

WO 2012/025362 A1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/025362 A1

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

1. März 2012 (01.03.2012)

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 21/14 (2006.01) C08K 13/02 (2006.01)
C08G 79/02 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/063567

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. August 2011 (05.08.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2010 035 103.2

23. August 2010 (23.08.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CATENA ADDITIVES GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Neue Bergstrasse 13, 64665 Alsbach-Hähnlein (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖSTLER, Hans-Günter** [DE/DE]; Gerhard-Hauptmann-Str. 11, 64646 Heppenheim (DE). **DAVE, Trupti** [DE/DE]; Wetzbach 34, 64673 Zwingenberg (DE). **WEHNER, Wolfgang** [DE/DE]; Wetzbach 34, 64673 Zwingenberg (DE).

(74) Anwalt: **BÜCHEL, Edwin**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: FLAME PROTECTION AGENT COMPOSITIONS CONTAINING TRIAZINE INTERCALATED METAL PHOSPHATES

(54) Bezeichnung : FLAMMSCHUTZMITTELZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND TRIAZIN-INTERKALIERTE METALL-PHOSPHATE

(57) Abstract: The invention relates to flame protection agent compositions containing (a) at least one triazine intercalated metal phosphate having an open framework structure comprising at least one monomer unit of the following general formula (I): $(A - H)_a^{(+)}$ $[M_b^{m+} (H_2PO_4)_{x1}^{(-)} (HPO_4)_{x2}^{2(-)} (PO_4)_{x3}^{3(-)} (PO_3)_y^{(-)}]^{(a-)*} pH_2O$ (I) and (b) at least one flame protection agent component different from (a). The invention further relates to the use thereof, to special compounds of the general formula (i), and to the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Flamschutzmittelzusammensetzungen enthaltend (a) mindestens ein Triazin-interkaliertes Metall-Phosphat mit offener Gerüststruktur mit mindestens einer Monomereinheit der folgenden allgemeinen Formel (I): $(A - H)_a^{(+)}$ $[M_b^{m+} (H_2PO_4)_{x1}^{(-)} (HPO_4)_{x2}^{2(-)} (PO_4)_{x3}^{3(-)} (PO_3)_y^{(-)}]^{(a-)*} pH_2O$ (I) und (b) mindestens eine von (a) verschiedene Flamschutzmittelkomponente. Die Erfindung betrifft weiterhin deren Verwendung, spezielle Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sowie deren Herstellung.

5 **Flammschutzmittelzusammensetzungen enthaltend Triazin-interkalierte Metall-
Phosphate**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft Flammschutzmittelzusammensetzungen enthaltend Triazin-interkalierte Metall-Phosphate mit offenen Gerüststrukturen (Open Framework), deren Verwendung, solche Metallphosphate sowie deren Herstellung.

15 Es ist bekannt, organophile Schichtsilikate, welche beispielsweise mittels Ionenaustausch hergestellt wurden, als Füllmaterialien für thermoplastische Werkstoffe sowie für Duroplaste zu verwenden, wobei Nanocomposite erhalten werden. Bei der Verwendung von geeigneten organophilen Schichtsilikaten als Füllmaterialien werden die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der derart hergestellten Formteile erheblich verbessert. Von besonderem Interesse ist die Erhöhung der Steifigkeit bei
20 mindestens gleichbleibender Zähigkeit. Besonders gute Eigenschaften zeigen Nanocomposite, welche das Schichtsilikat in exfolierter Form enthalten. Diese Nanocomposite werden bevorzugt als Flammschutzmittel bzw. als Synergisten eingesetzt.

25 Aus WO-A 00/44669 sind organophile Schichtsilikate bekannt, die durch Behandlung eines natürlichen oder synthetischen Schichtsilikats oder eines Gemisches solcher Silikate, mit einem Salz einer - gegebenenfalls quaternären - cyclischen Melaminverbindung oder einem Gemisch solcher Salze, hergestellt werden.

30 Ähnliche Überlegungen sollten auch für organophile Metall-Phosphate mit offenen Gerüststrukturen gelten (s. hierzu Def. "A Review of Open Framework Structures", *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 135-151), insbesondere für jene, die mit Melamin interkaliert sind (Interkalat auch Einlagerungsverbindung genannt, s. hierzu Def. in RÖMPP, Chemielexikon, 9.Aufl., **1995**, G. Thieme, Bd. 3, S2005).

In der Literatur sind diverse Melamin-Phosphate beschrieben, die keine offenen Gerüststrukturen aufweisen. So Melamin-ortho-Phosphat in *Magn. Reson. Chem.* **2007**, 45, S231-S246., Bis-Melamin-di(pyro)-Phosphat in *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15069-15076 und Melamin-poly-Phosphat in *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13529-13537. Deren Verwendung als Flammenschutzmittel ist dort in der zitierten Sekundärliteratur aufgeführt.

Gewisse Melamin-Metall-Phosphate sind beschrieben in WO-A 2009/015772. Diese Verbindungen besitzen aber - wie an der Aluminiumverbindung gezeigt - nur eine begrenzte (Thermo)Eigenstabilität, die für eine Einarbeitung in Polyamiden nicht ausreichend ist (siehe Beispiele 7 und 8).

Melamin-interkalierte Zirkonium-(Schicht)-Phosphate sind bekannt aus *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1007-1015. Die Verwendung als Kunststoffadditive, insbesondere als Flammeschutzmittel ist hierin aber nicht beschrieben. Andere Melamin-interkalierte (Metall)Schichtphosphate sind in der Literatur nicht belegt.

Eine Interkalation von α , ω -Alkandiaminen in Aluminium-(Schicht) Triphosphat ist publiziert in *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.* **1999**, 34 401-412.

Die Schichtstruktur von Aluminiumtriphosphat wird in *Chem. Commun.* **2006**, 747-749 belegt. Eine offene Netzstruktur ist für Ethyldiamin-Zinkphosphat-Addukte aus *Zeolites and Related Microporous Materials* **1994**, 2229-2236 bekannt.

Ethyldiamin-bis-zinkphosphat ist in US 5994435 und US6207735 als Flammeschutzmittel beansprucht. In JP 8269230 sind Amin-Zinkphosphat beschrieben, die auch die Anionen HPO_4 , H_2PO_4 , $\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_3$ und $\text{Zn}_4[(\text{PO}_4)_2 (\text{HPO}_4)_2]$ umfassen. Die Anmeldungen JP9040686, JP10259275, JP11152373, JP11199708, JP11246754, JP11269187, JP11293155, JP2000063562, JP2000063563, JP2000154283, JP2000154287, JP2000154324 und JP2001031408 beschreiben Verfahren zur Herstellung spezieller Anwendungsformen sowie Kombinationen von Ethyldiamin-Zinkphosphat. Die Verfahren sind jedoch unwirtschaftlich, da sie entweder mit H_3PO_4 -Überschuss arbeiten oder von $\text{Zn}(\text{en})_3$ -Komplexen ausgehen. JP9169784 und JP2001011462 publizieren Diethylentriamin- bzw. Piperazin-Zinkphosphat-Komplexe als Flammeschutzmittel.

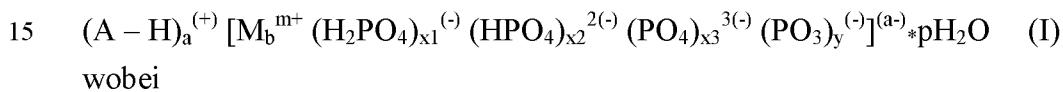
Anorganische Phosphate mit offenen Gerüststrukturen sind in einem Aufsatz in *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3466-3492 beschrieben.

Nachteilig an den genannten Verbindungen aus dem Stand der Technik sind die begrenzte (Thermo)-Eigenstabilität und die nach Einarbeitung ins Polymersubstrat resultierenden ungünstigen mechanischen Eigenschaften.

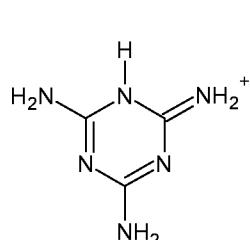
- 5 Die Aufgabe besteht darin, Flammeschutzmittelzusammensetzungen bereitzustellen, die ein hohes Maß an (Thermo)-Eigenstabilität aufweisen und dem Polymeren nach Einarbeitung hervorragende mechanische Eigenschaften verleihen.

Die Aufgabe wurde unter anderem gelöst durch die Bereitstellung von
10 Flammeschutzmittelzusammensetzungen enthaltend

(a) mindestens ein Triazin-interkaliertes Metall-Phosphat mit mindestens einer Monomereinheit der folgenden allgemeinen Formel (I)

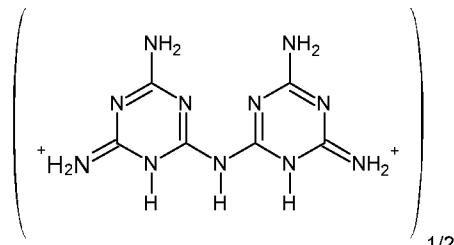


$(A - H)^{(+)}$ ein Triazin-Derivat der Formeln (II-1), (II-2) oder (II-3)

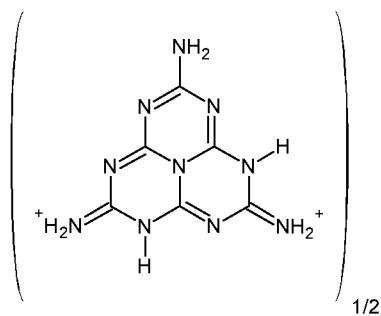


20

Melamin (II-1)



Melam (II-2)



Melem (II-3)

25 ist;

jedes **M** unabhängig Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, TiO, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce oder Sn ist;

a 1 bis 6,

b 1 bis 14,

m= 1 bis 4,

x₁, x₂, x₃, y = 0 bis 12, wobei mindestens eine der Variablen x₁, x₂, x₃ > 0 und p = 0 bis 5

5 ist,

wobei gilt: a + mb = x₁ + 2x₂ + 3x₃ + y

und

10 (b) mindestens eine weitere von (a) verschiedene Flammenschutzmittelkomponente.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Flammeschutzmittelzusammensetzungen enthaltend die Triazin-interkalierten Metall-Phosphate (a) der Formel (I) offene Gerüststrukturen auf. Die Triazinderivate sind ebenso wie Melon als chemische Vorstufen für Kohlenstoff-Nitrid (C₃N₄)_x bekannt.

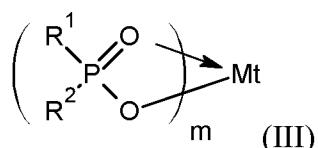
Triazin-interkalierte Metall-Phosphate, insbesondere mit offenen Gerüststrukturen, welche vorzugsweise durch direkte Umsetzung von (wässrigen) aciden Metall-Phosphaten mit Melamin und nachfolgender Temperung aus den entsprechenden (Precursor)

20 Vorläuferstufen hergestellt werden, zeigen eine hohe Thermostabilität bei der Verarbeitung kombiniert mit ausgezeichneter Dispergierwirkung und Grenzflächenadhäsion. Diese Systeme zeichnen sich durch überraschend gute Schichtseparation aus, verbunden mit ausgezeichneter Adhäsion zu einer Vielzahl von Polymeren und Füllstoffen. Weiterhin überraschend ist, dass die erfindungsgemäßen Triazin-interkalierten Metall-Phosphate mit 25 offenen Gerüststrukturen nicht nur hervorragende Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind, sondern auch als Flammeschutzmittel wirken. Die Triazin-interkalierten (Metall)Phosphate mit offenen Gerüststrukturen können auch aus Ketten(Band)-Phosphaten (Catena-Typ), Blattphosphaten (Leiter- oder Phyllo-Typ – alle mit 1-D-Strukturen), Schichtphosphaten (layered phosphates – mit 2-D- 30 Strukturen) oder 3-D-Phosphaten (Zeolith-Typ) bestehen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in den Flammeschutzmittelzusammensetzungen enthaltend die Komponente (a), (A-H)⁽⁺⁾= (II-1) und M=Zn oder Al.

Vorzugsweise ist die Komponente (b) mindestens eine Metallverbindung, die kein Metallphosphat der Komponente (a) ist, oder/und mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung.

- 5 Diese mindestens eine Metallverbindung (b) ist vorzugsweise ein Metalloxid, ein Metallhydroxid, ein Metallphosphat, ein Metallpyrophosphat, ein Hydrotalcit, ein kationisch oder anionisch modifizierter Organoclay, ein Stannat oder Molybdat-Salz, ein Metallborat oder Metall-Phosphinat der Formel (III):



wobei R^1 und R^2 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder ein verzweigter $C_1 - C_6$ Alkylrest oder ein Phenylrest; und Mt = Ca, Mg, Zn oder Al und m = 2 oder 3 bzw. ein Hypophosphitsalz der Formel $M^{m+}[H_2PO_2]_m^{m-}$ (M = Al, Ca, Mg und Zn sowie m = 2 und 3) ist.

Unter Organoclays versteht man organophilmodifizierte Tonminerale (hauptsächlich Montmorillonite) auf Basis von Kationenaustausch wie Triethanol-Talg-Ammonium-Montmorillonit und Triethanol-Talg-Ammonium-Hektorit (Dr. G. Beyer; *Konf. Fire Resistance in Plastics 2007*). Anionic Organoclays bedeuten organophil-modifizierte Hydrotalcite auf Basis von Anionenaustausch mit Alkaliosinaten, ungesättigten und gesättigten Fettsäuresalzen sowie langkettig alkylsubstituierten Sulfonaten und Sulfaten.

Besonders bevorzugt als Metalloxid ist Diantimontrioxid, Diantimontetroxid, 25 Diantimonpentoxid oder Zinkoxid.

Besonders bevorzugt als Metallhydroxid sind Aluminiumhydroxid (ATH) bzw. Gibbsite (Hydrargillit), Aluminiumoxohydroxid (Boehmit) und Magnesiumhydroxid (MDH, Brucit) sowie Hydromagnesit. Neben Gibbsite und Boehmit sind auch die anderen Modifikationen 30 von Aluminiumhydroxiden, nämlich Bayerit, Nordstrandit und Diaspor anzuführen.

Als Metallphosphat sind Metallpyrophosphate bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Aluminium- und Zinkpyrophosphat sowie Zink- und Aluminiumtriphosphat ebenso wie Aluminium-metaphosphat und Aluminium-orthophosphat.

Als Hydrotalcit bevorzugt sind Magnesium-Aluminium- und Calcium-Aluminium-Hydroxocarbonat.

Unter den kationisch- oder anionisch-modifizierten Organoclays sind die alkylsulfat- oder fettsäurecarboxylat- modifizierten Hydrotalcite oder langkettig quaternär–ammonium-modifizierten Tonminerale besonders bevorzugt.

Unter den Stannat- und Molybdatsalzen sind Zinkstannat, Zinkhydroxystannat, Ammoniumheptamolybdat und Ammoniumocatmolybdat besonders bevorzugt. Ebenso zu benennen sind andere Molybdate (auch Polymolybdate) wie Calciumzinkmolybdat, basisches Zinkmolybdat und Calciummolybdat.

Unter den Boraten bevorzugt sind Alkali- und Erdalkaliborate sowie Zinkborat. Weiterhin anzuführen sind Aluminiumborat, Bariumborat, Calciumborat, Magnesiumborat, Manganborat, Melaminborat, Kaliumborat sowie Zinkborphosphat.

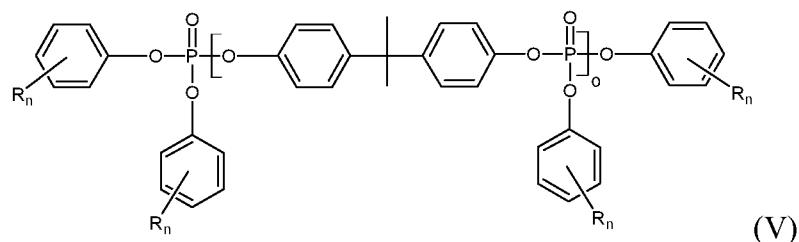
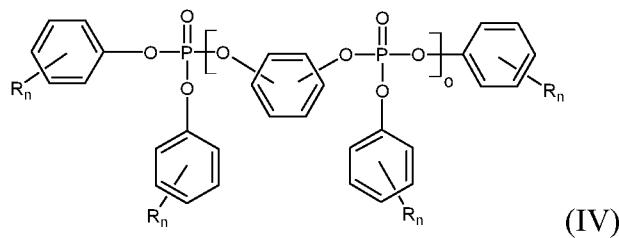
Unter den Metallphosphinaten sind bevorzugt Ca-, Mg-, Zn- oder Al-Phosphinate. Besonders bevorzugt sind Ca-, Mg-, Zn- oder Al-Phenyl(benzol)phosphinat und Ca-, Mg-, Zn- oder Al- diethyl(ethan)phosphinat.

Unter den Hypophosphiten sind besonders bevorzugt das Mg-, Ca-, Zn und Al-Salz.

Eine weitere Bevorzugung der Erfindung betrifft Flammenschutzmittelzusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung.

Diese mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung (b) ist roter Phosphor, ein oligomerer Phosphatester, ein oligomerer Phosphonatester, ein zyklischer Phosphonatester, ein Thiopyrophosphorsäureester, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Melaminium-Phenylphosphonat sowie dessen Halbestersalz (WO2010/063623), Melamin-Benzolphosphinat (WO2010/057851), Hydroxyalkyl-Phosphinoxide (WO2009/034023), Tetrakis-hydroxymethyl-Phosphoniumsalze und Phospholan- bzw. Phosphol-Derivate sowie Bisphosphoramidate mit Piperazin als Brückenglied oder ein Phosphonitester.

Oligomere Phosphatester besitzen Formel (IV) oder Formel (V):



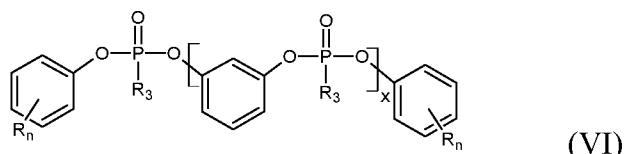
5

wobei jedes R jeweils unabhängig Wasserstoff, C₁ – C₄-Alkyl oder Hydroxy, n = 1 bis 3 und o 1 bis 10 ist.

10 Besonders bevorzugt sind das Oligomer mit R_n = H und Resorcin bzw. Hydrochinon als Bestandteil des Brückengliedes sowie R_n = H und Bisphenol-A oder Bisphenol-F als Bestandteil des Brückengliedes.

Oligomere Phosphonatester sind vorzugsweise durch Formel (VI) charakterisiert:

15

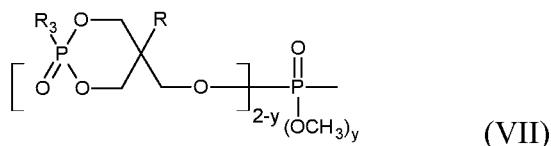


wobei R³ = Methyl oder Phenyl und x 1 bis 20 ist und R, n die oben angegebene Bedeutung besitzen.

20 Besonders bevorzugt sind das Oligomer mit R_n = H und Resorcin bzw. Hydrochinon als Bestandteil des Brückengliedes.

Zyklische Phosphonatester weisen vorzugsweise folgende Formel (VII) auf:

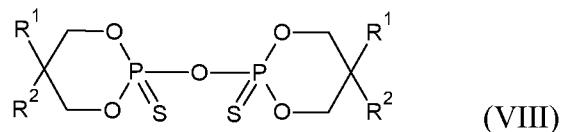
25



wobei $y = 0$ oder 2 ist. Besonders bevorzugt ist Bis[5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl]methyl phosphonate P,P'-dioxid.

Thiopyrophosphorsäureester sind vorzugsweise durch folgende Formel (VIII)

5 charakterisiert:



Besonders bevorzugt ist 2,2'-Oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'-disulfid.

10

Unter den Hydroxalkyl-Phosphinoxiden sind bevorzugt Isobutyl-bis-hydroxymethyl-Phosphinoxid sowie dessen Kombination mit Epoxyharzen (WO-A 2009/034023).

15

Unter den Tetrakis-hydroxalkyl-Phosphoniumsalzen sind die Tetrakis-hydroxymethyl-Phosphoniumsalze besonders bevorzugt.

Unter den Phospholan- bzw. Phosphol-Derivaten sind Dihydrophosphol(oxid)-Derivate und Phospholan (oxid)-derivate sowie deren Salze (EP 089 296 und EP 1024 166) besonders bevorzugt.

20

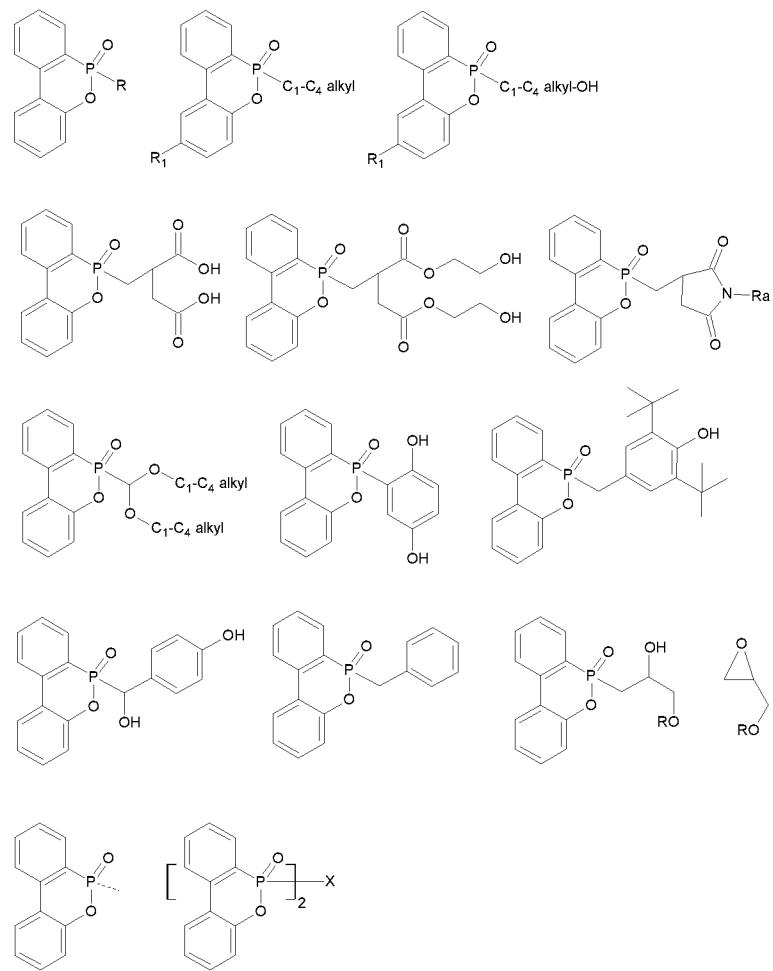
Besonders bevorzugt unter den Bisphosphoramidaten sind die Bis-di-ortho-xylylester mit Piperazin als Brückenglied.

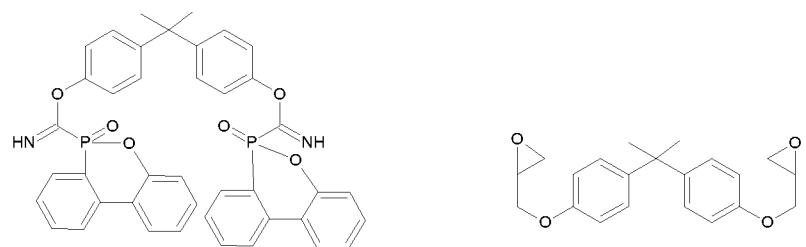
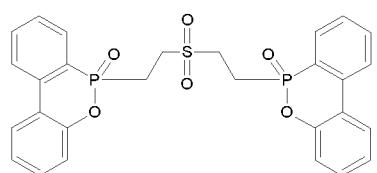
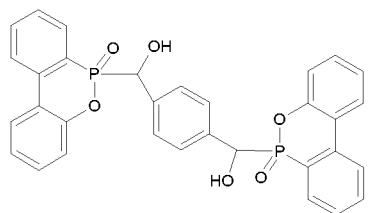
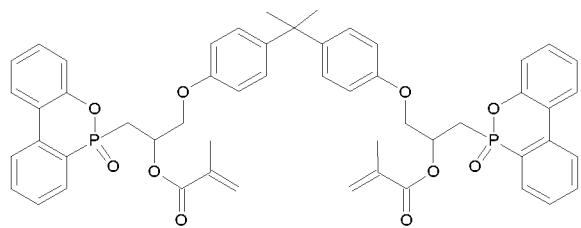
25

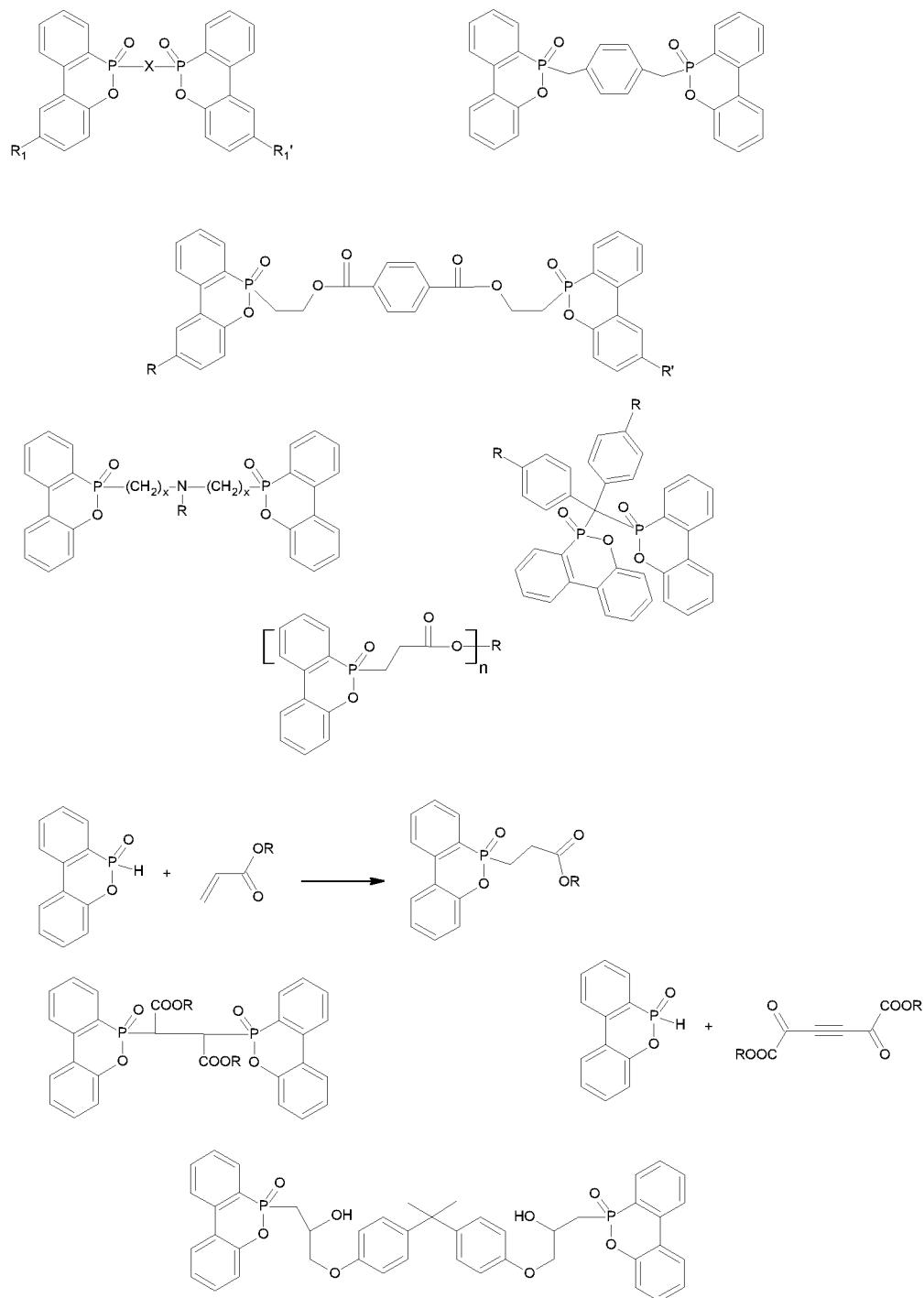
Unter den Phosphonitestern sind bevorzugt, Benzol-Phosphinsäurephenylester und dessen PH-funktionalisierte Derivate und DOPO-Derivate.

Als DOPO-Derivate (9,10-Dihydro-9-oxa-10-Phosphaphenanthren-10-oxid-Derivate oder 6H-Dibenzo(c,e)(1,2)-oxaphosphorin-6-oxid)-Derivate (wobei PH-funktionalisierte Derivate bevorzugt sind) sind folgende Verbindungen strukturell dargestellt (vgl. WO-A 2008/119693):

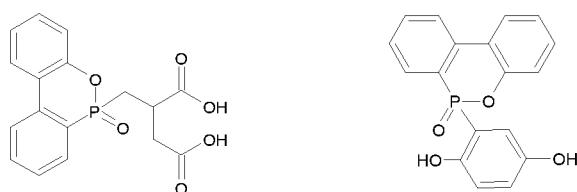
30







Besonders bevorzugt sind:



Anstelle von DOPO kann auch Dihydro-oxa-phospha-anthracenoxid(on) treten. Eine Übersicht hierzu ist aus WO-A 2008/119693 zu entnehmen.

Als weitere Additive (Synergisten) sind zu nennen: Polyole, Aminouracile, Tris-
5 hydroxyethylisocyanurat (THEIC), Melamin(iso)cyanurat, POSS-Verbindungen und Blähgraphit.

Von den Polyolen sind Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tripentaerythrit besonders bevorzugt.

10

Von den Aminouracilen sind 1-Methyl-6-aminouracil und 1,3-Dimethyl-6-aminouracil besonders bevorzugt.

15

POSS-Verbindungen (**Polyhedral oligomeric Silsesquioxanes**) und Derivate werden näher beschrieben in *POLYMER*, Vol. 46, pp 7855-7866. Bevorzugt sind hierbei POSS-Derivate auf Methylsiloxan-Basis.

20

Ferner könne auch Tris-hydroxyethyl-isocyanurat-polyterephthalate sowie Triazin-Polymere mit Piperazin- 1,4-diyl-Brückengliedern und Morphinol-1-yl-Endgruppen zugegen sein.

Weiterhin können folgende Zusatzstoffen zugegen sein: Bis-Azinpentaerythridiphosphat-Salze, Hexa-aryloxy-triphosphazene, Poly-aryloxy-phosphazene und Siloxane (R_2SiO_r) oder ($RSiO_{1,5}r$).

25

Metalloxide wie Titandioxid, Siliziumdioxid; Tonminerale wie Kaolinit, Muskovit, Pyrophyllit, Bentonit und Talk oder andere Minerale wie Wollastonit, Quarz, Glimmer, Feldspat.

30

Ferner können im Polymeren zusätzlich Dolomit, Bentonit, Huntit, oder Kieselsäuren und deren natürliche bzw. synthetische Silikatminerale enthalten sein.

35

Außerdem können einem Polymer zusätzlich zu dem mindestens einen erfindungsgemäßen Metall-Phosphat Schaumbildner zugesetzt werden. Als Schaumbildner seien genannt: Melamin, Melaminformaldehydharze, Harnstoffderivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanamine, Benzoguanamin, Azetoguanamin und Succinylguanamin, Dizyandiamid,

Guanidin und Guanidinsulfamat sowie andere Guanidinsalze bzw. Allantoine und Glykourile.

Darüber hinaus kann ein Polymer, enthaltend das mindestens eine erfindungsgemäße Metall-Phosphat, auch Antidripping-Mittel, insbesondere auf Polytetrafluoroethylen-Basis enthalten. Die Konzentration solcher Antidrippingmittel beträgt 0,01 bis 15 Gew.-% bezogen auf das zu verarbeitende Polymer.

Zusätzlich können Polymeren, enthaltend das mindestens eine erfindungsgemäße Metall-Phosphat, auch weitere Komponenten zugegeben werden, wie z.B. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie Glasfasern, Glasperlen oder mineralische Zusätze wie Kreide. Als weitere Additive können Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente, Nukleierungsagentien und Antistatika fungieren.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Triazin-interkalierten Metall-Phosphate mit offenen Gerüststrukturen als Flammschutzmittel in einem Polymer, Papier, Textilien oder Wood Plastic Composites (WPC).

Die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel sind bestens geeignet, synthetischen, insbesondere thermoplastischen Polymeren, Flammschutzeigenschaften zu verleihen.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung des mindestens einen erfindungsgemäßen Metall-Phosphats in einem Polymer als Flammschutzmittel, wobei das Polymer ein Thermoplast der vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polycarbonat, Polyolefin, Polystyrol, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, ABS und Polyurethan oder ein Duroplast ist, der vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Epoxidharz (mit Härter), Phenolharz und Melaminharz.

Ist das Polymer, in dem das mindestens eine erfindungsgemäße Metall-Phosphat als Flammschutzmittel eingesetzt wird, ein Thermoplast, so ist Polyamid, Polyurethan, Polystyrol, Polyolefin oder Polyester bevorzugt.

Ist das Polymer, in dem das mindestens eine erfindungsgemäße Metall-Phosphat als Flammschutzmittel eingesetzt wird, ein Duroplast, so ist Epoxidharz bevorzugt.

Es können auch Mischungen von einem oder mehreren Polymeren, insbesondere Thermo- und/oder Duroplasten, in denen das erfindungsgemäße Metall-Phosphat als Flammeschutzmittel eingesetzt wird, verwendet werden.

5 Beispiele für solche Polymere sind:

- 1) Polymere von Mono- und Diolefinen, z.B. Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyvinylcyclohexan, Polyisopren oder Polybutadien und Polymerisate von Cycloolefinen, z.B. von Cyklopenten oder Norbornen und Polyethylen (auch vernetzt), z.B. High Density Polyethylen (HDPE) oder High Molecular Weight (HDPE-HMW), High Density Polyethylen mit Ultra-High Molecular Weight (HDPE-UHMW), Medium Density Polyethylen (MDPE), Low Density Polyethylen (LDPE) und Linear Low Density Polyethylen (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE) sowie Copolymeren von Ethylen und Vinylacetat (EVA);
- 2) Polystyrole, Poly(p-methylstyrol), Poly(α -methylstyrol);
- 3) Copolymeren sowie Propfcopolymeren von Polybutadien-Styrol oder Polybutadien und (Meth)Acrylnitril wie z.B. ABS und MBS;
- 4) Halogenhaltige Polymere z.B. Polychloropren, Polyvinylchlorid (PVC); Polyvinylidenchlorid (PVDC), Copolymeren von Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat oder Vinylchlorid/Vinylacetat;
- 5) Poly(meth)acrylate, Polymethylmethacrylate (PMMA), Polyacrylamid und Polyacrylnitril (PAN);
- 6) Polymere von ungesättigten Alkoholen und Aminen oder ihren Azylderivaten bzw. Azetalen, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylacetate, -stearate, -benzoate oder maleate, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalate und Polyallylmelamine;
- 7) Homo- und Copolymeren von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide und deren Copolymeren mit Bisglycidylethern;
- 8) Polyazetale, wie Polyoxyethylene (POM) sowie Polyurethan und Acrylat modifizierte Polyazetale;
- 9) Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Gemische mit Styrolpolymeren oder Polyamiden;
- 10) Polyamide und Copolyamide hergeleitet von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Laktamen, wie z.B. Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide hergeleitet vom m-Xylylendiamin und

- Adipinsäure und Copolyamide modifiziert mit EPDM oder ABS. Beispiele von Polyamiden und Copolyamiden sind hergeleitet von ϵ -Kaprolaktam, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekansäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexamethylen-diamin, Tetramethylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin, 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, m-Xylylendiamin oder Bis(3-Methyl-4-aminozyklohexyl)methan;
- 5) 11) Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole;
- 10) 12) Polyester hergeleitet von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Laktonen, wie z.B. Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylzyklohexanterephthalat, Polyalkylennapthalat (PAN) und Polyhydroxybenzoate, Polymilchsäureester und Polyglykolsäureester;
- 15) 13) Polycarbonate und Polyestercarbonate;
- 14) 15) Polyketone; Mischungen bzw. Legierungen von o.g. Polymeren z.B. PP/EPDM, PA/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PBC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/AS, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylat, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA6.6 und Copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC, sowie TPE-O, TPE-S und TPE-E;
- 20) 16) Duroplaste wie PF, MF oder UF oder Mischungen davon;
- 17) 18) Epoxidharze - Thermoplaste und Duroplaste; Phenolharze;
- 25) 19) 20) Wood-Plastic-Composites (WPC) sowie Polymere auf PLA-, PHB- und Stärke-Basis.

Die Konzentration des mindestens einen beanspruchten Triazin-interkalierten Metall-Phosphates (a) und Komponente (b) in einem Polymer oder einer Polymermischung betragen vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-% bezogen auf das zu verarbeitende Polymer.

Das durch Zusatz des mindestens einen erfindungsgemäßen Metall-Phosphats so flammgeschützte Material kann zu Fasern, Folien, Gussartikeln verarbeitet sowie zur Behandlung von Oberflächen verwendet werden.

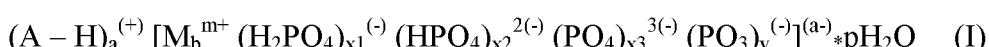
Das mindestens eine erfindungsgemäße Metall-Phosphat kann auch zur Oberflächenbehandlung (Imprägnierung) von Fasern, Folien, Textilien oder andere technische Materialien verwendet werden.

- 5 Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einem als Flammeschutzmittel in einem Polymer, Papier, Textilien oder Wood Plastic Composites (WPC). Insbesondere handelt es sich bei dem Polymer um einen Thermoplasten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polycarbonat, Polyolefin, Polystyrol, Polyester, Polyvinylchlorid, 10 Polyvinylalkohol, ABS und Polyurethan oder ein Duroplast ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Epoxidharz, Phenolharz und Melaminharz.

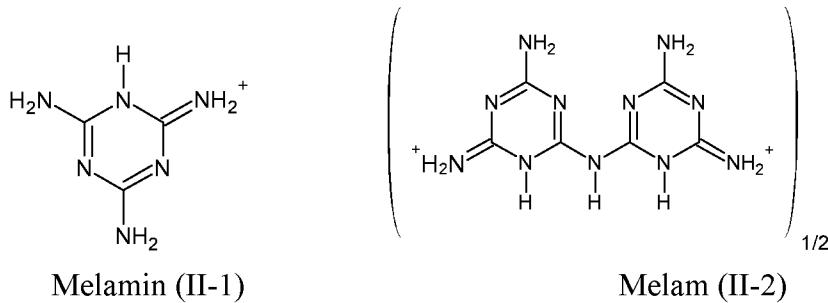
Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Triazin-interkalierten Metall -Phosphate mit offenen Gerüststrukturen für die Herstellung 15 von Lacken, Klebstoffen, Gießharzen, Beschichtungen, Thixotropiemittel und Flammeschutzmittel für Polymere.

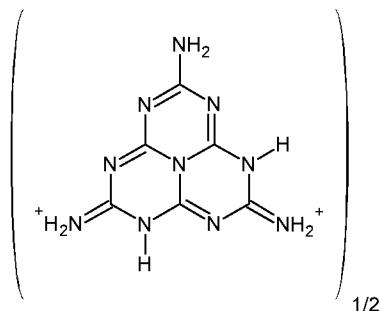
Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des mindestens einen erfindungsgemäßen Metall-Phosphats als Füllstoff in Polymeren.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



25 wobei
 $(A - H)^{(+)}$ ein Triazin-Derivat der Formeln (II-1, II-2 oder II-3)





Melem (II-3)

jedes **M** = Al ist,

a 2,

5 **b** 1,

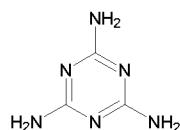
m 3,

x₁ = 0 oder 1, **x**₂ = 0 oder 2, **x**₃ = 1 oder 0, **y** = 2 oder 0 und p 0 bis 5 ist und wobei gilt:

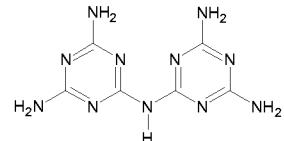
$$a + mb = x_1 + 2x_2 + 3x_3 + y.$$

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Metall-Phosphats, wobei eine Substanz (**A**) mit einem aziden Metall-Phosphat der Formel $H_a^{(+)}[M_b^{m+} (H_2PO_4)_{x1}^{(-)} (HPO_4)_{x2}^{2(-)} (PO_4)_{x3}^{3(-)} (PO_3)_y^{(-)}]^{(a-)} * pH_2O$ umgesetzt wird.

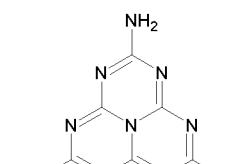
- 15 Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten Verbindungen den Schritt enthaltend
Umsetzen einer Verbindung (**A**), wobei (**A**) ein Triazin der Formeln (II-4), (II-5) oder (II-6)



(II-4) Melamin



(II-5) Melam



(II-6) Melem

- 25 ist mit einem aziden Metall-Phosphat der Formel $H_a^{(+)}[M_b^{m+} (H_2PO_4)_{x1}^{(-)} (HPO_4)_{x2}^{2(-)} (PO_4)_{x3}^{3(-)} (PO_3)_y^{(-)}]^{(a-)} * pH_2O$, wobei jedes **M** = Al.

In einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Metall-Phosphats kann die Umsetzung in Wasser und vorzugsweise zwischen 20 und 90 °C, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 °C und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 °C stattfinden.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung erhältlich nach dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens.

Insbesondere zeichnen sich solche Verbindungen dadurch aus, dass die Brutto-Zusammensetzung ein Melamin-Aluminiumphosphat $[(\text{Melamin-H})_2^+ [\text{AlP}_3\text{O}_{10}]^{2(-)}]_z$ ist, folgende ^{31}P -MAS-NMR-Verschiebungen (δ -Werte) aufweist: -10,6 ppm, -22,0 ppm, -24,5 ppm und -27,6 ppm und im ^{27}Al -NMR-Spektrum eine einzige Verschiebung um 40 ppm zeigt. Insbesondere ist die Brutto-Zusammensetzung ein Melamin-Zinkphosphat $[(\text{Melamin-H})_2^+ [\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2(-)}]_z$ mit folgenden ^{31}P -MAS-NMR-Verschiebungen (δ -Werte): +6,2 ppm, +3,7 ppm, +2,0 ppm, -2,5 ppm, -5,5 ppm, -8,2 ppm, -10,7 ppm, -12,1 ppm, -22,2 ppm und -24,7 ppm.

Das jeweilige Metall-Phosphat kann z.B. durch Vermischung in Form von Pulver und/oder Granulat in einem Mixer und dann durch Homogenisieren in einer Polymerschmelze durch Compoundieren (u.a. in einem Doppelschneckenextruder) hergestellt werden. Das Metall-Phosphat kann evtl. auch bei der Verarbeitung direkt zugegeben werden.

Als Metall-Phosphate für die Herstellung von Triazin-interkalierten Metall-Phosphaten mit offenen Gerüststrukturen kommen insbesondere Schicht-Phosphate der Formeln $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ und $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{La}, \text{Zn}$ oder Mn) oder $\text{M}(\text{HPO}_4)_{2-n}\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4)_{n-1}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}$ und Ce) und kondensierte Phosphate wie Triphosphate bzw. Pyrophosphate der Formeln $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$ und $\text{H}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ in Frage.

30

Am besten werden die Systeme jedoch über eine Reaktion mit Melamin als Templat in wässriger acider Metallsalzlösung hergestellt. Ein Alternativ-Verfahren besteht in der Umsetzung von Triazinphosphaten mit wässrigen Metallsalz-Lösungen (in Anlehnung an *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3688-3692).

35

Die so hergestellten Metall-Phosphate mit offenen Gerüststrukturen weisen Ortho-Phosphat (H_xPO_4 -Typ mit $x = 2, 1$ oder 0), Pyrophosphat oder Triphosphat als

Komplexliganden auf, wobei zwischen die Gitterschichten oder in die Hohlräume Melamin in protonierter Form (Melamin-Kation) interkaliert wird und bei Schichtstrukturen eine Aufweitung der Schichtabstände stattfindet.

- 5 In der weiteren Verarbeitung werden die erfindungsgemäßen Triazin-interkalierten Metall-Phosphate in eine geeignete Polymermatrix eingearbeitet. Geeignete Polymere, welche als Substrat verwendet werden können, sind an sich bekannt. Für die Einarbeitung bevorzugt sind thermoplastische Polymere und duroplastische Polymersysteme, Kautschuke und Textilien.

10

Melamin ist als Interkalat bevorzugt.

Mit Ortho-Phosphat als Liganden lassen sich die neuen Interkalate beispielhaft wie folgt darstellen, wobei $(A - H)^{(+)} (Mel-H)^{(+)} (Melamin-Kation)$ ist:

15

1. $(Mel-H)_2^{(+)} [Mn_3^{2(+)}(PO_4)_2^{3(-)}(PO_3)_2^{(-)}(H_2O)_2]^{2(-)}$
2. $(Mel-H)^{(+)} [Zr^{4(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)^{3(-)}]^{(+)}$
3. $(Mel-H)^{(+)} [Zn^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}(H_2O)_4]^{(-)}$
4. $(Mel-H)_2^{(+)} [Zn^{2(+)}(H_2PO_4)_2^{(-)}(HPO_4)^{2(-)}]^{2(-)}$
20. 5. $(Mel-H)^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(H_2PO_4)_2^{(-)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
6. $(Mel-H)_2^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(H_2PO_4)_2^{(-)}(HPO_4)_2^{2(-)}]^{2(-)}$
7. $(Mel-H)_2^{(+)} [Zn_6^{2(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)_4^{3(-)}]^{2(-)}$
8. $(Mel-H)_4^{(+)} [Zn_6^{2(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}(PO_4)_4^{3(-)}]^{4(-)}$
9. $(Mel-H)_2^{(+)} [Zn_4^{2(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}(PO_4)_2^{3(-)}]^{2(-)}$
25. 10. $(Mel-H)^{(+)} [Zn_4^{2(+)}(PO_4)_3^{3(-)}]^{(-)}$
11. $(Mel-H)_2^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(HPO_4)_3^{2(-)}]^{2(-)}$
12. $(Mel-H)^{(+)} [Zn_2^{2(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
13. $(Mel-H)^{(+)} [Zn^{2(+)}(H_2PO_4)^{(-)}(HPO_4)^{2(-)}]^{(-)}$
14. $(Mel-H)_3^{(+)} [Al^{3(+)}(PO_4)_2^{3(-)}]^{3(-)}$
30. 15. $(Mel-H)_2^{(+)} [Al_5^{3(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)_5^{3(-)}]^{2(-)}$
16. $(Mel-H)_2^{(+)} [Al_4^{3(+)}(HPO_4)^{2(-)}(PO_4)_4^{3(-)}]^{2(-)}$
17. $(Mel-H)^{(+)} [Al^{3(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}]^{(-)}$
18. $(Mel-H)^{(+)} [Al^{3(+)}(HPO_4)_2^{2(-)}H_2O]^{(-)}$
19. $(Mel-H)^{(+)} [Al_2^{3(+)}Co^{2(+)}(PO_4)_3^{3(-)}]^{(-)}$
35. 20. $(Mel-H)^{(+)} [Co^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
21. $(Mel-H)^{(+)} [Sn^{2(+)}(PO_4)^{3(-)}]^{(-)}$
22. $(Mel-H)_2^{(+)} [Zr_2^{4(+)}(PO_4)_3^{3(-)}(PO_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (Mischtyp aus Ortho- und Pyrophosphat)

23. $(\text{Mel-H})_4^{(+)} [\text{Zn}_2^{2(+)}(\text{PO}_4)^{3(-)}(\text{PO}_3)_5^{(-)}]^{4(-)}$ (Mischtyp aus Meta- und Pyrophosphat)
24. $(\text{Mel-H})^{(+)} [\text{Zn}_2^{2(+)}(\text{PO}_4)^{3(-)}(\text{PO}_3)_2^{(-)}]^{(-)}$ (Mischtyp aus Meta- und Pyrophosphat)
25. $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Zn}_2^{2(+)}(\text{PO}_4)^{3(-)}(\text{PO}_3)_3^{(-)}]^{2(-)}$ (Mischtyp aus Meta- und Pyrophosphat)
26. $(\text{Mel-H})_4^{(+)} [\text{Zn}_{12}^{2(+)}(\text{PO}_4)_9^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (Mischtyp aus Ortho- und Pyrophosphat)
- 5 27. $(\text{Mel-H})_4^{(+)} [\text{Zn}_6^{2(+)}(\text{PO}_4)_5^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (Mischtyp aus Ortho- und Pyrophosphat)
28. $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Zn}_4^{2(+)}(\text{PO}_4)_3^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (Mischtyp aus Ortho- und Pyrophosphat)
29. $(\text{Mel-H})_4^{(+)} [\text{Zn}_4^{2(+)}(\text{PO}_4)_3^{3(-)}(\text{PO}_3)_3^{(-)}]^{4(-)}$ (Pyrophosphat-Typ)
30. $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Zn}_4^{2(+)}(\text{PO}_4)_3^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (Mischtyp aus Ortho- und Pyrophosphat)
31. $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Zn}_2^{2(+)}(\text{PO}_4)^{3(-)}(\text{PO}_3)_3^{(-)}]^{2(-)}$ (Mischtyp aus Meta- und Pyrophosphat)
- 10 32. $(\text{Mel-H})_4^{(+)} [\text{Al}_{10}^{3(+)}(\text{PO}_4)_{11}^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (Mischtyp aus Ortho- und Pyrophosphat)
33. $(\text{Mel-H})_4^{(+)} [\text{Al}_8^{3(+)}(\text{PO}_4)_9^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{4(-)}$ (Mischtyp aus Ortho- und Pyrophosphat)
34. $(\text{Mel-H})^{(+)} [\text{Al}^{3(+)}(\text{PO}_4)^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{(-)}$ (Pyrophosphat-Typ)
35. $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Al}^{3(+)}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{(-)}(\text{HPO}_4)_2^{2(-)}]^{2(-)}$
36. $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Zn}^{2(+)}(\text{PO}_4)^{3(-)}(\text{PO}_3)^{(-)}]^{2(-)}$ (Pyrophosphat-Typ)
- 15 37. $(\text{Mel-H})_2^{(+)} [\text{Al}^{3(+)}(\text{PO}_4)^{3(-)}(\text{PO}_3)_2^{(-)}]^{2(-)}$ (Triphosphat-Typ)

wobei Aquo(Komplex)-Wasser durch thermische Behandlung entfernt werden kann.

Besonders bevorzugt sind 35, 36, 37. Ganz besonders bevorzugt sind 36, 37.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines flammgeschützten, verformbaren Polymers, wobei das mindestens eine erfindungsgemäße, Triazin-interkalierte Metall-Phosphat in dem Polymer exfoliert wird.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Erzielung von antikorrosiven Schutzeffektes durch Coating von Metalloberflächen.

Abb. 1 zeigt beispielhaft einen Gitterausschnitt aus einem Interkalationsmodell von Melamin in Aluminiumtriphosphat ($\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$)-Schichten ($\oplus = \text{Melaminium-Kation}$).

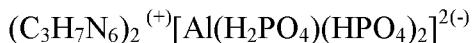
30

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert.

Eingesetzte Substanzen: Melamin (DSM); Aluminium-tris-dihydrogenphosphat (50%ige Lösung in Wasser) (PRAYON Deutschland), Zinkoxid, ortho-Phosphorsäure (ALDRICH)

35

Beispiel 1: Synthese von Bis-Melamin-alumo-dihydrogenphosphat-bis hydrogenphosphat

(Produkt A) –Precursor-Verbindung

(**a** = 2, **M** = Al, **b** = 1, **m** = 3, **x₁** = 1, **x₂** = 2, **x₃** = 0, **y** = 0, **p** = 0)

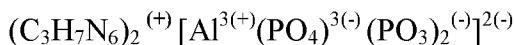
5

100,9 g (0,8 Mol) Melamin werden in 2,4 l Wasser unter Rühren in der Wärme (40 bis 60 °C) gelöst. In dieser Lösung tropft man 254,4 g (0,4 Mol) Aluminium-tris-dihydrogenphosphat (50%ige Lösung in Wasser), wobei sich ein dicker Brei bildet. Anschließend wird 30 Min. nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene weiße Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei 120 °C gewichtskonstant getrocknet.

Ausbeute: 211,7 g entspricht 92,8 % d.Th.

Elementar-Analyse: C: **12,7** % (12,6 %); H: **3,3**% (3,2 %); N: **29,9**% (29,5 %); Al: **4,7**% (4,7 %); P: **16,4** % (16,3 %) (Theorie-Werte)

15

Beispiel 2: Synthese von Bis-Melamin-alumo-triphosphat**(Produkt B)**

(**a** = 2, **M** = Al, **b** = 1, **m** = 3, **x₁** = 0, **x₂** = 0, **x₃** = 1, **y** = 2, **p** = 0)

20

Produkt (A) wird unter öfterem Mischen 5 h bei 280 °C nahezu gewichtskonstant getempert. Das resultierende weiße Produkt besitzt folgende Zusammensetzung:

Elementar-Analyse: C: **13,5** % (13,5 %); H: **2,6** % (2,6 %); N: **30,1** % (31,5); Al: **5,1** % (5,1 %); P: **17,5** % (17,4 %) (Theorie-Werte)

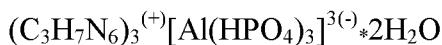
³¹P-MAS-NMR-Verschiebungen (δ -Werte): -10,6ppm, -22,0ppm, -24,5ppm und -27,6ppm (siehe Abb. 2). Hierbei zeigt Abb. 2 das quantitatives ³¹P-NMR Spektrum von Bis-Melamin-alumo-triphosphat (Produkt B) (v_{MAS} =20KHz, ¹H-entkoppelt)).

30

²⁷Al-NMR-Spektrum: einzige Verschiebung um 40ppm (s. Abb. 4, v_{MAS} =20KHz).

Vergleichsbeispiel 3: Synthese von Tris-Melamin-alumo-tris-hydrogenphosphat-dihydrat

35 **(Produkt C)**-Precursor-Verbindung



(**a** = 3, **M** = Al, **b** = 1, **m**= 3, **x₁** = 0, **x₂** = 3, **x₃** = 0, **y** = 0, **p** =2).

94,6 g (0,75 Mol) Melamin werden in 2,3 l Wasser unter Rühren in der Hitze gelöst. In diese Lösung tropft man 159,0 g (0,25 Mol) Aluminium-tris-dihydrogenphosphat (50%ige Lösung in Wasser), wobei sich ein voluminöser Brei bildet. Anschließend wird 30 Minuten nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene weiße Niederschlag abgesaugt, zweimal mit Wasser nachgewaschen und bei 120 °C gewichtskonstant getrocknet. Ausbeute: 174,0 g entspr. 95,0 % d.Th.

Elementar-Analyse: C: **14,8** % (14,8 %); H: **3,5** % (3,9 %); N: **33,8** % (34,4 %) (Theorie-Werte)

Beispiel 4: Synthese von **Produkt B** ausgehend von **Produkt C**.

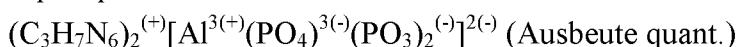
Herstellung von **Produkt C** wie in Beispiel 3, aber mit nachfolgender Temperung 5 h bei 210 °C. Es resultiert als Vorstufe Tris-melamin-alumo-tris-dihydrogenphosphat-monohydrat.



Ausbeute: 165,7 g entspr. 92,8 % d. Th.

Elementar-Analyse: C: **15,1** % (15,1 %); H: **4,3** % (3,7 %); N: **35,1** % (35,3 %); (Theorie-Werte)

Aus dieser Vorstufe wird durch erneutes Tempern bei 280 °C, 6 h **Produkt B** erhalten, wobei eine Gewichtsabnahme von 25 % stattfindet. Es resultiert Bis-melamin-alumo-triphosphat



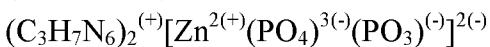
Elementar-Analyse: C: **13,4** % (13,5 %); H: **4,0** % (2,6 %); N: **29,7** % (31,5 %); (Theorie-Werte)

Hieraus ist ersichtlich, dass zu **Produkt B** durch Verwendung von **Produkt C** auch ein Alternativ-Zugang möglich ist. Dieses Verfahren ist jedoch in der Praxis unwirtschaftlich, da ca. ein Drittel des eingesetzten Melamins durch Temperung wieder entfernt werden muss.

Verzichtet man jedoch auf die Temperung, so ist eine Einarbeitung in Polyamide, Polycarbonate und Polyester stark erschwert, da nennenswerte Mengen an Melamin absublimieren. Bei Einsatz des nach Beispiel 2 hergestellten Produktes B treten diese Schwierigkeiten jedoch nicht auf.

Beispiel 5: Synthese von Bis-Melamin-zinko-diphosphat

(Produkt D)



- 5 (a = 2, M = Zn, b = 1, m = 2, x₁ = 0, x₂ = 0, x₃ = 1, y = 1, p = 0).

Produkt D erhalten nach obiger Vorschrift, wird 5 h bei 280 °C getrocknet, wobei eine Gewichtsabnahme von ca. 6,0 % stattfindet.

Elementar-Analyse: C: 15,1 % (14,6 %); H: 2,8 % (2,9 %); N: 34,0 % (34,1 %); Zn: 12,6

10 % (13,3 %); P: 12,2 % (12,2 %). (Theorie-Werte)

³¹P-MAS-NMR-Verschiebungen (δ-Werte): +6,2 ppm, +3,7 ppm, +2,0 ppm, -2,5 ppm, -

5,5 ppm, -8,2 ppm, -10,7 ppm, -12,1 ppm, -22,2 ppm und -24,7 ppm. (s. Abb. 3). Hierbei zeigt Abb. 3 das quantitative ³¹P-NMR Spektrum von Bis-Melamin-zinko-diphosphat (Produkt

15 D) (v_{MAS}=20KHz).

Beispiel 6: Statische thermische Behandlung der Precursor-Produkten A und C:

Die Ergebnisse sind in der Tab. 1. zusammengefasst.

20

Tabelle 1: Thermische Behandlung von Precursor-Produkten

	Produkt A (%)	Produkt C (%)
	100	100
200 °C / 2h	94,9	93,9
240 °C / 2h	91,4	86,0
280 °C / 2h	89,5	82,4
300 °C / 2h	85,9	77,7
300 °C / 4h	82,7	76,0

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, ist das erfindungsgemäßen Produkt A wesentlich thermostabiler als der Stand der Technik **Produkt C** (WO-A 2009/015772). Dieses Verhalten war überraschend, da nicht vorhersehbar.

- 5 Beispiel 7:** Statische thermische Behandlung der Temper-Produkte **B**, **D** und MPP (Melaminpolyphosphat, Stand der Technik)

Die Ergebnisse sind in der Tab. 2. zusammengefasst.

- 10 **Tabelle 2:** Thermische Behandlung von Temper-Produkten

	Produkt B(%)	Produkt D (%)	Produkt MPP (%)
	100	100	100
200 °C / 2h	99,8	99,2	99,1
240 °C / 2h	99,5	98,9	98,9
280 °C / 2h	98,3	97,4	98,0
300 °C /2h	94,3	94,1	91,3
300 °C/ 4h	89,7	92,7	83,7

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, sind die erfundungsgemäßen **Produkte B** und **D** wesentlich thermostabiler als der Stand der Technik **MPP**. Dieses Verhalten war überraschend, da nicht vorhersehbar.

Anwendungstechnische Prüfung in PVC

I. Herstellung der Walzfelle:

- 20 Die nach Tabelle 1 (**R-1, R-2**) zubereiteten Trockenmischungen werden auf einem Collin-Labormeßwalzwerk (Modell: W100E, BJ: 2005, Fa. COLLIN) jeweils 5 Minuten (Walzendurchmesser: 110 mm, 15 UpM, Friktion: -15 %) bei der angegebenen Temperatur plastifiziert. Die so erhaltenen Folien (Dicke 0,3mm) werden weiteren Messungen
25 zugeführt.

II. Durchführung des statischen Hitzetestes (SHT):

Von den nach I hergestellten Walzellen werden Teststreifen (15 mm x 15 mm) ausgeschnitten. Diese werden in einem METRASTAT-Testofen IR 700 (DR. STAPFER 5 GmbH, Düsseldorf) bei der angegebenen Temperatur bis zur signifikanten Verfärbung belastet. Im Anschluss wird der YI-Wert (Yellowness-Index) nach DIN 53381 mit einem Spectro-Guide Farbmessgerät (Fa. BYK-GARDNER) bestimmt und mit dem YI-Wert des unbelasteten Walzefelles verglichen (Nullminutenwert). Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengefasst. Es gilt, je kleiner der YI-Wert zu einem bestimmten Zeitpunkt, desto 10 besser ist das Farbverhalten.

III. Durchführung der Flammschutzprüfung:

Die oben hergestellten Walzelle werden zu Pressplatten (120x100x3mm) verarbeitet und 15 einer Flammschutzprüfung in Anlehnung an UL94 zugeführt. Der UL94-Test ist in „*Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances*“, 5th edition, October, 1996 beschrieben.

IV. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften:

20 Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels *Instron 5569* (5kN side action grips) nach ASTM D412 bestimmt.

V. Durchführung der NMR Messungen:

25 Alle Messungen wurden auf einem Bruker Avance-II 200 Festkörper-MAS-Spektrometer mit 4.7 T Magnet und einem Doppelresonanzprobenkopf für 2.5 mm Rotoren unter *magic angle spinning* (MAS) Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten Rotationsfrequenzen ν_{MAS} sind bei den entsprechenden Messungen angegeben. 30 Chemische Verschiebungen sind relativ zu den aktuell von der IUPAC empfohlenen Referenzsubstanzen angegeben (^{27}Al : 1.1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O ; ^{31}P : 85%ige Phosphorsäure), wobei die Spektrometerkalibrierung mit Hilfe der vereinheitlichten Verschiebungsskala auf die Protonenresonanz von TMS vorgenommen wurde.

35 Es wurden folgende Formulierungen geprüft:

Beispiel 8: Prüfung in Weich-PVC:

Folgende Trockenmischungen werden hergestellt (Tabelle 3)- Einwaage in Gew.-Teilen:

Tab. 3: Formulierungen

5

Komponenten	(R-1)	(R-2)
PVC (Eviopol SH 7020) K-Wert = 70	100	100
Weichmacher (DINP) ¹⁾	50	50
Zinkstearat	0,6	0,6
Hydrotalcit ²⁾	2,9	2,9
Antioxidans (Bisphenol A)	0,5	0,5
Flammschutzmittel 1 (ATH) ³⁾	60	25
Flammschutzmittel 2 (Produkt B)	--	5
Flammschutzwirkung (Brenndauer in Sek. nach 3 Zündungen)	0/1/1	0/1/1

¹⁾ Diisononylphthalat, ex BASF

²⁾ Sorbacid 911, ex SÜD CHEMIE

³⁾ Aluminiumtrihydroxid, APYRAL 40CD, ex NABALTEC

10

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, schneidet die erfindungsgemäße Formulierung (R-2) vergleichbar gut ab, wie der Stand der Technik Beispiel (R-1)

Tabelle 4: SHT (200 °C) nach II

15

Zeit [min]	(R-1)	(R-2)
3	10,3	5,8
6	10,0	5,5
9	11,0	5,7
12	11,5	6,4
15	12,9	7,4
18	13,9	8,6
21	15,5	10,3
24	18,8	12,7
27	22,0	15,8

30	25,8	19,3
33	31,7	24,9
36	40,3	33,3
39	52,9	44,5
42	70,5	62,7
45	95,3	76,7
48	110,8	85,5
51	117,2	89,2
54	118,4	90,9
57	117,6	91,3
60	115,72	92,4

Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, zeigt die erfindungsgemäße Formulierung (**R-2**) ein signifikant besseres Farbverhalten, insbesondere in Bezug auf die Anfangsfarbe als die nicht erfindungsgemäße Formulierung (**R-1**)

5

Tab. 5.: Mechanische Eigenschaften

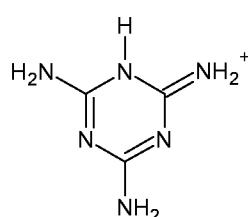
	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Young Modulus [MPa]
(R-1)	13,64	331,38	33,59
(R-2)	15,24	368,45	25,27

Tabelle 5 zeigt, dass die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formulierung (**R-2**) im Vergleich zum Stand der Technik (**R-1**) sogar noch verbessert werden.

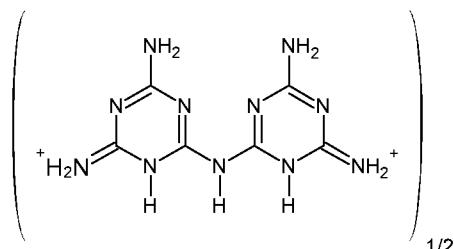
10

Ansprüche

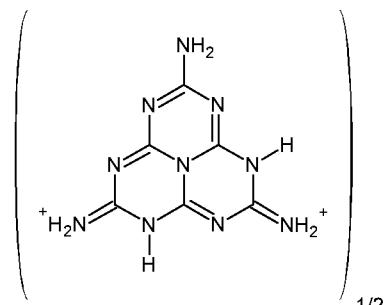
- 5 1. Flammschutzmittelzusammensetzung enthaltend
 10 (a) mindestens ein Triazin-interkaliertes Metall-Phosphat mit mindestens einer Monomereinheit der folgenden allgemeinen Formel (I):
 (A - H)⁽⁺⁾ [M_b^{m+} (H₂PO₄)_{x1}⁽⁻⁾ (HPO₄)_{x2}²⁽⁻⁾ (PO₄)_{x3}³⁽⁻⁾ (PO₃)_y⁽⁻⁾]^{(a-)*pH₂O} (I)
 wobei
 (A - H)⁽⁺⁾ ein Triazin-Derivat der Formeln (II-1), (II-2) oder (II-3)



Melamin (II-1)



Melam (II-2)



Melem (II-3)

- 20 ist;
 jedes **M** unabhängig Cu, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, TiO, ZrO, VO, B, Si, Al, Sb, La, Ti, Zr, Ce oder Sn ist;
a 1 bis 6,
b 1 bis 14,
m= 1 bis 4,
x₁, x₂, x₃, y = 0 bis 12, wobei mindestens eine der Variablen x₁, x₂, x₃ > 0 und p = 0 bis 5 ist,
 wobei gilt: a + mb = x₁ + 2x₂ + 3x₃ + y

und

(b) mindestens eine weitere von (a) verschiedene Flammschutzmittelkomponente.

5

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens eine weitere Komponente (b) eine Metallverbindung, die kein Metall-Phosphat der Komponente (a) ist, oder/und mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung ist.

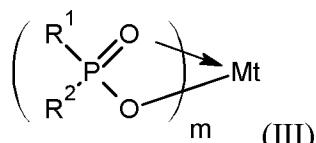
10

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass $(A-H)^{(+)}$ = (II-1) und $M = Zn$ oder Al ist.

15

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) ein Metalloxid, ein Metallhydroxid, ein Metallphosphat, ein Metallpyrophosphat, ein Hydrotalcit, ein kationisch- oder anionisch-modifizierter Organoclay, ein Stannat oder Molybdat-Salz, ein Metallborat oder Metall-Phosphinat der Formel (III) ist:

20



wobei R^1 und R^2 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder ein verzweigter $C_1 - C_6$ -Alkylrest oder ein Phenylrest; und $Mt = Ca, Mg, Zn$ oder Al und $m = 2$ oder 3 ist.

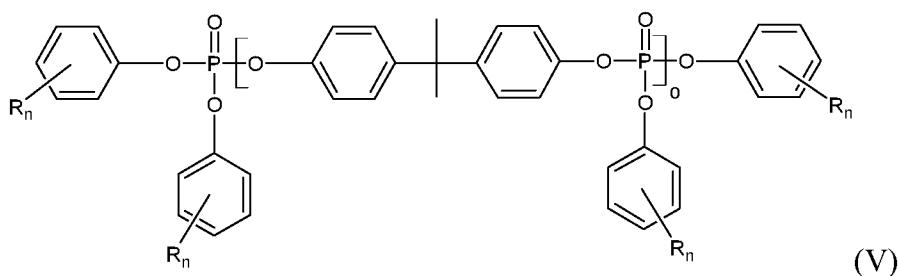
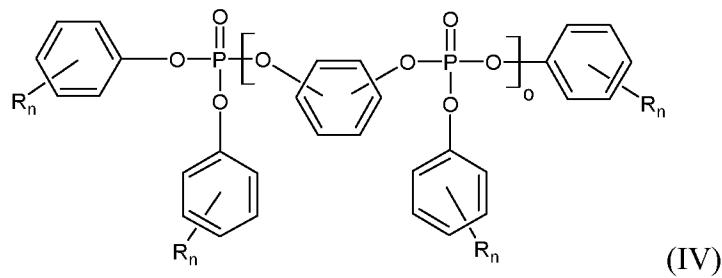
25

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) Diantimontrioxid, Diantimontetroxid, Diantimonpentoxid oder Zinkoxid ist.

30

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) Magnesiumhydroxid (Brucit), Aluminiumtrihydroxid (ATH, Gibbsite) oder Aluminiummonohydroxid (Boehmit) ist.

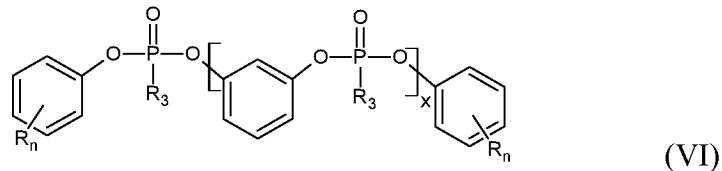
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) Magnesium-Aluminium-Hydroxo-Carbonat oder Calcium-Aluminium-Hydroxo-Carbonat ist.
- 5 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) ein alkylsulfat- oder fettsäurecarboxylat- modifizierter Hydrotalcit oder ein langkettig quaternär – ammonium-modifiziertes Tonmineral ist.
- 10 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) Ammoniumheptamolybdat, Ammoniumoctamolybdat, Zinkstannat oder Zinkhydroxystannat ist.
- 15 10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) ein Alkali-, Erdalkali- oder Zinkborat ist.
- 20 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Metallverbindung (b) Ca-, Mg-, Zn- oder Al-Phosphinat (Hypophosphit), Ca-, Mg-, Zn- oder Al-Phenyl(benzol)phosphinat oder Ca-, Mg-, Zn- oder Al- diethyl(ethan)phosphinat ist.
- 25 12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung (b) roter Phosphor, ein oligomerer Phosphatester, ein oligomerer Phosphonatester, ein zyklischer Phosphonatester, ein Thiopyrophosphorsäureester, ein Melaminpolyphosphat oder Ammoniumpolyphosphat, ein Hydroxyalkyl-Phosphinoxid, ein Tetrakis-hydroxyalkyl-Phosphoniumsalz, ein Phospholan(oxid)-Derivat oder Dihydrophosphol(oxid)-derivat, oder ein Phosphonitester, ist.
- 30 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung ein oligomerer Phosphatester der Formel (IV) oder Formel (V) ist:



5

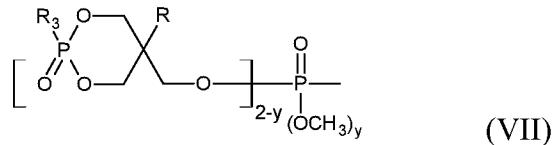
wobei jedes R jeweils unabhängig Wasserstoff, C₁ – C₄Alkyl oder Hydroxy, n = 1 bis 3 und o 1 bis 10 ist.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung ein oligomerer
Phosphonatester der Formel (VI) ist:



15 wobei R³ = Methyl oder Phenyl und x 1 bis 20 ist und R, n die Bedeutung wie in
Anspruch 13 aufweisen.

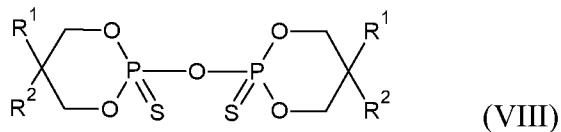
15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet,
20 dass die mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung ein zyklischer
Phosphonatester der Formel (VII) ist:



wobei y = 0 oder 2 ist.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung ein Thiopyrophosphorsäureester der Formel (VIII) ist:

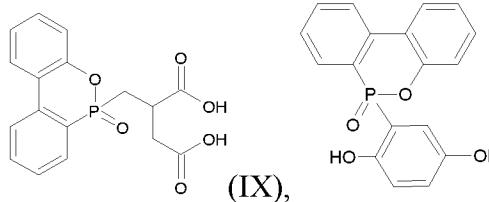
5



17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine metallfreie Phosphorverbindung als Phosphonitester in

10

Form eines Benzolmonophenylesterderivat oder als DOPO-Derivat (9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphhenanthren-10-oxid oder 6H-Dibenzo(c,e)(1,2)-oxaphosphorin-6-on)-Derivat der Formel (IX) oder (X) vorliegt:



15

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Polyole und/oder Aminouracile und/oder POSS-Verbindungen und/oder Trishydroxyethylisocyanurat und/oder Melamincyanurat und/oder Blähgraphit enthalten sind.

20

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Tripentaerythrit, das Aminouracil 1,3-Dimethyl-6-aminouracil und die POSS-Verbindung Methylsiloxan-basiert ist.

25

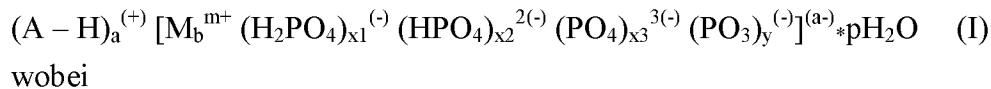
20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des mindestens ein Triazin-interkalierten Metall-Phosphates (a) und der Komponente (b) in einem Polymer oder einer Polymermischung vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-% bezogen auf das zu verarbeitende Polymer betragen.

30

21. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als Flammschutzmittel in einem Polymer, Papier, Textilien oder Wood Plastic Composites (WPC).
- 5 22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Thermoplast ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polycarbonat, Polyolefin, Polystyrol, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, ABS und Polyurethan oder ein Duroplast ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Epoxidharz, Phenolharz und Melaminharz.

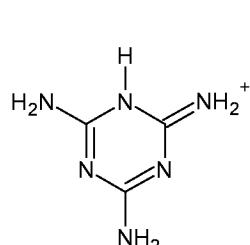
10

23. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

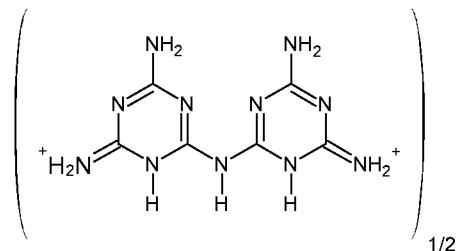


15

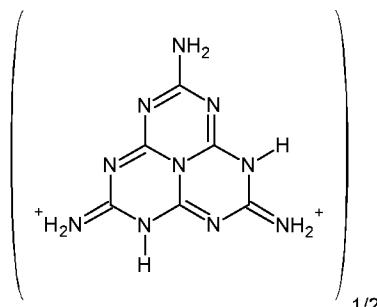
$(A - H)^{(+)}$ ein Triazin-Derivat der Formeln (II-1, II-2 oder II-3)



Melamin (II-1)



Melam (II-2)



Melem (II-3)

20

jedes $\mathbf{M} = Al$ ist,

25

a 2,

b 1,

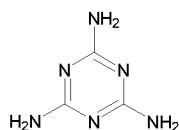
m 3,

$x_1 = 0$ oder 1 , $x_2 = 0$ oder 2 , $x_3 = 1$ oder 0 , $y = 2$ oder 0 und p 0 bis 5 ist und wobei gilt: $a + mb = x_1 + 2x_2 + 3x_3 + y$.

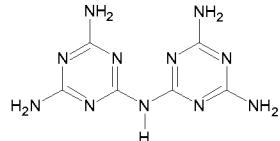
24. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 23, den Schritt enthaltend

Umsetzen einer Verbindung (A), wobei (A) ein Triazin der Formeln (II-4), (II-5) oder (II-6)

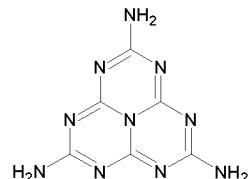
5



(II-4) Melamin



(II-5) Melam



(II-6) Melem

10

ist mit einem aziden Metall-Phosphat der Formel $H_a^{(+)}[M_b^{m+} (H_2PO_4)_{x1}^{(-)}$
 $(HPO_4)_{x2}^{2(-)} (PO_4)_{x3}^{3(-)} (PO_3)^{((a))}]^{(a-)} * pH_2O$, wobei jedes M = Al.

15

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Wasser und vorzugsweise zwischen 20 und 90 °C, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 °C und ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 °C stattfindet.

26. Verbindung erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 24 oder 25.

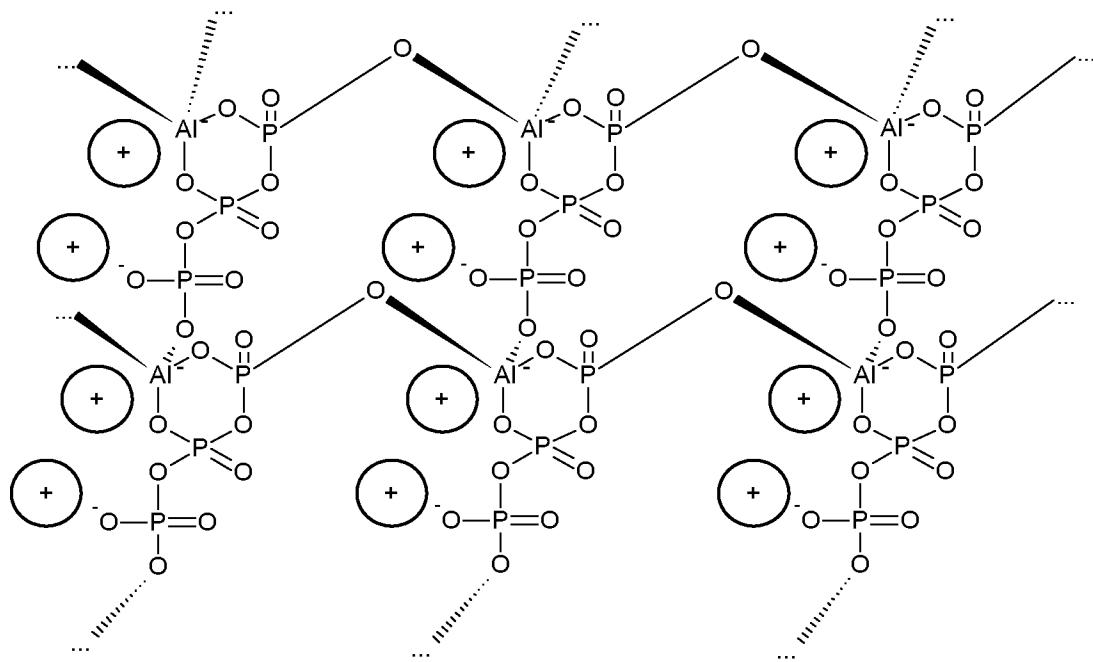


Abb. 1

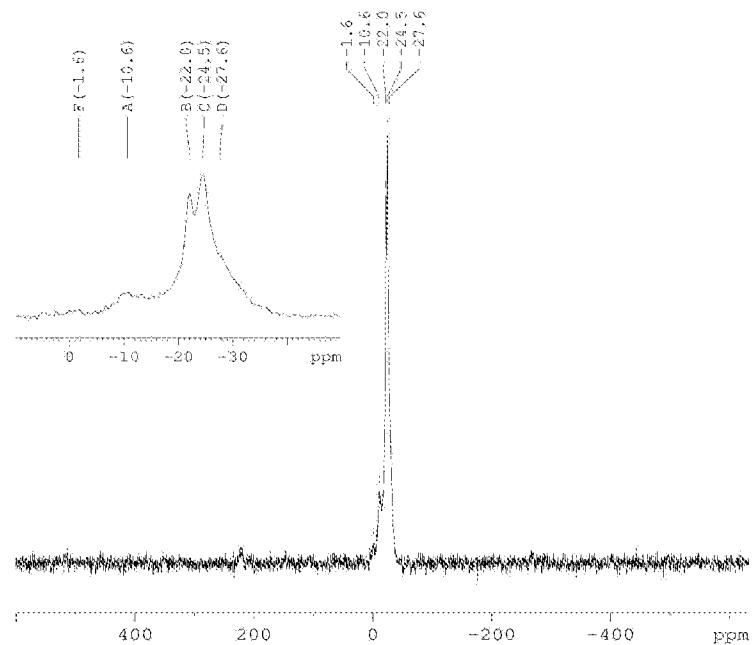


Abb. 2:

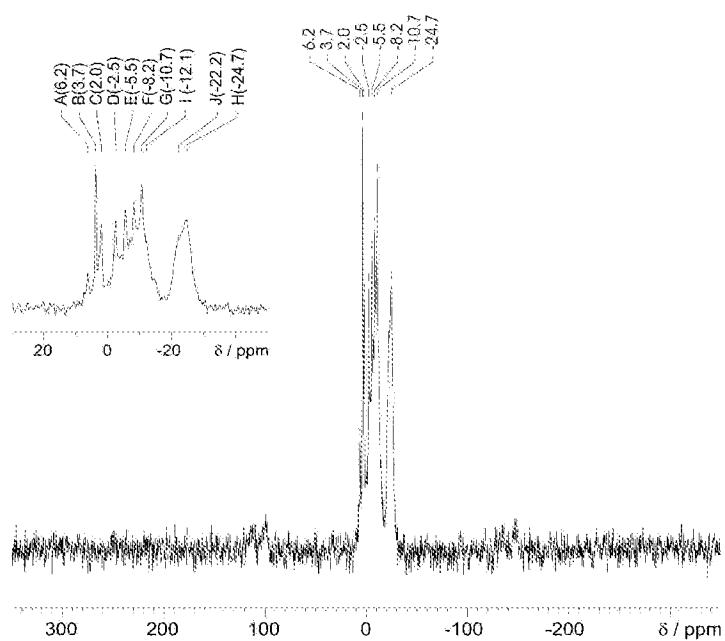


Abb. 3

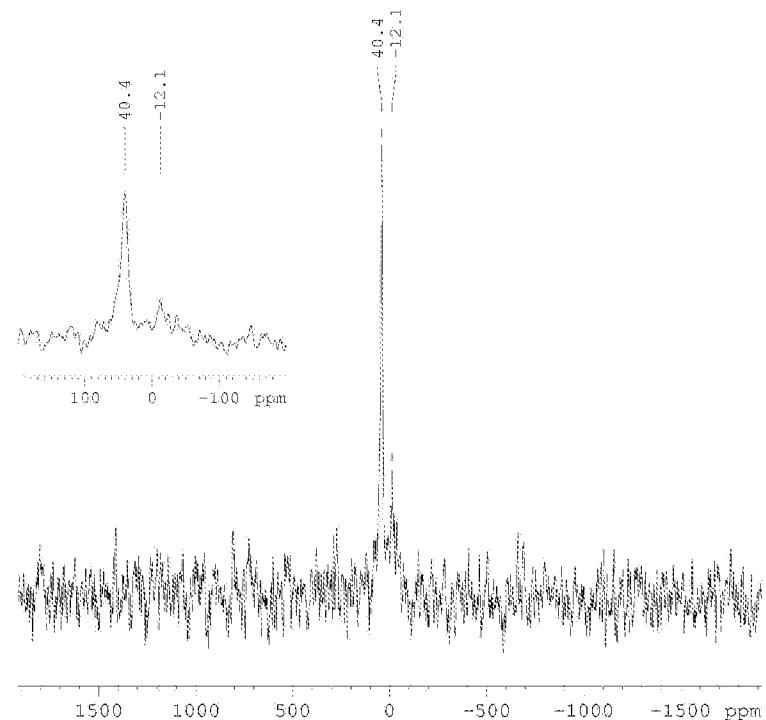


Abb. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/063567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K21/14 C08G79/02 C08K13/02
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C09K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2007 036465 A1 (CATENA ADDITIVES GMBH & CO KG [DE]) 5 February 2009 (2009-02-05) cited in the application paragraphs [0001], [0002], [0009], [0010], [0021], [0026], [0037] - [0039], [0042] - [0048], [0053] - [0054]; figure 2; example 6 ----- -/-/	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 January 2012	07/02/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Martinez Marcos, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/063567

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HIROKAZU NAKAYAMA: "INTERCALATION OF ORGANIC MOLECULES INTO LAYERED PHOSPHATES", PHOSPHORUS RESEARCH BULLETIN, vol. 23, 1 January 2009 (2009-01-01), pages 1-9, XP55017083, ISSN: 0918-4783, DOI: 10.3363/prb.23.1 Introduction; Structure of layered phosphates; Intercalation of layered phosphates -----	23-26
X	JENNY ALONGI ET AL: "Flame retardancy properties of [alpha]-zirconium phosphate based composites", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, vol. 95, no. 9, 27 April 2010 (2010-04-27), pages 1928-1933, XP55017029, ISSN: 0141-3910, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.007 Introduction; Results and discussion; Conclusions -----	1-22
X	WO 02/48248 A2 (AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT]; RAETZSCH MANFRED [AT]; DICKE RENE [AT]; MA) 20 June 2002 (2002-06-20) page 1, paragraph 4 - page 2, paragraph 2 page 4, paragraph 1-4 page 6, paragraph 3 - page 8, paragraph 1 -----	1-11, 20-22
A	"Melamine derivatives", SpecialChem S.A. , 28 June 2009 (2009-06-28), XP002667710, Retrieved from the Internet: URL: http://web.archive.org/web/20090628141703/http://www.specialchem4polymers.com/tc/Melamine-Flame-Retardants/index.aspx?id=4004 [retrieved on 2012-01-20] Melamine mono/pyro/poly phosphates -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/063567
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007036465 A1	05-02-2009	AT 539112 T CN 101815751 A DE 102007036465 A1 EP 2183314 A1 EP 2371890 A1 JP 2010534692 A KR 20100052488 A US 2011245383 A1 WO 2009015772 A1	15-01-2012 25-08-2010 05-02-2009 12-05-2010 05-10-2011 11-11-2010 19-05-2010 06-10-2011 05-02-2009

WO 0248248	A2 20-06-2002	CA 2431037 A1 CZ 20031649 A3 EE 200300287 A EP 1353994 A2 HU 0302244 A2 NO 20032712 A PL 361833 A1 SK 7482003 A3 US 2004082697 A1 WO 0248248 A2	20-06-2002 15-10-2003 15-10-2003 22-10-2003 28-10-2003 23-07-2003 04-10-2004 06-04-2004 29-04-2004 20-06-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063567

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K21/14 C08G79/02 C08K13/02
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K C09K C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2007 036465 A1 (CATENA ADDITIVES GMBH & CO KG [DE]) 5. Februar 2009 (2009-02-05) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0002], [0009], [0010], [0021], [0026], [0037] - [0039], [0042] - [0048], [0053] - [0054]; Abbildung 2; Beispiel 6 ----- -/-/	1-22

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. Januar 2012	07/02/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Martinez Marcos, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063567

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HIROKAZU NAKAYAMA: "INTERCALATION OF ORGANIC MOLECULES INTO LAYERED PHOSPHATES", PHOSPHORUS RESEARCH BULLETIN, Bd. 23, 1. Januar 2009 (2009-01-01), Seiten 1-9, XP55017083, ISSN: 0918-4783, DOI: 10.3363/prb.23.1 Introduction; Structure of layered phosphates; Intercalation of layered phosphates -----	23-26
X	JENNY ALONGI ET AL: "Flame retardancy properties of [alpha]-zirconium phosphate based composites", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, Bd. 95, Nr. 9, 27. April 2010 (2010-04-27), Seiten 1928-1933, XP55017029, ISSN: 0141-3910, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.007 Introduction; Results and discussion; Conclusions -----	1-22
X	WO 02/48248 A2 (AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT]; RAETZSCH MANFRED [AT]; DICKE RENE [AT]; MA) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Seite 1, Absatz 4 - Seite 2, Absatz 2 Seite 4, Absatz 1-4 Seite 6, Absatz 3 - Seite 8, Absatz 1 -----	1-11, 20-22
A	"Melamine derivatives", SpecialChem S.A. , 28. Juni 2009 (2009-06-28), XP002667710, Gefunden im Internet: URL: http://web.archive.org/web/20090628141703/http://www.specialchem4polymers.com/tc/Melamine-Flame-Retardants/index.aspx?id=4004 [gefunden am 2012-01-20] Melamine mono/pyro/poly phosphates -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007036465 A1	05-02-2009	AT 539112 T CN 101815751 A DE 102007036465 A1 EP 2183314 A1 EP 2371890 A1 JP 2010534692 A KR 20100052488 A US 2011245383 A1 WO 2009015772 A1	15-01-2012 25-08-2010 05-02-2009 12-05-2010 05-10-2011 11-11-2010 19-05-2010 06-10-2011 05-02-2009

WO 0248248	A2 20-06-2002	CA 2431037 A1 CZ 20031649 A3 EE 200300287 A EP 1353994 A2 HU 0302244 A2 NO 20032712 A PL 361833 A1 SK 7482003 A3 US 2004082697 A1 WO 0248248 A2	20-06-2002 15-10-2003 15-10-2003 22-10-2003 28-10-2003 23-07-2003 04-10-2004 06-04-2004 29-04-2004 20-06-2002
