



⑪

626 107

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯) Gesuchsnummer: 5538/77

⑬) Inhaber:  
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80  
(DE)

⑭) Anmeldungsdatum: 03.05.1977

⑮) Erfinder:  
Dr. Horst Staendeke, Erfstadt (DE)  
Dr. Franz-Josef Dany, Erfstadt (DE)  
Dr. Joachim Kandler, Erfstadt (DE)

⑯) Patent erteilt: 30.10.1981

⑰) Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑲) Flammwidrige Formmassen aus thermoplastischen Kunststoffen.

⑳) In flammwidrigen Formmassen, die aus thermoplastischen Kunststoffen mit darin verteiltem feinteiligen roten Phosphor (Teilchengröße höchstens 0,1 mm) in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% bestehen, wird die Stabilisierung des Phosphors gegen PH<sub>3</sub>-Bildung beim Formen der Massen durch Überziehen der einzelnen P-Teilchen mit 2 bis 30% Aluminiumhydroxid, bezogen auf das Gewicht des Phosphors, erreicht. Das Überziehen kann durch Fällen von Aluminiumhydroxid aus wässrigen Lösungen von Aluminiumsalzen geschehen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Flammwidrige Formmassen aus thermoplastischen Kunststoffen enthaltend in homogener Verteilung 1 bis 10 Gew.-% roten Phosphors mit einer Teilchengrösse von höchstens 100  $\mu$ , dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der einzelnen Phosphorteilchen mit einer Schutzschicht aus Aluminiumhydroxid in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge an rotem Phosphor, bedeckt ist.

2. Formmassen nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Aluminiumhydroxids auf der Oberfläche der Phosphorteilchen 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an rotem Phosphor, beträgt.

3. Formmassen nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Kunststoff Polyurethan, Polyamid, Polyformaldehyd, Polyäthylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, ein Epoxyharz, ein Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat, Polyvinylchlorid oder ein Polyolefin ist.

4. Verfahren zur Herstellung der Formmassen nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Aluminiumhydroxid aus einer wässerigen Lösung eines Aluminiumsalzes, in der der teilchenförmige rote Phosphor suspendiert ist, auf den Phosphorteilchen ausfällt und den so behandelten roten Phosphor mit dem thermoplastischen Kunststoff homogen vermischt.

Die Erfindung betrifft flammwidrige Formmassen aus thermoplastischen Kunststoffen, welche als Flammenschutzmittel einen besonders präparierten, pulverförmigen roten Phosphor mit einer Teilchengrösse von höchstens 100  $\mu$  enthalten.

Es ist bekannt, thermoplastische Kunststoffe durch Zusatz einer bestimmten Menge von pulverförmigem rotem Phosphor flammfest zu machen. So beschreibt die DT-AS 1 769 712 ein Verfahren zur Herstellung von selbstverlöschenden thermoplastischen Formmassen auf der Basis eines Mischpolymerisates aus Acrylnitril-Butadien-Styrol, wobei der wässrige Mischpolymerisat-Latex aus Styrol und Acrylnitril mit pulverförmigem rotem Phosphor versetzt, das erhaltene Gemisch mit einem wässrigen Ppropfpolymerisat-Latex aus Butadien/Acrylnitril/Styrol unter Röhren vermischt und dann in bekannter Weise das Ppropfpolymerisat ausgefällt und abgetrennt wird.

Nachteilig ist bei vorbeschriebenen Verfahren die Neigung des roten Phosphors, in feuchter Atmosphäre giftigen Phosphorwasserstoff infolge des Ablaufes einer Disproportionierungsreaktion zu entwickeln, wodurch der mit der Durchführung des Verfahrens befasste Personenkreis gesundheitlich gefährdet wird.

Vorbeschriebener Nachteil soll bei der Herstellung von flammwidrigen Kunststoffen gemäss der DT-OS 2 408 488 unter Verwendung von rotem Phosphor als Flammenschutzmittel dadurch vermieden werden, dass man dem Gemisch aus dem Kunststoffpulver und dem roten Phosphor vor dem Extrudieren Zusätze wie Melamin, Polyacrylnitril, Amidosulfonsäure, Ammoniumhydrogensulfat und dergleichen beimischt.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass thermoplastische Kunststoffe im Gemisch mit pulverförmigem rotem Phosphor, dessen Teilchen oberflächlich mit einer Aluminiumhydroxidschicht belegt waren, beim Verarbeiten im Extruder sowie bei der Lagerung in feuchter Atmosphäre nur noch in unerheblichem Masse zur Phosphorwasserstoffsbildung neigen, d.h. dass der rote Phosphor durch das Aluminiumhydroxid eine in dem Ausmass nicht zu erwartende Stabilisierung erfährt.

Gegenstand der Erfindung sind somit flammwidrige Formmassen aus thermoplastischen Kunststoffen, enthaltend in homogener Verteilung 1 bis 10 Gew.-% roten Phosphors mit

einer Teilchengrösse von höchstens 100  $\mu$ , welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Oberfläche der einzelnen Phosphorteilchen mit einer Schutzschicht von Aluminiumhydroxid in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge an rotem Phosphor, bedeckt ist.

Vorzugsweise beträgt der Anteil des Aluminiumhydroxids auf der Oberfläche der Phosphorteilchen 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an rotem Phosphor.

Unter thermoplastischen Kunststoffen sind im Sinne der 10 Erfindung Kunststoffe wie Polyurethan, Polyamid, Polyformaldehyd, Polyäthylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, ein Epoxyharz, ein Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat, Polyvinylchlorid oder ein Polyolefin zu verstehen.

Das Aufbringen der Aluminiumhydroxid-Schutzschicht auf 15 die Phosphorteilchen erfolgt vorzugsweise durch Fällen des Aluminiumhydroxides aus einer wässerigen Lösung eines Aluminiumsalzes, in welcher der pulverförmige rote Phosphor suspendiert ist. Der auf diese Weise behandelte rote Phosphor kann nach Trocknung beispielsweise durch Extrudieren eines 20 Gemisches aus dem Kunststoffpulver und dem Phosphor in den Kunststoff inkorporiert werden.

Wie aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich, bewirkt 25 der Einsatz von rotem Phosphor, auf dessen Oberfläche Aluminiumhydroxid aufgefällt ist, in thermoplastischen Kunststoffen eine beträchtliche Verringerung der Phosphorwasserstoffentwicklung, wenn die phosphorhaltigen Kunststoffe feuchter Atmosphäre ausgesetzt werden. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass das Aluminiumhydroxid die Oberfläche der Phosphorteilchen vollkommen umhüllt. Vorgenannter 30 Effekt bleibt aus, wenn man ein durch lediglich mechanisches Mischen von pulverförmigem rotem Phosphor und kristallinem Aluminiumhydroxid hergestelltes Gemisch in den thermoplastischen Kunststoff einbringt.

Der Gegenstand der Erfindung soll durch die nachfolgenden 35 Beispiele näher erläutert werden, ohne jedoch auf letztere beschränkt zu sein.

## Beispiel 1 (Erfindung)

Herstellung von drei mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  behandelten Phosphorproben A, B und C:

40 A) 100 g feinpulriger roter Phosphor mit einer Teilchengrösse von 10 bis 100  $\mu$  wurden in etwa 400 ml Wasser suspendiert, mit 200 ml 20%iger Natriumhydroxid-Lösung versetzt und dann unter Röhren und Durchleiten von 1 l/h 45 Stickstoff etwa 2 Std. auf 100°C erhitzt. Dann wurde der Phosphor filtriert, mit Wasser alkalifrei gewaschen.

Der feuchte Phosphor-Filterkuchen wurde anschliessend in einer Rührapparatur in 500 ml Wasser suspendiert, mit 33 g 50 Aluminiumsulfat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , versetzt und auf 60°C erwärmt. Durch Zugabe 5%iger Natriumhydroxidlösung wurde ein pH-Wert von 7 eingestellt. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 Stunde wurde der Phosphor filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Stickstoffstrom getrocknet.

B) Analog der Herstellungsweise der Probe A) wurde die 55 Probe B) hergestellt, wobei jedoch 65,5 g Aluminiumsulfat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurden.

C) Analog der Herstellungsweise der Probe A) wurde die Probe C) hergestellt, wobei jedoch 196,5 g Aluminiumsulfat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurden.

60 Herstellung von mit den Proben A, B und C beaufschlagten Polyäthylen-Testplatten:

Jeweils 450 g Niederdruckpolyäthylen mit einem Schmelzindex (is) von 10,8 und einer Dichte von 0,951 g/cm<sup>3</sup> wurden 65 mit jeweils 50 g einer der Proben A, B bzw. C extrudiert und das Extrudat in einer dampfbeheizten Hydraulikpresse bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 50 kg/cm<sup>2</sup> zu 2 mm dicken Testplatten gepresst. Aus den Testplatten

wurden Teststreifen mit einer Oberfläche von  $100 \text{ cm}^2$  herausgesägt.

Bestimmung der Phosphorwasserstoffentwicklung der Teststreifen:

3 Teststreifen, beinhaltend die Phosphorproben A bzw. B bzw. C wurden in getrennten Glasapparaturen 6 Tage bei  $50^\circ\text{C}$  und 100% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die dabei entstandene Phosphorwasserstoffmenge wurde anschliessend mit einem Luftstrom von 10 l/h in ein Prüfrohrchen der Firma Dräger, Lübeck, Typ Phosphorwasserstoff 50/a, geleitet und durch Ausmessen der gefärbten Anzeigeschicht bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

#### *Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)*

##### *Herstellung von 4 Phosphorproben D–G:*

D) 100 g feinpulviger roter Phosphor mit einer Teilchengrösse von 10 bis  $100 \mu$  wurden in etwa 400 ml Wasser suspendiert, mit 200 ml 20%iger Natriumhydroxid-Lösung versetzt und dann unter Rühren und Durchleiten von 10 l/h Stickstoff etwa 2 Stunden auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Dann wurde der Phosphor filtriert und mit Wasser alkalifrei gewaschen.

Der feuchte Phosphor-Filterkuchen wurde anschliessend in einer Rührapparatur in 500 ml Wasser suspendiert, mit 10 g feinteiligem, kristallinem Aluminiumhydroxid versetzt und auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt.

Nach einer Nachreaktionszeit von 1 Stunde wurde der Phosphor filtriert, mit Wasser gewaschen und bei  $80^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom getrocknet.

E) 100 g feinpulviger roter Phosphor wurden in einer Rührapparatur in etwa 500 ml Wasser suspendiert, mit 10 g feinteiligem, kristallinem Aluminiumhydroxid versetzt und auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt.

F) 100 g feinpulviger roter Phosphor wurden innig mit 10 g feinteiligem, kristallinem Aluminiumhydroxid gemischt.

G) 100 g feinpulviger roter Phosphor wurden innig mit 20 g feinteiligem, kristallinem Aluminiumhydroxid gemischt.

<sup>5</sup> Die Herstellung von mit den Proben D–G beaufschlagten Polyäthylen-Testplatten sowie die Bestimmung der Phosphorwasserstoffentwicklung der Teststreifen D–G erfolgte auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

<sup>10</sup>

*Tabelle*

Teststreifen enthaltend die Probe	Phosphorwasserstoff-Entwicklung	
	mg/ $\text{PH}_3$	$\text{m}^2 \text{ Oberfl.} \times \text{Tag}$
A	2,57	
B	1,50	
C	2,64	
D	8,24	
E	10,49	
F	20,22	
G	19,46	

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die mit den erfundungs-gemässen Proben A–C ausgerüsteten Teststreifen in feuchter

<sup>30</sup> Atmosphäre in einem wesentlich geringeren Masse zur Phosphorwasserstoffentwicklung neigen als die Teststreifen, enthaltend die Vergleichsproben D–G.