DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **239 801 A5**

4(51) **C 08 K 9/10**
C 08 K 3/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 K / 281 780 2	(22)	16.10.85	(44)	08.10.86
(31)	P3438094.9	(32)	18.10.84	(33)	DE
	P3526006.8		20.07.85		

(71) siehe (73)
(72) Staendeke, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Michels, Eduard, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73) Hoechst AG, 6230 Frankfurt (Main) 80, DE

(54) Flammschutzmittel auf der Basis von Ammoniumpolyphosphat

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Flammschutzmittel auf der Basis von freifließemdem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$$

in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, wobei das Mittel aus a) etwa 75 bis 99,5 Ma.-% Ammoniumpolyphosphat und b) etwa 0,5 bis 25 Ma.-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat mit einem Carbodiimidisierungskatalysator, wobei des Polycarbodiimid die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, besteht, und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Das Ergebnis dieser Erfindung ist ein hydrolysestabiles, mikroverkapseltes Flammschutzmittel.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Flammschutzmittel auf der Basis von freifließendem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$$

in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, **gekennzeichnet dadurch**, daß es aus
a) etwa 75 bis 99,5 Ma.-% Ammoniumpolyphosphat und
b) etwa 0,5 bis 25 Ma.-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat mit einem Carbodiimidisierungskatalysator, wobei das Polycarbodiimid die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt,
besteht.
2. Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis 0,1 mm besitzt.
3. Mittel nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 450 bis 800 ist.
4. Mittel nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Anteil des Polycarbodiimids 2 bis etwa 15 Ma.-% beträgt.
5. Mittel nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Polycarbodiimid ein Reaktionsprodukt ist, welches durch eine katalysierte Polykondensation aus Polyisocyanat entsteht.
6. Verfahren zur Herstellung eines Flammschutzmittels nach einem der vorhergehenden Punkte, **gekennzeichnet dadurch,** daß man eine Suspension, welche aus einem Verdünnungsmittel und aus freifließendem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$$

in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, sowie aus einem Polyisocyanat und aus einem Carbodiimidisierungskatalysator besteht, während 0,5 bis 5 Stunden unter Rühren auf Temperaturen zwischen 30 bis 200 °C hält und anschließend abkühlt, filtriert und das nunmehr mit einem Polycarbodiimid mikroverkapselte Ammoniumpolyphosphat trocknet.
7. Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch,** daß man die Suspension aus Verdünnungsmittel und Ammoniumpolyphosphat vorlegt und dieser Suspension Lösungen des Polyisocyanates und anschließend des Carbodiimidierungskatalysators in dem Verdünnungsmittel langsam zugibt.
8. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 7, **gekennzeichnet dadurch,** daß in der allgemeinen Formel des Ammoniumpolyphosphates n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 450 bis 800 ist.
9. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 8, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Verdünnungsmittel Lösungsmittel auf Basis aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe sowie aliphatischer, aromatischer und gemischtaliphatischer/aromatischer Ketone, vorzugsweise Aceton, eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 9, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Polyisocyanat handelsübliche aromatische oder aliphatische Di- und Polyisocyanate, vorzugsweise technisches 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 10, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Carbodiimidisierungskatalysator phosphororganische, insbesondere cyclische phosphororganische Verbindungen, vorzugsweise 1-Methyl-1-oxo-phospholen, eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 11, **gekennzeichnet dadurch,** daß in der Suspension ein Verhältnis von Ammoniumpolyphosphat:Verdünnungsmittel:Polyisocyanat:Carbodiimidierungskatalysator wie 1:1,5–2,5:0,05–0,25:0,00025–0,0125, vorzugsweise wie 1:2:0,1:0,002, eingehalten wird.
13. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 12, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Reaktionszeit 1 bis 2 Stunden bei Temperaturen zwischen 50 °C bis 100 °C beträgt.
14. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 13, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Trocknung bei Temperaturen zwischen 80 °C bis 150 °C in Inertgasatmosphäre, vorzugsweise im Stickstoffstrom, erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 14, **gekennzeichnet dadurch,** daß die erreichte mittlere Teilchengröße des mikroverkapselten Ammoniumpolyphosphates als Flammschutzmittel zwischen 0,01 bis 0,1 mm, vorzugsweise zwischen 0,03 bis 0,06 mm, beträgt.
16. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 15, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Anteil des Polycarbodiimids im Flammschutzmittel 2 bis etwa 15 Ma.-% beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein hydrolysestabiles, mikroverkapseltes Flammschutzmittel auf der Basis von freifließendem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist generell bekannt, Ammoniumpolyphosphate als Flammschutzmittel für Kunststoffe zu verwenden. Beispielsweise beschreibt die DE-AS 1 283 532 ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanen aus hochmolekularen Polyhydroxylverbindungen, Polyisocyanaten und Katalysatoren, wobei ein Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$$

in der n eine ganze Zahl mit einem über 10 liegenden Durchschnittswert ist, m eine ganze Zahl bis maximal n + 2 bedeutet und m/n zwischen 0,7 und 1,1 liegt, als Flammschutzmittelzusatz vorgeschlagen wird.

Obgleich Ammoniumpolyphosphate der vorgenannten allgemeinen Formel beim Einsatz in Polyurethanen letzteren einen guten Flammschutz verleihen, sind sie mit dem Nachteil behaftet, daß sie nicht ausreichend wasserunlöslich sind und deshalb im Laufe der Zeit durch Witterungseinflüsse aus dem Kunststoff ausgewaschen werden. Wie aus Spalte 3 der DE-AS 1283532 ersichtlich, besitzen die dort als praktisch wasserunlöslich bezeichneten Ammoniumpolyphosphate dennoch eine beachtliche Löslichkeit in Wasser, indem beim Aufschlämmen von 10g des Ammoniumpolyphosphats in 100ml Wasser bei 25°C bis zu 5g des Ammoniumpolyphosphates gelöst werden, d.h. daß die löslichen Anteile des Ammoniumpolyphosphates bis zu 50% der eingesetzten Menge betragen.
In den deutschen Offenlegungsschriften DE-OS 2949537 und DE-OS 3005252 werden Verfahren zur Herstellung von hydrolysestabilen, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten durch Umhüllung mit Melamin/Formaldehyd-Harzen bzw. Phenol/Formaldehyd-Harzen beschrieben. In beiden Fällen wird durch diese Maßnahme die Wasserlöslichkeit im Vergleich zu unbeschichtetem Ammoniumpolyphosphat deutlich verringert.
Nachteilig bei der Verwendung als Flammschutzmittel ist jedoch, daß das Beschichtungsmaterial geringe Mengen an Formaldehyd freisetzt.
Schließlich wird in der DE-OS 3217816 die Herstellung von hydrolysestabilen, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten durch Umhüllung mit gehärteten Epoxidharzen beschrieben. Allerdings ist der angestrebte Effekt der Verringerung der wasserlöslichen Anteile weniger ausgeprägt als bei den Melamin/Formaldehyd-Harzen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von verbesserten, insbesondere hydrolysestabilen Flammschutzmitteln auf der Basis von Ammoniumpolyphosphat.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mittel und Wege zur Verminderung der Löslichkeit von Ammoniumpolyphosphaten in Wasser zu finden, so daß die Gefahr des Auswaschens des Ammoniumpolyphosphates beim Einsatz als Flammschutzmittel in Kunststoffen sowie in Holz- oder Papierwerkstoffen durch Witterungseinflüsse möglichst weitgehend vermieden wird. Ferner soll sichergestellt sein, daß das Beschichtungsmaterial keine Schadstoffe freisetzt.
Es hat sich nunmehr gezeigt und war nicht vorhersehbar, daß der erfindungsgemäße Ersatz von Melamin- bzw. Phenolharzen durch Polycarbodiimide mit Vorteilen verbunden ist.
Somit betrifft die Erfindung ein Flammschutzmittel auf der Basis von freifließendem, pulverförmigem Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$$

in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu etwa 1 beträgt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus
a) etwa 75 bis 99,5 Ma.-% Ammoniumpolyphosphat und
b) etwa 0,5 bis 25 Ma.-% eines Reaktionsproduktes aus einem Polyisocyanat und einem Carbodiimidisierungskatalysator, wobei das Polycarbodiimid die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt,
besteht. Das Ergebnis dieser Erfindung ist ein hydrolysestabiles, mikroverkapseltes Flammschutzmittel.
Das Mittel der Erfindung besitzt im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis 0,1 mm und der Kondensationsgrad n des Ammoniumpolyphosphates ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 450 bis 800, bestimmt nach dem Endgruppen-Titrations-Verfahren von „van Wazer, Griffiter und Mc Cullough", Anal. Chem. 26, Seite 1755 (1954).
Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels beträgt der Anteil des Polycarbodiimids 2 bis etwa 15 Ma.-%.
Das Polycarbodiimid ist ein Reaktionsprodukt, welches durch eine katalysierte Polykondensation aus Polyisocyanat entsteht. Der Begriff „Polyisocyanat" umfaßt alle handelsüblichen aromatischen und aliphatischen Di- und Polyisocyanate, wie sie z.B. für die Herstellung von Polyurethan-, Polyisocyanurat- oder Polycarbodiimidschäumen Verwendung finden.
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieses hydrolysestabilen, mikroverkapselten Flammschutzmittels ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension, welche aus einem Verdünnungsmittel und aus freifließendem, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel

$$H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$$

in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, sowie aus einem Polyisocyanat und aus einem Carbodiimidisierungskatalysator besteht, während 0,5 bis 5 Stunden unter Rühren auf Temperaturen zwischen 30°C bis 200°C hält und anschließend abkühlt, filtriert und das nunmehr mit einem Polycarbodiimid mikroverkapselte Ammoniumpolyphosphat trocknet.
Im einzelnen besteht das Verfahren wahlweise darin, daß
a) man die Suspension aus Verdünnungsmittel und Ammoniumpolyphosphat vorlegt und dieser Suspension Lösungen des Polyisocyanates und anschließend des Carbodiimidisierungskatalysators in dem Verdünnungsmittel langsam zugibt;
b) in der allgemeinen Formel des Ammoniumpolyphosphates n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 450 bis 800 ist;
c) als Verdünnungsmittel Lösemittel auf Basis aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe sowie aliphatischer, aromatischer und gemischtaliphatischer/aromatischer Ketone, vorzugsweise Aceton, eingesetzt werden;
d) als Polyisocyanat handelsübliche aromatische oder aliphatische Di- und Polyisocyanate, vorzugsweise technisches 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), eingesetzt werden;
e) als Carbodiimidisierungskatalysator phosphororganische insbesondere cyclische phosphororganische Verbindungen, vorzugsweise 1-Methyl-1-oxo-phospholen, eingesetzt werden;

f) in der Suspension ein Verhältnis von Ammoniumpolyphosphat:Verdünnungsmittel:Polyisocyanat: Carbodiimidisierungskatalysator wie 1:1,5–2,5:0,05–0,25:0,00025–0,0125, vorzugsweise wie 1:2:0,1:0,002, eingehalten wird;
g) die Reaktionszeit 1 bis 2 Stunden bei Temperaturen zwischen 50°C bis 100°C beträgt;
h) die Trocknung bei Temperaturen zwischen 80°C bis 150°C in Inertgasatmosphäre, vorzugsweise im Stickstoffstrom, erfolgt;
i) die erreichte mittlere Teilchengröße des mikroverkapselten Ammoniumpolyphosphates als Flammschutzmittel zwischen 0,01 und 0,1 mm, vorzugsweise zwischen 0,03 und 0,06 mm, beträgt; und
k) der Anteil des Polycarbodiimids im Flammschutzmittel 2 bis etwa 15 Ma.-% beträgt.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung des vorbeschriebenen Mittels zur flammwidrigen Einstellung von Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen, wobei der Gehalt des Mittels im Polyurethanschaum etwa 5 bis 25 Ma.-% bezogen auf die Menge der Polykomponente des Polyurethans, beträgt.

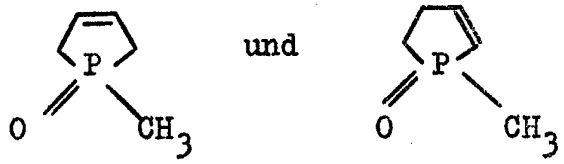
Das Aufbringen der Polycarbodiimide auf die Ammoniumpolyphosphat-Teilchen kann in Lösungsmitteln auf Basis aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe oder in aliphatischen, aromatischen oder gemischtaliphatischen/aromatischen Ketonen unter Rühren der Ammoniumpolyphosphat/Polyisocyanat-Suspension erfolgen, wobei die katalysierte Polykondensationsreaktion unter Erwärmen durchgeführt wird.

Durch die erfindungsgemäße Umhüllung der Ammoniumpolyphosphat-Teilchen mit einem Polycarbodiimid wird die Löslichkeit des Ammoniumpolyphosphates in Wasser erheblich herabgesetzt, was sich günstig auswirkt, z. B. beim Einsatz eines derartig vorbehandelten Ammoniumpolyphosphates als Flammschutzmittel in Polyurethanschäumen. Die Polycarbodiimide zeichnen sich als Beschichtungsmaterial für Ammoniumpolyphosphat gegenüber den bekannten Umhüllungsharzen Phenol/Formaldehyd-Harz und Epoxidharz durch eine höhere Verringerung der Wasserlöslichkeit und gegenüber den Melamin/Formaldehyd-Harzen und den Phenol/Formaldehyd-Harzen dadurch aus, daß sie keinen Formaldehyd freisetzen können. Ferner weist die Polycarbodiimidbeschichtung gegenüber der Melamin/Formaldehyd-Harzbeschichtung den Vorteil der höheren Thermostabilität auf, was sich besonders positiv bei der Einarbeitung in Thermoplaste mit hohen Verarbeitungstemperaturen auswirkt.

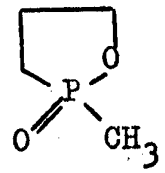
Ausführungsbeispiel

Die erfindungsgemäßen Mittel, deren Herstellung und Vorteile werden in den nachfolgenden Beispielen erläutert. Zur Durchführung der in den Beispielen dargelegten Versuche wurden im Handel erhältliche Ammoniumpolyphosphate sowie verschiedene, ebenfalls handelsübliche Polyisocyanate und Carbodiimidisierungskatalysatoren eingesetzt. Im einzelnen handelt es sich hierbei um folgende Produkte:

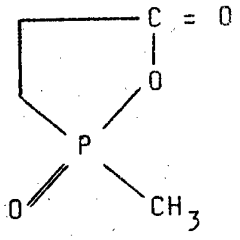
1. ®Exolit 422
   Es handelt sich um ein feinkörniges, in Wasser schwer lösliches Ammoniumpolyphosphat, wobei der Kondensationsgrad $n \sim 700$ ist.
2. ®Caradate 30
   Es handelt sich um ein Gemisch verschiedener aromatischer Di- und Triisocyanate mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat als Hauptkomponente. Das Produkt ist eine Flüssigkeit von tiefbrauner bis schwarzer Farbe. Der Isocyanatgehalt liegt bei 30,2% NCO. Die Dichte (bei 23°C) beträgt 1,22 bis 1,24 g/ml, die Viskosität (bei 25°C) 160–240 mPa · s.
3. 1-Methyl-1-oxo-phospholen
   Es handelt sich um ein Isomerengemisch der Verbindungen



   mit einer Reinheit von mind. 98%. Das Produkt ist eine gelb-bräunliche Flüssigkeit; die Dichte (bei 20°C) beträgt 1,12 g/ml; die Siedetemperatur liegt bei 150°C bis 155°C/33 mbar.
4. 2-Methyl-2-oxo-1,2-oxaphospholan
   Es handelt sich um die Verbindung



   mit einer Reinheit von ca. 95%. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,19 g/ml. Die Siedetemperatur liegt bei 89°C/1,5 mbar.
5. 2-Methyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phospholan
   Es handelt sich um die Verbindung



mit einer Reinheit von 95–98%. Das Produkt stellt farblose Kristalle dar mit einem Schmelzpunkt von 102°C–104°C.

Beispiel 1
In einer Rührapparatur aus Glas wurden in 1000 ml Xylol 250 g ®Exolit 422 suspendiert; dann wurde eine Lösung von 15 g ®Caradate 30 in 100 ml Xylol eingetropft. Anschließend wurde die Suspension zum schwachen Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von 0,06 g eines Carbodiimidisierungskatalysators [z. B. Isomerengemisch von 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Firma Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main) in 50 ml Xylol versetzt. Nach einer Nachrührzeit von 2 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wurde bei 130°C im Stickstoffstrom getrocknet. Es wurden 258 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 3,9 Ma.-% erhalten.
Zur Bestimmung der wasserlöslichen Anteile wurden 10 g des hergestellten Produktes in 100 ml Wasser suspendiert und die Suspension 20 min bei 25°C gerührt. Anschließend wurde der im Wasser ungelöste Anteil des Produktes innerhalb von 40 Minuten durch Zentrifugieren sedimentiert. Von der überstehenden klaren Lösung wurden 5,0 ml in eine zuvor gewogene Aluminiumschale pipettiert und bei 120°C im Trockenschrank eingedampft. Aus der Menge des Verdampfungsrückstandes wurde der wasserlöslichen Anteil berechnet. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 2
Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 30 g ®Caradate 30 in 100 ml Xylol sowie eine Lösung von 0,12 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 50 ml Xylol eingesetzt wurden. Es wurden 270 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycabodiimidanteil von 8,8 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3
Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 45 g ®Caradate 30 in 100 ml Xylol sowie eine Lösung von 0,18 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 50 ml Xylol eingesetzt wurden.
Es wurden 275 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 12,1 Ma.-% erhalten. Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4
Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 60 g ®Caradate 30 in 100 ml Xylol sowie eine Lösung von 0,24 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 50 ml Xylol eingesetzt wurden.
Es wurden 288 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 15,2 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlösliche Anteile sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 5
In einer Rührapparatur aus Glas wurden 250 g ®Exolit 422 in 400 ml Aceton suspendiert; dann wurden eine Lösung von 30 g ®Caradate 30 in 100 ml Aceton und eine Lösung von 0,03 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 50 ml Aceton zugegeben. Anschließend wurde die Suspension zum schwachen Sieden erhitzt. Nach einer Nachrührzeit von 1 Stunde wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wurde bei 100°C im Stickstoffstrom getrocknet. Es wurden 255 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 5,6 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 6
Es wurde analog Beispiel 5 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 0,15 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 50 ml Aceton eingesetzt wurde. Es wurden 260 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 6,9 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 7
Es wurde analog Beispiel 5 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 0,30 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 50 ml Aceton eingesetzt wurde. Es wurden 263 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 7,8 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 8
Es wurde analog Beispiel 5 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 0,60 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 50 ml Aceton eingesetzt wurde. Es wurden 272 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,4 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 9
Es wurde analog Beispiel 7 verfahren, wobei jedoch die Reaktionszeit auf 2 Stunden verlängert wurde. Es wurden 275 g

beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,1 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 10
Es wurde analog Beispiel 7 verfahren, wobei jedoch die Reaktionszeit auf 3 Stunden verlängert wurde. Es wurden 276 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,3 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 11
In einem beheizbaren emaillierten Druckreaktor (Inhalt: 16 l) mit Rührvorrichtung wurden 2500 g ®Exolit 422 in 4000 ml Aceton suspendiert; dann wurden eine Lösung von 300 g ®Caradate 30 in 1000 ml Aceton und eine Lösung von 3,0 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) in 500 ml Aceton zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht. Dabei stellte sich ein Druck von 2,7 bar ein. Nach einer Nachrührzeit von 1 Stunde wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wurde bei 100 °C im Stickstoffstrom getrocknet. Es wurden 2850 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,5 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 12
Es wurde analog Beispiel 11 verfahren, wobei jedoch die Reaktionszeit auf 2 Stunden verlängert wurde. Es wurden 2800 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,3 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 13
Es wurde analog Beispiel 11 verfahren, wobei jedoch die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht wurde. Dabei stellte sich ein Druck von 3,8 bar ein. Es wurden 2820 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,0 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 14
Es wurde analog Beispiel 5 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 1,20 g 2-Methyl-2-oxo-1,2-oxaphospholan in 50 ml Aceton eingesetzt wurde. Die Reaktionszeit wurde auf 4 Stunden verlängert. Es wurden 265 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,2 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 15
Es wurde analog Beispiel 5 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 2,40 g 2-Methyl-2-oxo-1,2-oxaphospholan in 50 ml Aceton eingesetzt wurde. Die Reaktionszeit wurde auf 4 Stunden verlängert. Es wurden 270 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,3 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 16
Es wurde analog Beispiel 5 verfahren, wobei jedoch eine Lösung von 1,20 g 2-Methyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phospholan in 50 ml Aceton eingesetzt wurde. Die Reaktionszeit wurde auf 4 Stunden verlängert. Es wurden 250 g beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,3 Ma.-% erhalten.
Die ermittelten Werte für die wasserlöslichen Anteile sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 17
In einem beheizbaren emaillierten Rührreaktor (Inhalt: 300 l) wurden 60 kg ®Exolit 422 in 100 l Aceton suspendiert; dann wurden eine Lösung von 7,2 kg ®Caradate 30 in 18 l Aceton und eine Lösung von 144 g 1-Methyl-1-oxo-phospholen (Isomerengemisch) (2 % bezogen auf ®Caradate 30) in 2 l Aceton zugegeben. Anschließend wurde die Suspension zum Sieden erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert; der erhaltene Filterkuchen wurde bei 100 °C im Stickstoffstrom getrocknet. Es wurden 64,5 kg beschichtetes Ammoniumpolyphosphat mit einem Polycarbodiimidanteil von 8,8 Ma.-% erhalten. Die wasserlöslichen Anteile betrugen 0,1 % bei 25 °C und 0,6 % bei 60 °C. Im Vergleich zum unbeschichteten ®Exolit 422 bedeutet dies eine Verringerung der wasserlöslichen Anteile um jeweils 99 %.
In Tabelle 5 sind die Werte der thermogravimetrischen Analyse angegeben.

TABELLE 1

Produkt	Gehalt an Polycarbodiimid (%)	Wasserlösliche Anteile (%) bei 25 °C	Veränderung (%)	bei 60 °C	Veränderung (%)
Beispiel 1	3,9	1,0	–88	11,3	–82
Beispiel 2	8,8	0,8	–90	2,9	–95
Beispiel 3	12,1	0,8	–90	3,6	–94
Beispiel 4	15,2	2,0	–76	13,6	–78
®Exolit 422[1)]		8,2		62	

TABELLE 2

Produkt	(Katalysator-konzentration 1) (%)	Gehalt an Poly-carbodiimid (%)	Wasserlösliche Anteile (%) bei 25 °C	Veränderung (%)	bei 60 °C	Veränderung (%)
Beispiel 5	0,1	5,6	1,8	–78	26	–58
Beispiel 6	0,5	6,9	1,0	–88	19	–69
Beispiel 7	1,0	7,8	0,8	–90	5,9	–91
Beispiel 8	2,0	8,4	0,4	–95	1,7	–97
®Exolit 422[2)]	—	—	8,2	—	62	—

1) Diese Angaben beziehen sich auf das Verhältnis von Carbodiimidisierungskatalysator zur Menge an Polyisocyanat.
2) Zum Vergleich wurden die Werte für die unbeschichtete Handelsware (®Exolit 422, Höchst. Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main) aufgeführt.

TABELLE 3

Produkt	Gehalt an Poly-carbodiimid (%)	Reaktionszeit (Std.)	Reaktions-temperatur (°C)	Wasserlösliche Anteile (%) bei 25 °C	bei 60 °C
Beispiel 7	7,8	1	56	0,80	5,9
Beispiel 9	8,1	2	56	0,35	1,3
Beispiel 10	8,3	3	56	0,20	1,1
Beispiel 11	8,5	1	80	0,17	1,0
Beispiel 12	8,3	2	80	0,12	0,9
Beispiel 13	8,0	1	100	0,76	3,1

TABELLE 4

Produkt	Katalysator	Katalysator-konzentration 1) (%)	Reaktions-zeit (Std.)	Gehalt an Poly-carbodiimid (%)	Wasserlösliche Anteile (%) bei 25 °C	bei 60 °C
Beispiel 9	1-Methyl-1-oxo-phospholen	1	2	8,1	0,35	1,3
Beispiel 14	2-Methyl-2-oxo-1,2-oxaphospholan	4	4	8,2	0,7	8,1
Beispiel 15	2-Methyl-2-oxo-1,2-oxaphospholan	8	4	8,3	0,8	5,9
Beispiel 16	2-Methyl-2,5-dioxo-1-oxa-2-phospholan	4	4	8,3	1,2	18,3

1) Diese Angaben beziehen sich auf das Verhältnis von Carbodiimidisierungskatalysator zur Menge an Polyisocyanat

TABELLE 5

Produkt	Beschichtung	Gewichtsverlust (%) bei einer Temperatur von 300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
Beispiel 17 (erfindungsgemäß)	8,8 % Polycar-bodiimid	0	3,1	5,5	8,6	12,5	18,8
®Exolit 456[1)]	9,4 % Melamin-Formal-dehyd-Harz	1,1	8,9	17,0	18,4	20,6	24,9

1) ®Exolit 456, Höchst. Aktiengesellschaft, Frankfurt (Main)
Es handelt sich um ein mit Melamin-Formaldehyd-Harz beschichtetes ®Exolit 422.

Die Werte aus Tabellen 1–4 lassen erkennen, daß mit Hilfe der erfindungsgemäßen Modifizierungsmittel der Gehalt an wasserlöslichen Anteilen erheblich gesenkt werden kann (bei 25 °C um bis zu 99 %, bei 60 °C ebenfalls um bis zu 99 %).
Die Werte aus Tabelle 5 zeigen, daß die Beschichtung mit Polycarbodiimid zu einem modifizierten Ammoniumpolyphosphat mit deutlich höherer Thermostabilität führt.