt.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 15g Zinksulfat eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurde ein Zinkhydroxidgehalt von 1,75% ermittelt.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 37,5g Zinksulfat eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurde ein Zinkhydroxidgehalt von 4,65% ermittelt.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 15 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 10 gearbeitet, wobei jedoch 7,5g Zinksulfat und 27g [®] Madurit MW 909 sowie 5g [®] Madurit-Härter VMH 3843 eingesetzt wurden. Das Ausfällen der Metallhydroxide und die Kondensation des Melaminharzes wurden bei einem pH-Wert der Phosphorsuspension von 7 vorgenommen.

Bei der Analyse wurden ein Zinkhydroxidgehalt von 0,96% und ein Melamin/Formaldehydharz-Gehalt von 8,7% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 81%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 16 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch 15g Zinksulfat eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurde ein Zinkhydroxidgehalt von 1,92% und ein Melamin/Formaldehydharz-Gehalt von 9,3% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 83%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 17 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch 7,5g Zinn(II)-chlorid eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurden ein Zinn(II)-hydroxidgehalt von 1,87% und ein Melamin/Formaldehydharzgehalt von 9,3% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 88%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 18 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch 11g Zinn(II)-chlorid eingesetzt wurden.

Bei der Analyse wurden ein Zinn(II)-hydroxidgehalt von 2,73% und ein Melamin/Formaldehydharzgehalt von 9,1% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 89%.

Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 19 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 9,0g Cer(III)-nitrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurde ein Cer(III)-hydroxidgehalt von 1,14% ermittelt. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 21,3g Cer(III)-nitrat eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurde ein Cer(III)-hydroxidgehalt von 2,36% ermittelt. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 21 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch 5,7g Cer(III)-nitrat und 34g[®] Madurit MW 909 eingesetzt wurden. Das Ausfällen der Metallhydroxide und die Kondensation des Melaminharzes wurden bei einem pH-Wert der Phosphorsuspension von 8 vorgenommen. Bei der Analyse wurden ein Cer(III)-hydroxidgehalt von 1,02% und ein Melamin/Formaldehyd-Harzgehalt von 10,0% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 74%. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 22 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 21 gearbeitet, wobei jedoch 11,4g Cer(III)-nitrat eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurden ein Cer(III)-hydroxidgehalt von 1,96% und ein Melamin/Formaldehyd-Harzgehalt von 9,7% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 76%. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 23 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 5,0g Mangan(II)-sulfat, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurde ein Mangan(II)-hydroxidgehalt von 1,00% ermittelt. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Beispiel 24 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 25g Mangan(II)-sulfat eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurde ein Mangan(II)-hydroxidgehalt von 4,75% ermittelt. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Beispiel 25 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch 5g Mangan(II)-sulfat und 35g[®] Madurit MW 909 eingesetzt wurden. Das Ausfällen der Metallhydroxide und die Kondensation des Melaminharzes wurden bei einem pH-Wert der Phosphorsuspension von 9 vorgenommen. Bei der Analyse wurden ein Mangan(II)-hydroxidgehalt von 0,94% und ein Melamin/Formaldehyd-Harzgehalt von 9,0% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 69%. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Beispiel 26 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 25 gearbeitet, wobei jedoch 15g Mangan(II)-sulfat eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurden ein Mangan(II)-hydroxidgehalt von 2,82% und ein Melamin/Formaldehyd-Harzgehalt von 8,9% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 71%. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Beispiel 27 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 20g einer 45%igen Natriumsilikatlösung eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurde ein Siliciumhydroxidgehalt von 1,09% (berechnet als SiO_2) ermittelt. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Beispiel 28 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch 85g einer 45%igen Natriumsilikatlösung eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurde ein Siliciumhydroxidgehalt von 4,03% (berechnet als SiO_2) ermittelt. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Beispiel 29 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch 20g einer 45%igen Natriumsilikatlösung eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurden ein Siliciumhydroxidgehalt von 1,02% (berechnet als SiO_2) und ein Melamin/Formaldehyd-Harzgehalt von 8,6% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 80%. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Beispiel 30 (erfindungsgemäß)

Es wurde analog Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch 50g einer 45%igen Natriumsilikatlösung eingesetzt wurden. Bei der Analyse wurden ein Siliciumhydroxidgehalt von 2,44% (berechnet als SiO_2) und ein Melamin/Formaldehyd-Harzgehalt von 8,2% ermittelt; dies entspricht einer Harzausbeute von 75%. Die Werte für die Oxidationsstabilität sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 1: Bestimmung der Oxidationsstabilität

Beispiel	Typ	Stabilisator Konzentration (%)	Feucht/Warm-Lagerungstest bei 50°C und 100 % relativer Luftfeuchte	
			mg PH ₃ /g · Tag	mg P/g · Tag ¹⁾
1 (Vergleich)	Al(OH) ₃	0,79	0,41	8,77
2 (Vergleich)	Al(OH) ₃	1,18	0,33	7,41
3 (Vergleich)	Al(OH) ₃	1,94	0,27	5,25
4 (Vergleich) ¹⁾	•Madurit MW 815	6,1	0,063	3,53
5 (Vergleich) ¹⁾	•Madurit MW 815	13,7	0,042	3,27
6 (Vergleich) ¹⁾	•Madurit MW 909	5,3	0,050	3,16
7 (Vergleich) ¹⁾	•Madurit MW 909	10,7	0,039	2,74
8 (Erfindung)	Al(OH) ₃	1,18	0,017	1,48
	•Madurit MW 815	7,2		
9 (Erfindung)	Al(OH) ₃	1,53	0,011	0,97
	•Madurit MW 815	9,8		
10 (Erfindung)	Al(OH) ₃	0,94	0,021	1,32
	•Madurit MW 909	7,7		
11 (Erfindung)	Al(OH) ₃	1,83	0,010	0,82
	•Madurit MW 909	10,2		

1) Die Stabilisierung erfolgte gemäß Beispiel 6 der DE-PS 2655739

2) Bestimmt wurde die Zunahme an säurelöslichem Phosphor

Tabelle 2: Bestimmung der Oxidationsstabilität

Beispiel	Typ	Stabilisator Konzentration (%)	Feucht/Warm-Lagerungstest bei 50°C und 100 % relativer Luftfeuchte	
			mg PH ₃ /g · Tag	mg P/g · Tag ¹⁾
12 (Vergleich)	Zn(OH) ₂	0,91	0,37	3,84
13 (Vergleich)	Zn(OH) ₂	1,75	0,32	7,20
14 (Vergleich)	Zn(OH) ₂	4,85	0,21	3,34
6 (Vergleich)	•Madurit MW 909	5,3	0,050	3,16
7 (Vergleich)	•Madurit MW 909	10,7	0,039	2,74
15 (Erfindung)	Zn(OH) ₂	0,96	0,005	0,37
	•Madurit MW 909	8,7		
16 (Erfindung)	Zn(OH) ₂	1,92	0,001	0,11
	•Madurit MW 909	9,3		

1) Bestimmt wurde die Zunahme an säurelöslichem Phosphor

Tabelle 3: Bestimmung der Oxidationsstabilität

Beispiel	Typ	Stabilisator Konzentration (%)	Feucht/Warm-Lagerung bei 50°C und 100 % relativer Luftfeuchte	
			mg PH ₃ /g · Tag	mg P/g · Tag ¹⁾
6 (Vergleich)	•Madurit MW 909	5,3	0,050	3,16
7 (Vergleich)	•Madurit MW 909	10,7	0,039	2,74
17 (Erfindung)	Sn(OH) ₂	1,87	0,013	0,30
	•Madurit MW 909	9,3		
18 (Erfindung)	Sn(OH) ₂	2,37	0,015	0,10
	•Madurit MW 909	9,1		

1) Bestimmt wurde die Zunahme an säurelöslichem Phosphor

Tabelle 4: Bestimmung der Oxidationsstabilität

Beispiel	Typ	Stabilisator Konzentration (%)	Feucht/Warm-Lagerung bei 50°C und 100 % relativer Luftfeuchte	
			mg PH ₃ /g · Tag	mg P/g · Tag ¹⁾
19 (Vergleich)	Ce(OH) ₃	1,14	0,29	1,21
20 (Vergleich)	Ce(OH) ₃	2,36	0,16	1,18
6 (Vergleich)	•Madurit MW 909	5,3	0,050	3,16
7 (Vergleich)	•Madurit MW 909	10,7	0,039	2,74
21 (Erfindung)	Ce(OH) ₃	1,02	0,008	0,62
	•Madurit MW 909	10,0		
22 (Erfindung)	Ce(OH) ₃	1,96	0,003	0,33
	•Madurit MW 909	9,7		

1) Bestimmt wurde die Zunahme an säurelöslichem Phosphor

Tabelle 5: Bestimmung der Oxidationsstabilität

Beispiel	Typ	Stabilisator Konzentration (%)	Feucht/Warm-Lagerung bei 50°C und 100 % relativer Luftfeuchte	
			mg PH ₃ /g · Tag	mg P/g · Tag ¹⁾
23 (Vergleich)	Mn(OH) ₂	1,00	0,86	11,5
24 (Vergleich)	Mn(OH) ₂	4,75	0,13	3,09
6 (Vergleich)	•Madurit MW 909	5,3	0,050	3,16
7 (Vergleich)	•Madurit MW 909	10,7	0,039	2,74
25 (Erfindung)	Mn(OH) ₂	0,94	0,005	0,23
	•Madurit MW 909	9,0		
26 (Erfindung)	Mn(OH) ₂	2,82	0,007	0,35
	•Madurit MW 909	8,9		

1) Bestimmt wurde die Zunahme an säurelöslichem Phosphor

Tabelle 6: Bestimmung der Oxidationsstabilität

Beispiel	Typ	Stabilisator Konzentration (%)	Feucht/Warm-Lagerung bei 50°C und 100 % relativer Luftfeuchte	
			mg PH ₃ /g · Tag	mg P/g · Tag ¹⁾
27 (Vergleich)	SiO ₂ · H ₂ O	1,09	0,81	10,9
28 (Vergleich)	SiO ₂ · H ₂ O	4,03	0,78	9,76
6 (Vergleich)	•Madurit MW 909	5,3	0,050	3,16
7 (Vergleich)	•Madurit MW 909	10,7	0,039	2,74
29 (Erfindung)	SiO ₂ · H ₂ O	1,02	0,012	0,31
	•Madurit MW 909	8,6		
30 (Erfindung)	SiO ₂ · H ₂ O	2,44	0,009	0,31
	•Madurit MW 909	8,2		

1) Bestimmt wurde die Zunahme an säurelöslichem Phosphor