

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2020 (20.02.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/035458 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/5317 (2006.01) C08K 5/5353 (2006.01)
C08K 5/5357 (2006.01) C07F 9/40 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/071616

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. August 2019 (12.08.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 119 835.3
15. August 2018 (15.08.2018) DE

(71) Anmelder: **CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG**
[DE/DE]; Rheinstraße 27, 55257 Budenheim (DE).

(72) Erfinder: **FASSBENDER, Birgit**; Canisiusstraße 12,
55122 Mainz (DE). **FUTTERER, Thomas**; An der Gries-
mühle 35, 55218 Ingelheim (DE). **WERMTER, Hendrik**;
Zum Steinmorgen 26, 65346 Eltville (DE). **WEISS, Her-
bert**; Conbruchstr. 8/3, 71665 Vaihingen an der Enz (DE).
RAMSEY, Christoph; Im Herstel 15, 55218 Ingelheim
(DE). **ACKERMANN, Niklas**; Hochheimerstr. 64, 55246
Mainz-Kostheim (DE).

(74) Anwalt: **WEBER, Roland** et al.; WSL Patentanwälte Part-
nerschaft mbB, Postfach 61 45, Kaiser-Friedrich-Ring 98,
65051 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, 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.

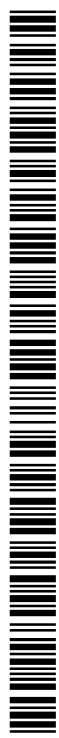
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: POLYMER COMPOSITION CONTAINING A PHOSPHONATE FLAME RETARDANT

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNG MIT PHOSPHONATFLAMMSCHUTZMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a composition, which contains a polymer material and a phosphorus-containing flame retardant on the basis of an aminomethyl bisphosphonate, to a method for producing the composition, to the use of the flame retardant and to selected structures of the flame retardant.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein Polymermaterial und ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel auf Basis eines Aminomethylbisphosphonates, ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, die Verwendung des Flammenschutzmittels sowie ausgewählte Strukturen des Flammenschutzmittels.



WO 2020/035458 A1

5

Polymerzusammensetzung mit Phosphonatflammschutzmittel

10

GEGENSTAND DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend ein Polymermaterial und ein phosphorhaltiges Flammschutzmittel auf Basis eines Aminomethylbisphosphonates, ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, die Verwendung des Flammschutzmittels sowie ausgewählte Strukturen des Flammschutzmittels.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Zur Flammschutzausrüstung von Polymermaterialien sind zahlreiche Substanzen bekannt, die alleine oder in Kombination mit weiteren Substanzen eingesetzt werden können, die ähnliche oder sich ergänzende Flammschutzeigenschaften bereitstellen. Zu den bekanntesten Flammschutzmitteln zählen halogenierte organische Verbindungen, Metallhydroxide, organische oder anorganische Phosphate, Phosphonate oder Phosphinate sowie Derivate von 1,3,5-Triazinverbindungen und Mischungen davon. Unter diesen Flammschutzmitteln kann zwischen niedermolekularen und hochmolekularen unterschieden werden. Zwar weisen hochmolekulare, d.h. polymere Flammschutzmittel wie das halogenierte Polyol Exolit OP 550 der Fa. Clariant vorteilhaft nur geringfügige Weichmacher-Effekte und ein geringes Migrationsvermögen im Polymermaterial auf, allerdings sind sie im Gegensatz zu den niedermolekularen Flammschutzadditiven bei der technischen Verarbeitung oftmals schlechter mit dem zu schützenden Polymermaterial mischbar, insbesondere bei geringer Schmelzfähigkeit. Weiterhin kann die Aushärtung des Polymermaterials durch Zusatz des hochmolekularen Flammschutzmittels negativ beeinflusst werden.

Bei einem Großteil der eingesetzten Flammschutzmittel handelt es sich daher um niedermolekulare Verbindungen. Auf diesem Gebiet sind u.a. phosphorhaltige Verbindungen als besonders effizient bekannt. Diese können sich in Polymermaterialien im Brandfall zu voluminösen Schutzschichten aufblähen, was als Intumeszenz bezeichnet wird. Hierdurch wird eine die Sauerstoffzufuhr hemmende Isolierschicht gebildet, die ein Weiterbrennen des Polymermaterials verhindert.

Weiterhin kann die flammhemmende Wirkung in der Festphase auf einer Erhöhung der Verkohlungsrate des Polymermaterials oder der Bildung von anorganischen Gläsern basieren. Zur flammhemmenden Aktivität trägt auch ein Gasphasenmechanismus bei, bei dem der Verbrennungsvorgang des Polymermaterials durch Radikalkombinationen mit PO-Radikalen, die aus der Verbrennung der Phosphorverbindung entstehen, stark verlangsamt wird. Die wichtigsten phosphorhaltigen Verbindungen stellen die halogenierten Phosphate Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP) dar. Deren Einsatz wird jedoch aufgrund der potentiellen Toxizität und der ökologischen Probleme, die mit deren Verwendung einhergehen, zunehmend eingeschränkt, insbesondere weil derartige Phosphate einer Bioakkumulation unterliegen, kommunale Kläranlagen diese jedoch nur schwer aus dem Abwasser abtrennen können. Weiterhin sind sie halogenhaltig, was im Brandfall zur Entstehung und Freisetzung von HX-Gasen und weiteren toxischen Verbindungen führt. Insbesondere im Elektronikbereich stellen derartige korrosive Brandgase ein hohes Risiko dar.

Eine Alternative zu phosphathaltigen Flammenschutzmitteln sind halogenierte und halogenfreie Phosphonate. Diese weisen im Vergleich zu den Phosphaten eine besonders ausgeprägte flammhemmende Gasphasenaktivität auf. Die DE 2 128 060 beschreibt den Einsatz von Aminomethanphosphonsäureestern mit einem Phosphorgehalt von bis zu 23,2 Gew-% als Flammenschutzmittel in Polyurethanen. Die Aminomethanphosphonsäureester werden aus Hexamethylentetramin und Di-alkyl- oder Diarylphosphonaten hergestellt. Zur Anwendung dieser Phosphonate werden diese zusammen mit weiteren gegebenenfalls erforderlichen Zusatzmitteln in der Polyolkomponente eines Polyurethanbildungsgemisches gelöst und hierzu ein Polyisocyanat gegeben. Die NH-Gruppen enthaltenden Ester werden durch eine Addition an die Isocyanatgruppe in das Polymermaterial inkorporiert.

Die EP 0 001 996 betrifft die Herstellung von *N,N*-Bis-(2-hydroxylalkyl)aminomethan-phosphonsäuredimethylestern, die hauptsächlich als flammhemmende Zusätze in Polymermaterialien, insbesondere in Polyurethanen, eingesetzt werden. Zu deren Synthese wird einem Gemisch aus Dimethylphosphit und Oxazolidin eine H-acide Verbindung als Katalysator zugesetzt. Die Produkte weisen eine endständige sekundäre Hydroxylgruppe auf und können so bei Zugabe zur Polyolkomponente eines Polyurethanbildungsgemisches in das Polymermaterial eingearbeitet werden. Die zugesetzten H-aciden Stoffe verbleiben dann jedoch im Polymermaterial, was zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften führen kann. Alternativ müssen sie vor Zugabe zur Polyolkomponente in ihre entsprechenden Alkalisalze überführt werden, um sie von den Phosphonsäureestern trennen zu können.

Die CA 2 027 078 betrifft Aminomethanphosphonsäurearylester, die als Flammenschutzmittel in Schäumen, Thermoplasten und Duroplasten eingesetzt werden können. Die entsprechenden Verbindungen werden durch Reaktion eines Amins mit Trialkyl- oder Triarylphosphiten und Paraformaldehyd hergestellt. Die Produkte können entweder im Extrusionsprozess dem zu verarbeitenden Polymermaterial zugesetzt werden oder als Additiv der Co-Kondensationskomponente in einer Polykondensationsreaktion dienen.

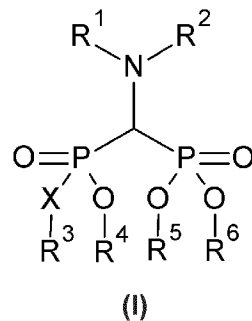
Aus Liu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* (2017), 56, 8789-8696 sind DOPO-Derivate mit Flammwirkung bekannt, die aus DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide), Paraformaldehyd und Piperazin hergestellt werden. Diese sind halogenfrei und besitzen eine flammhemmende Wirkung beim Einsatz in Polycarbonaten. Allerdings weisen auch diese Verbindungen, wie die der vorgenannten Dokumente, nur eine geringe thermische Stabilität auf, die auf die schwache P-C-Bindung der P-CH₂N-Gruppe zurückzuführen ist. Zwar ist die P-C-Bindung chemisch und thermisch grundsätzlich stabil, allerdings stabilisiert die α -Aminogruppe das durch die Homolyse entstehende Kohlenstoffradikal, sodass die Spaltung der P-C-Bindung in diesen Flammenschutzmitteln bereits bei relativ niedrigen Temperaturen abläuft. Da das tertiäre Amin, das sich durch die Homolyse bildet, eine geringe Molmasse aufweist, entweicht dieses als flüchtige Komponente und verursacht einen entsprechenden Masseverlust. Ist das Flammenschutzmittel in ein Polymermaterial eingebettet, können sich durch die Freisetzung des Amins verstärkt Rauchgase bilden. Aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur werden die Flammenschutzmittel teilweise bereits beim Formungsprozess des Polymermaterials, in das sie eingearbeitet werden, abgebaut. Ein weiterer Nachteil dieser Flammenschutzmittel ist, dass sie aufgrund ihres geringen Phosphoranteils dem Polymermaterial in hohen Konzentrationen zugesetzt werden müssen, wodurch Verarbeitbarkeit, Flexibilität und weitere Produkteigenschaften des Polymermaterials erheblich beeinträchtigt werden.

AUFGABE

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung daher darin, eine Zusammensetzung mit einem Polymermaterial bereitzustellen, welche ein halogenfreies Flammenschutzmittel mit ähnlichen oder sogar besseren Flammsezeigenschaften als die aus dem Stand der Technik bekannten aufweist, das in geringeren Konzentrationen in der Zusammensetzung bei gleichzeitig guter flammhemmender Wirkung einsetzbar ist, das sich erst bei höheren Temperaturen als die bekannten Flammenschutzmittel, vorzugsweise weit oberhalb der Verarbeitungs- und/oder Herstelltemperatur und kurz unterhalb oder bei der Zersetzungstemperatur des Polymermaterials, zersetzt und bei dessen Zersetzung im Polymermaterial eine geringere Rauchgasdichte und/oder eine niedrigere Rauchgastoxizität auftritt.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

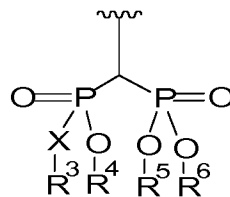
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Zusammensetzung, welche ein Polymermaterial, insbesondere ein thermoplastisches oder duroplastisches Polymermaterial, und darin enthalten und/oder gebunden ein halogenfreies Flammenschutzmittel in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, aufweist, wobei das Flammenschutzmittel eine Verbindung der Formel (I), dessen korrespondierendes Ammoniumsalz, dessen korrespondierendes Phosphonatsalz oder ein Gemisch der vorgenannten ist:



wobei

- (i) R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Substituenten sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, mononuklearen und multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, oder
- (ii) R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen gesättigten oder einfach ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Heterozyklus mit 4-8 Ringatomen, die ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Silizium und

Stickstoff, bilden, wobei an dem Heterozyklus, wenn er als Ringatome Stickstoffatome aufweist, diese Stickstoffatome mit H, einer Alkyl-, einer Aryl- oder einer Methylbisphosphonatgruppe der folgenden Struktur (II) substituiert sind,



(II)

und wobei an dem Heterozyklus, wenn er als Ringatome Kohlenstoff, Phosphor oder Silizium aufweist, diese Atome Substituenten aufweisen können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl, Aryl, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OH, -OR, =O, -I, -Cl, -Br, mit R= Alkyl, Aryl,

und wobei -X- ein Sauerstoffatom, -O-, ist oder -X- eine **Einfachbindung** ist und

wobei

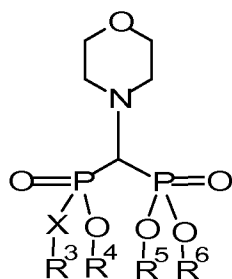
(i) **R³, R⁴, R⁵ und R⁶** gleiche oder verschiedene Substituenten sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, Kationen, wobei das Kation Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, NH₄⁺ oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist, wobei

(ia) wenn **R¹ und R²** gleich Methyl sind, **R³, R⁴, R⁵ und R⁶** gleiche oder verschiedene Substituenten sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, Kationen, wobei das Kation Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist und/oder

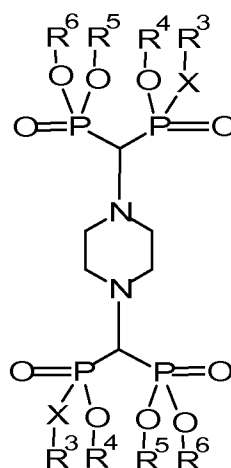
- (ii) wenn $-X-$ ein Sauerstoffatom, $-O-$, ist, $-OR^3$ und $-OR^4$ gemeinsam und/oder $-OR^5$ und $-OR^6$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphonatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphonsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden, und/oder
- (iii) wenn $-X-$ eine Einfachbindung ist, R^3 und $-OR^4$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphinatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphinsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden und/oder $-OR^5$ und $-OR^6$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphonatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphonsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden

Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel können nach dem in der DE 31 33 308 A1 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Nach diesem können Alkylaminomethan-diphosphonsäuren bzw. deren Acrylderivate in sehr guten Ausbeuten erhalten werden, wenn man die Reaktionsprodukte aus Acetanhydrid oder Acetylchlorid und phosphoriger Säure mit Alkylformamiden in stöchiometrischen Verhältnissen umsetzt. Zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute soll die Reaktionstemperatur der ersten Umsetzungsstufe, d.h. der Umsetzung von Acetanhydrid bzw. Acetylchlorid mit phosphoriger Säure, zwischen 40-60°C gehalten werden. Anstelle der Edukte Acetanhydrid bzw. Acetylchlorid und phosphoriger Säure lässt sich im ersten Reaktionsschritt auch eine Mischung aus Phosphortrichlorid und Essigsäure einsetzen. Als geeignete Alkylformamide werden u.a. Mono- als auch Dialkylformamide wie beispielsweise Methyl- und Dimethylformamid, Ethyl- und Diethylformamid sowie die Formylverbindungen von Morpholin, Piperidin, Pyrolidin, Oxazolidin, Alkanolaminen beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführung bilden R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen Morpholin- oder Piperidinring, besonders bevorzugt Strukturen gemäß Formel (II) und (III).



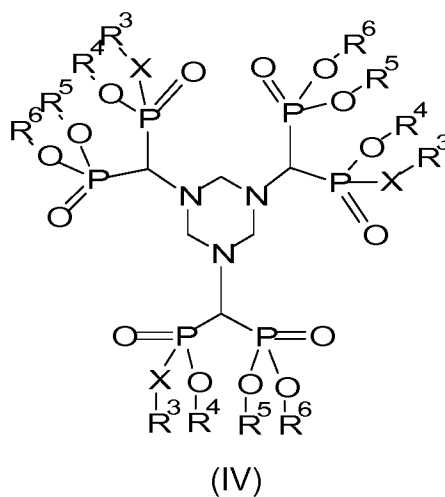
(II)



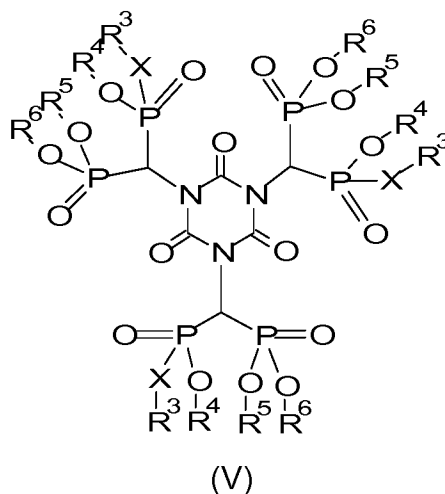
(III)

Vorzugsweise sind in diesen Strukturen $X = -O-$ und R^3, R^4, R^5 und R^6 H, Na^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} oder Al^{3+} .
 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind alle Reste R^3, R^4, R^5 und R^6 H. In einer
 weiteren bevorzugten Ausführungsform sind drei der Reste R^3, R^4, R^5 und R^6 Natrium und ein Rest
 H.

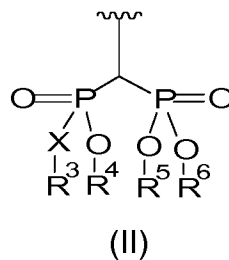
In einer weiteren Ausführungsform bilden R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen 1,3,5-Triazincyclohexanring, besonders bevorzugt eine Struktur gemäß Formel (IV).



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricyclohexanring, besonders bevorzugt eine Struktur gemäß Formel (V).



In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind **R¹** und **R²** gleiche oder verschiedene Substituenten, wobei mindestens einer der Substituenten Melamin ist, wobei die Stickstoffatome der Aminogruppen mit H, einer Alkyl-, einer Aryl- oder einer Methylbisphosphonatgruppe der folgenden Struktur (II) substituiert sind.



Besonders bevorzugt ist an jedem der Stickstoffatome der Aminogruppen einer der Substituenten H und der andere eine Methylbisphosphonatgruppe der Struktur (II). In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind ist an jedem der Stickstoffatome beide Substituenten eine Methylbisphosphonatgruppe der Struktur (II).

10

Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel weisen eine höhere Thermostabilität als die aus dem Stand der Technik bekannten Phosphonate auf, bei denen der Kohlenstoff in α -Stellung zum Stickstoff nur mit einer Phosphonatgruppe substituiert ist. Das bedeutet, dass die Zersetzungstemperatur höher als bei vergleichbaren bekannten Phosphonaten ist. Im erfindungsgemäßen Zusammenhang wird die Zersetzungstemperatur als die Temperatur verstanden, bei der ein Masseverlust einer trockenen Probe des Flammenschutzmittels von 2 Gew-% erreicht wird. Beispielsweise erreicht Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP, CAS: 6419-19-8) einen Masseverlust von 2 Gew-% bereits bei 176,4°C (siehe Figur 5). Ein entsprechender Masseverlust wird bei den erfindungsgemäßen Phosphonaten erst bei deutlich höheren Temperaturen erzielt (siehe Figuren 2 und 4). Der Masseverlust der Probe in Abhängigkeit der Temperatur kann durch Thermogravimetrie bestimmt werden. „Trocken“ bedeutet in diesem Fall, dass der Wassergehalt des Flammenschutzmittels < 0,5 Gew-% beträgt. Der Wassergehalt des Flammenschutzmittels kann durch die dem Fachmann bekannten Methoden wie beispielsweise Kolorimetrische Karl-Fischer-Titration oder NIR-Spektroskopie ermittelt werden. Das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel eignet sich insbesondere für die Einarbeitung in ein Polymermaterial, das durch Extrusion verarbeitet werden soll, da es sich bei den für die Extrusion üblichen Verarbeitungstemperaturen nicht zersetzt, sondern erst bei den bei Bränden auftretenden höheren Temperaturen und dann seine flammeschützende Wirkung entfaltet.

15

20

25

Zusätzlich weist das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel vorteilhaft auch eine geringere Entwicklung von Rauchgasen auf. Dies äußert sich in einer höheren Restmasse nach der Zersetzung.

30

Die Erfinder gehen davon aus, dass die erhöhte Thermostabilität der erfindungsgemäßen Flamm-
schutzmittel auf deren besondere Struktur zurückzuführen ist. Prinzipiell erfolgt bei der thermischen
Zersetzung von Aminomethanphosphonaten eine Bindungsspaltung zuerst an der schwachen P-
C-Bindung der P-CH₂N-Gruppe. Zwar ist die P-C-Bindung grundsätzlich chemisch und thermisch
5 stabil, allerdings stabilisiert die α -Aminogruppe das durch die Homolyse entstehende Kohlenstoff-
radikal, sodass die P-C-Bindungsspaltung bei Aminomethanphosphonaten bereits bei geringerer
Temperatur abläuft. Da bei den Verbindungen aus dem Stand der Technik die α -Aminogruppe ein
relativ niedriges Molekulargewicht aufweist, kann das korrespondierende Amin nach der Homolyse
als gasförmiges Produkt entweichen. Das Entweichen des Amins stellt eine thermodynamische
10 Triebkraft der Reaktion dar, sodass diese bevorzugt abläuft. Bei den Flammenschutzmitteln der vor-
liegenden Erfindung ist an das Kohlenstoffradikal in α -Stellung zur Aminogruppe eine weitere Phos-
phonatgruppe gebunden. Dadurch weist das Amin ein höheres Molekulargewicht auf, wodurch es
grundsätzlich nur zu einem weitaus geringeren Anteil entweicht. Damit das Amin bei niedrigeren
Temperaturen entweichen kann, müsste dies eine geringere Masse aufweisen, was nur dadurch
15 erreicht werden kann, dass auch die P-C-Bindung zur zweiten Phosphonatgruppe homolytisch ge-
spalten wird. Da hierdurch allerdings ein besonders instabiles Carbanion entstehen würde, läuft
diese Reaktion nicht oder nahezu gar nicht ab. Entsprechend ist bei der Zersetzung in einem Po-
lymermaterial eine deutlich geringere Aminfreisetzung und damit auch eine geringere Rauchgas-
entwicklung zu beobachten. Weiterhin wird dadurch, dass das Amin nach der Bindungsspaltung
20 nicht sofort entweicht, auch die Rückreaktion, also die Kombination der beiden Radikale zur Aus-
gangsverbindung, ermöglicht. Die oben genannten Effekte tragen dazu bei, dass die Spaltung der
P-C-Bindung nicht so vorteilhaft ist, wie bei den Verbindungen aus dem Stand der Technik, sodass
die erfindungsgemäßen Aminomethanphosphonate eine deutlich erhöhte Thermostabilität aufwei-
sen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Zersetzungstemperatur, d.h. ein
Masseverlust des trockenen Flammenschutzmittels von 2 Gew.-%, erst ab einer Temperatur von
200°C, besonders bevorzugt 220°C, am bevorzugtesten ab einer Temperatur von 245°C erreicht.

30 Da das Kohlenstoffatom in α -Stellung zur Aminogruppe zweifach mit einer Phosphonatgruppe sub-
stituiert ist, weisen die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel einen höheren Phosphorgehalt als
die bekannten Phosphonate aus dem Stand der Technik auf. Es wurde festgestellt, dass die flamm-
hemmende Wirkung der phosphorhaltigen Flammenschutzmittel mit steigendem Phosphorgehalt zu-
nimmt. Daher ist die Effektivität, d.h. die flammhemmende Wirkung pro Masseinheit eingesetztem
35 Flammenschutzmittel, der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel besonders hoch. Selbst bei gerin-
gen Konzentrationen an Flammenschutzmittel im Polymermaterial kann daher eine gute flammhem-
mende Wirkung erzielt werden. Gleichzeitig werden die Eigenschaften des Polymermaterials, ins-

5 besondere die Verarbeitbarkeit und Bruchdehnung, kaum beeinflusst. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Phosphorgehalt des Flammenschutzmittels wenigstens 19,5 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 21,5 Gew.-%, am bevorzugtesten wenigstens 23,5 Gew.-%. Damit der Phosphorgehalt des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels hoch ist, weisen die Reste R^1 - R^6 vorteilhaft eine möglichst geringe Masse auf.

10 Insbesondere beim Zusatz als Additiv einer oder mehrerer Komponenten einer vorzugsweise katalysierten Polymerisationsreaktion kann es vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel als Salz oder Ester, besonders bevorzugt als Salz einzusetzen. Hierdurch wird eine mögliche Wechselwirkung freier Säuregruppen des Flammenschutzmittels mit den Komponenten, z.B. mit dem Katalysator der Reaktion vermieden. Auch bei pH sensiblen Polymermaterialien, d.h. Polymermaterialien, die sich unter Einwirkung von Säuren in ihrer Struktur verändern und/oder zersetzt werden, ist das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel vorteilhaft als Salz oder Ester einzusetzen. Weiterhin kann für derartige Anwendungen die Salzform in Wasser gelöst und auf eine Weise mit dem
15 Polyol homogen vermischt werden. Wenn das Flammenschutzmittel als Ester eingesetzt wird, kann dies durch die Hydrophobierung zusätzlich zu einer besseren Anbindung an die Matrix beitragen, was wiederum zu einer besseren Mechanik und geringeren Migration aus dem Polymer führt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind daher mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei, am bevorzugtesten vier der Gruppen R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ein Kation, wobei das Kation Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist. Besonders bevorzugt sind Na^+ und Ca^{2+} . Am bevorzugtesten ist der Einsatz von
25 Na^+ als Kation, da dieses eine geringe Molmasse aufweist und dadurch der Gewichtsanteil von Phosphor am Flammenschutzmittel möglichst hoch gehalten werden kann.

Insbesondere wenn das zu schützende Polymer kein unpolares Polyolefin sondern ein polares Polymer wie ein Polyamid, ein Polyurethan, ein Polyharnstoff oder ein Polyester ist, kann es vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel als Säure einzusetzen. Speziell beim Einsatz als Co-Kondensations-/Additionskomponente ist das Flammenschutzmittel vorzugsweise eine Säure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind daher mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei, am bevorzugtesten vier der Gruppen R^3 , R^4 , R^5 und R^6 H. Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel vorzugsweise
35 in der Form der Säure einem Polyurethanschäumungsprozess als Co-Additionskomponente zugesetzt werden. Ohne an diese Theorie gebunden zu sein, gehen die Erfinder davon aus, dass durch die Reaktion von Isocyanat und Phosphonsäuregruppe das Flammenschutzmittel unter Ausbildung einer besonders stabilen P-O-C(=O)-N Gruppe in das Polymer eingebaut wird, was sich positiv auf

das Zersetzungsverhalten des Polyurethans auswirkt. Ähnliches gilt für andere Polymere, die durch Polyaddition hergestellt werden, beispielsweise Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyethylenglycole und Polyharnstoffe. Auch hier reagiert die Phosphonsäuregruppe mit einer der Komponenten und wird hierdurch in das Polymer eingebaut. Besonders bevorzugt ist daher der Einsatz der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel in Form der Säure als Co-Additionskomponente in der Herstellung dieser Polymere.

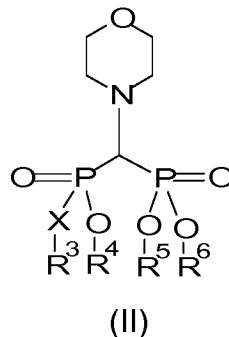
In Analogie wird in einer bevorzugten Ausführungsform das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel in Form der Säure als Co-Kondensationskomponente in einer Polykondensationsreaktion eingesetzt. Die Erfinder gehen hier davon aus, dass die Phosphonsäuregruppen mit den Hydroxyl- oder Amingruppen der Komponenten der Kondensationsreaktion reagieren und hierdurch in das Polymer eingebaut werden. Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel werden daher bevorzugt in der Form der Säure als Co-Kondensationskomponente in der Herstellung von Polyestern, Polycarbonaten und Polyamiden eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Reste R^3 und/oder R^4 und/oder R^5 und/oder R^6 organische Reste mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen. Aus dem Stand der Technik sind Phosphonsäureester mit kurzkettigen Kohlenstoffresten, insbesondere Methyl, bekannt. Da diese unter Zersetzungsbedingungen eine alkylierende Wirkung haben, können sie jedoch hochtoxisch sein. Beispielsweise kann die menschliche DNA nachhaltig geschädigt werden. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Alkylierungswirkung jedoch stark ab.

Polymermaterialien, in die das Flammenschutzmittel eingebracht werden kann, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylbutyral (PVB), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyamid (PA), Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethan (PU), Thermoplastischen Polyurethanen (TPU) Polyharnstoff, Polyphenylenoxid, Polyacetal, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyoxymethylen, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfon, Polysulfonat, Polytetrafluoroethylen, Polyharnstoff, Formaldehydharze, Melaminharze, Polyetherketon, Polyvinylchlorid, Polylactid, Polysiloxan, Phenolharze, Epoxidharze, Poly(imid), Bismaleimid-Triazin, thermoplastischem Polyurethan, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA), Polylactid (PLA), Polyhydrobuttersäure (PHB), Copolymeren und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere. Besonders bevorzugt ist der Einsatz des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels in Schäumen der vorgenannten Polymermaterialien, besonders bevorzugt in Polyurethanschäumen. Hierbei wird das Flammenschutzmittel vorzugsweise als Additiv oder Co-Kondensations-/Additionskomponente der Polyolkomponente beigelegt. Wenn das Flammenschutzmittel als Additiv beigelegt wird, so ist dieses

vorzugsweise ein Salz oder ein Ester. Wenn das Flammenschutzmittel als Co-Kondensations-/Additionskomponente beigelegt wird, so ist dieses vorzugsweise eine Säure.

- 5 Besonders bevorzugt bilden bei den hierfür eingesetzten Flammenschutzmitteln R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen Morpholinring, sodass ein Flammenschutzmittel mit Struktur der Formel (II) erhalten wird.



- 10 Es wurde beobachtet, dass diese Phosphonate nicht nur einen flammhemmenden Effekt aufweisen, sondern dass sie auch die Polyurethanschäumung katalysieren können.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymermaterial das Flammenschutzmittel in einer Menge von wenigstens 1,5 Gew.-% oder wenigstens 5 Gew.-% oder wenigstens 10 Gew.-% oder
 15 wenigstens 15 Gew.-% und/oder in einer Menge von höchstens 35 Gew.-% oder höchstens 30 Gew.-% oder höchstens 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymerzusammensetzung.

- Bei diesen Mengenverhältnissen wird einerseits eine gute Flammschutzwirkung der Polymerzusammensetzung gewährleistet und andererseits werden die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften des Polymermaterials nur wenig beeinflusst.
 20

- Das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel kann mit Vorteil in Kombination mit anderen Flammschutzmitteln, z.B. mit solchen, die den Flammschutz durch einen anderen Mechanismus bewirken, eingesetzt werden. Durch die Wechselwirkung des erfindungsgemäßen Flammschutzmittels
 25 mit anderen Flammschutzmitteln kann ein synergistischer Effekt, d.h. ein Effekt, der über die bloße Summe der flammhemmenden Wirkung der einzelnen Komponenten hinausgeht, erzielt werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymermaterial wenigstens eine weitere flammeschützende Komponente, die vorzugsweise ausgewählt ist unter Stickstoffbasen, Melamin-
 30 derivaten, Phosphaten, Pyrophosphaten, Polyphosphaten, organischen und anorganischen Phosphinaten, organischen und anorganischen Phosphonaten und Derivaten der vorgenannten Verbindungen.

dungen, vorzugsweise ausgewählt unter Ammoniumpolyphosphat, mit Melamin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen, Polysiloxanen, Silikonen oder Polystyrolen beschichteten und/oder beschichteten und vernetzten Ammoniumpolyphosphatpartikeln, sowie 1,3,5-Triazinverbindungen, einschließlich Melamin, Melam, Melem, Melon, Ammelin, Ammelid, 2-Ureidomelamin, Acetoguanamin, Benzoguanamin, Diaminphenyltriazin, Melaminsalze und -addukte, Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat, Aluminiumdiethylphosphinat, Melaminpolyphosphat, oligomere und polymere 1,3,5-Triazinverbindungen und Polyphosphate von 1,3,5-Triazinverbindungen, Guanin, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, Ethylendiaminphosphat, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Borphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat, Triallylisocyanurat und Derivaten der vorgenannten Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymermaterial für eine bessere Dispergierbarkeit der weiteren Flammenschutzkomponente Wachse, Silikone, Siloxane, Fette oder Mineralöle.

Vorzugsweise enthält das Polymermaterial neben dem erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel als weitere Flammenschutzkomponente ein Phosphat, insbesondere Ammoniumpolyphosphat. Da die Festphasenaktivität von Phosphaten in der Regel die der Phosphonate übersteigt, Phosphonate hingegen eine höhere Gasphasenaktivität aufweisen, kann durch die Kombination eine besonders ausgeprägte flammhemmende Wirkung erzielt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis von erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel zu der wenigstens einen weiteren Flammenschutzkomponente im Polymermaterial 1:18 bis 1:1, vorzugsweise 1:9 bis 1:4 und besonders bevorzugt 1:6 bis 1:4. Diese Verhältnisse treffen auch für die Verwendung von Ammoniumpolyphosphat als weitere Flammenschutzkomponente zu.

Weiterhin bevorzugt enthält das Polymermaterial neben dem erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel weitere Füllstoffe, die unter Calciumcarbonat, Silicaten, wie Talk, Ton oder Glimmer, Kaolin oder Wolastonit, Kieselerde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasern und Glaskugeln sowie Holzmehl, Cellulosepulver und Rußen und Graphiten ausgewählt sind. Diese Füllstoffe können weitere gewünschte Eigenschaften des Polymermaterials bewirken. Insbesondere kann dadurch der Preis des Polymermaterials herabgesetzt werden, das Polymermaterial gefärbt werden oder dessen mechanische Eigenschaften verbessert werden, z.B. durch eine Verstärkung mit Glasfasern.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das Polymermaterial insgesamt einen Halogengehalt von < 1500 Gew.-ppm, vorzugsweise < 900 Gew.-ppm auf. Der Halogengehalt kann durch die dem Fachmann gängigen Analysemethoden wie Combustion Ionenchromatographie (CIC) ermittelt werden. Der besonders niedrige Halogengehalt ist vorteilhaft gegenüber den

Flammschutzmitteln aus dem Stand der Technik, da bei den bekannten Flammschutzmitteln unerwünscht viel Halogen in Form von anorganisch und organisch gebundenen Halogenen eingebracht wurde. Der Begriff „halogenfrei“ im Sinne der Erfindung erlaubt geringe Verunreinigungen an Halogen in den vorgenannten Höchstmengen. Halogen soll allerdings generell gering gehalten werden, um die nachteiligen Auswirkungen der Halogene zu vermeiden.

Wird das Flammschutzmittel in einem Umformungsprozess in das zu schützende Polymermaterial eingearbeitet, so wird bei der Einarbeitung des Flammschutzmittels vorteilhaft ein Dispergierhilfsmittel verwendet. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist in dem erfindungsgemäßen Polymermaterial deshalb ein Dispergierhilfsmittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des erfindungsgemäßen Flammschutzmittels enthalten, wobei das Dispergierhilfsmittel vorzugsweise unter Fettsäureamiden, einschließlich Fettsäuremonoamiden, Fettsäurebisamiden und Fettsäurealkanolamiden, wie Oleamiden und Erucamiden, unter Fettsäureestern, einschließlich Glycerolestern und Waxestern, unter C16- bis C18-Fettsäuren, unter Fettsäurealkoholen, einschließlich Cetyl- und Stearyl-Fettsäurealkoholen, unter natürlichen und synthetischen Wachsen, Polyethylenwachsen und oxidierten Polyethylenwachsen und unter Metallstearaten, vorzugsweise Ca-, Zn-, Mg-, Ba-, Al-, Cd- und Pb-Stearaten, ausgewählt ist. Die Zugabe der vorgenannten Dispergierhilfsmittel verbessert die Dosierbarkeit des Flammschutzmittels, die Extrudierbarkeit des Polymermaterials und die Homogenität des dispergierten Flammschutzmittels innerhalb des Polymermaterials.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das erfindungsgemäße Flammschutzmittel einen Gehalt an freiem Wasser (Feuchtegehalt) von < 0,6 Gew.-%, vorzugsweise < 0,4 Gew.-% auf. Ein niedriger Wassergehalt verbessert ebenfalls die Dosierbarkeit des Flammschutzmittels, die Extrudierbarkeit des Polymermaterials und die Homogenität des dispergierten Flammschutzmittels innerhalb der Zusammensetzung und verhindert hydrolysebedingte Zersetzung.

Das Flammschutzmittel kann durch verschiedene Verfahren in das Polymermaterial eingebracht werden. Zunächst einmal kann das Flammschutzmittel während des Formungsprozesses in das Polymermaterial eingearbeitet werden. Wird das Polymermaterial beispielsweise durch Extrusion verarbeitet, kann das Flammschutzmittel im Extrusionsprozess, z.B. mittels eines Masterbatches zugeführt werden. Ein Masterbatch in Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polymermaterial in der Form von Granulat oder Pulver, welches das Flammschutzmittel und die ggf. weiteren Zusatzstoffe in Konzentrationen enthält, die höher sind als in der Endanwendung. Der Masterbatch oder verschiedene Masterbatches werden zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymermaterials mit weiterem Polymermaterial ohne das im Masterbatch enthaltene Flammschutzmittel in solchen Mengen bzw. Verhältnissen vereinigt, welche den gewünschten Konzentrationen des Flamm-

schutzmittels im Endprodukt entsprechen. Masterbatches haben gegenüber dem Zusatz von verschiedenen Stoffen in Form von Pasten, Pulvern oder Flüssigkeiten den Vorteil, dass sie eine hohe Prozesssicherheit gewährleisten und sehr gut zu verarbeiten und zu dosieren sind. Durch die Extrusion wird das Flammenschutzmittel gleichmäßig im Polymermaterial verteilt.

5

In einer anderen Ausführungsform ist das Flammenschutzmittel eine Co-Kondensationskomponente oder eine Co-Additionskomponente des Polymermaterials, die bei der Herstellung des Polymermaterials durch Polykondensation oder Polyaddition verwendet wird. Das Flammenschutzmittel kann so an das Polymermaterial gebunden werden. Der Einbau des Flammenschutzmittels in das Polymer

10 kann mittels geeigneter Analysentechniken, insbesondere ^{31}P -NMR-Spektroskopie, nachgewiesen werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymermaterial ein Polyester oder ein Polyurethan. Eine entsprechende Vorgehensweise hat den Vorteil, dass das Flamm-

schutzmittel an das Polymermaterial fest gebunden ist und somit kaum oder gar nicht aus dem Polymermaterial entweichen kann, d.h. das „Leaching“ ist entsprechend gering.

15

Die Erfindung umfasst auch ein Flammenschutzmittel, welches eine Verbindung der Formel I, dessen korrespondierendes Ammoniumsalz, dessen korrespondierendes Phosphonatsalz oder ein Gemisch der vorgenannten ist, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine der Gruppen R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gleich H oder ein Kation ist, wobei das Kation Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+

20 oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist.

Die Erfindung umfasst auch die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel I, dessen korrespondierenden Ammoniumsalzes, dessen korrespondierenden Phosphonatsalzes oder eines Gemisches der vorgenannten, als Flammenschutzmittel zur Flammschutzausrüstung von Polymermaterial, insbesondere von thermoplastischem Polymer.

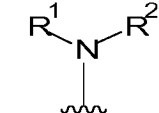
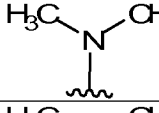
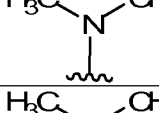
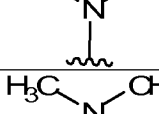
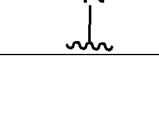
25

BEISPIELE

Die Erfindung wird nun anhand von konkreten Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln, Herstellungsbeispielen für erfindungsgemäße Zusammensetzungen sowie anhand von Flammenschutzbeispielen und der angefügten Figuren weiter erläutert.

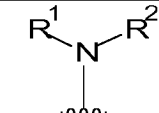
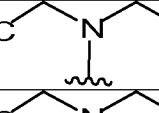
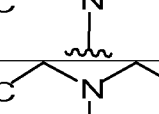
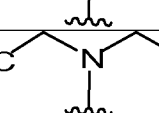
5

Konkrete Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln**Ausführungsformen mit Dimethylgruppe**

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1		-O-	H	H	H	H
2		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
3		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
4		-O-	H	Na	Na	Na

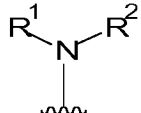
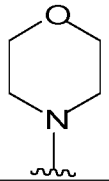
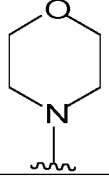
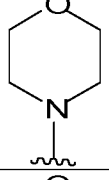
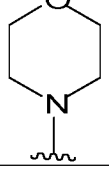
10

Ausführungsformen mit Diethylgruppe

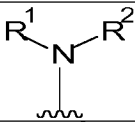
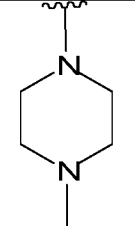
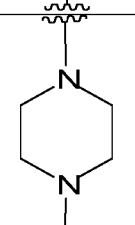
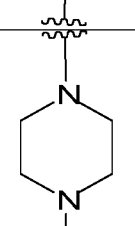
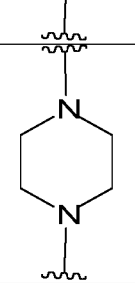
#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
5		-O-	H	H	H	H
6		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
7		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
8		-O-	H	Na	Na	Na

15

Ausführungsformen mit Morpholin, MOMP

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
9		-O-	H	H	H	H
10		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
11		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
12		-O-	H	Na	Na	Na

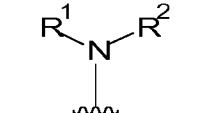
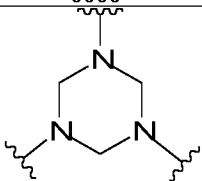
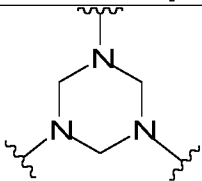
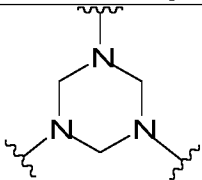
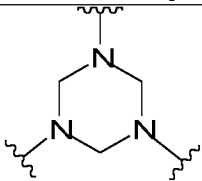
Ausführungsformen mit Piperazin, PIMP

#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
13		-O-	H	H	H	H
14		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
15		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
16		-O-	H	Na	Na	Na

5

10

Ausführungsformen mit 1,3,5-Triazincyclohexanring

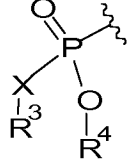
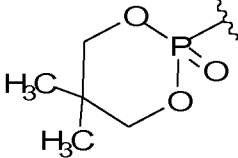
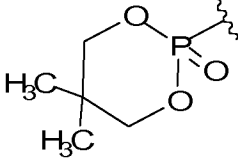
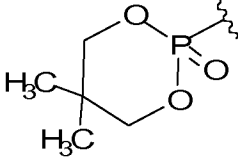
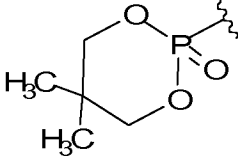
#		X	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
17		-O-	H	H	H	H
18		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
19		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
20		-O-	H	Na	Na	Na

5

10

15

Ausführungsformen mit cyclischem Phosphonsäureester

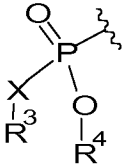
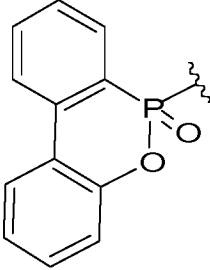
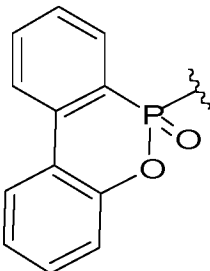
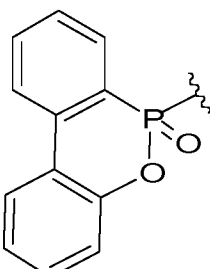
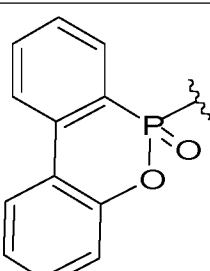
#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
21	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		H	H
22	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		Na	Na
23	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		Ethyl	Ethyl
24	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		Butyl	Butyl

5

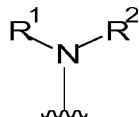
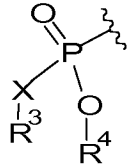
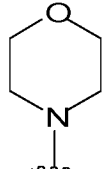
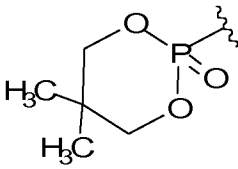
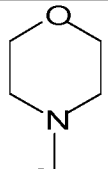
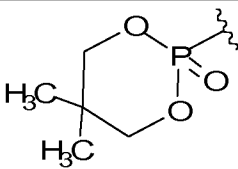
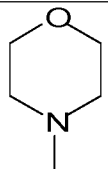
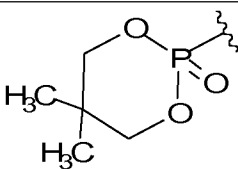
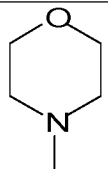
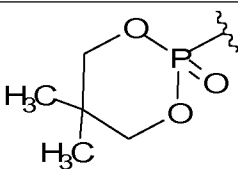
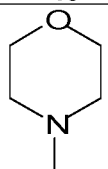
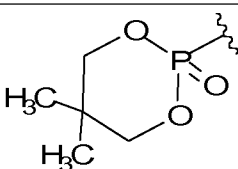
10

15

Ausführungsformen mit cyclischem Phosphinsäureester

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
25	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		H	H
26	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		Na	Na
27	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		Ethyl	Ethyl
28	Ethyl	Ethyl	Einfachbindung		Butyl	Butyl

Ausführungsformen mit Morpholin und cyclischem Phosphonsäureester

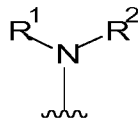
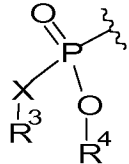
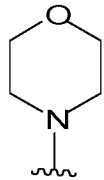
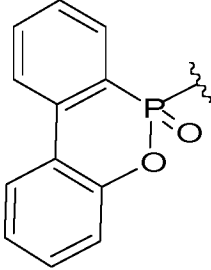
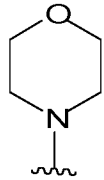
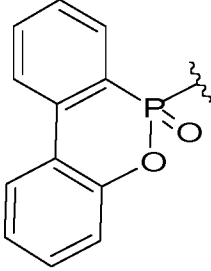
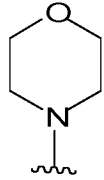
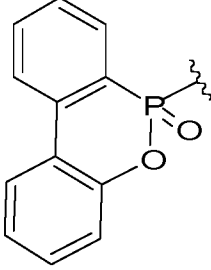
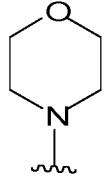
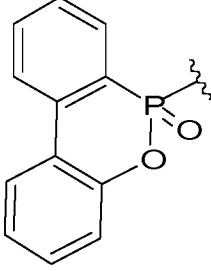
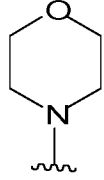
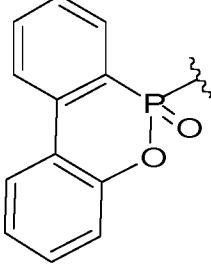
#		X		R ⁵	R ⁶
29		Einfach- bindung		H	H
30		Einfach- bindung		Na	Na
31		Einfach- bindung		Ethyl	Ethyl
32		Einfach- bindung		Butyl	Butyl
33		Einfach- bindung		R ³	R ⁴

5

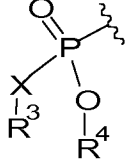
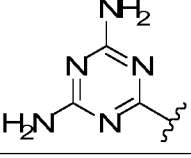
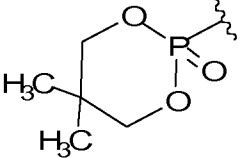
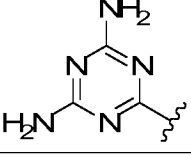
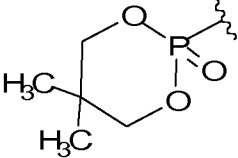
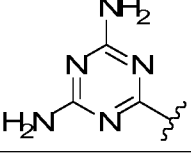
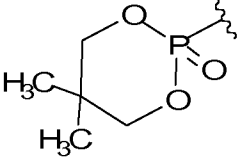
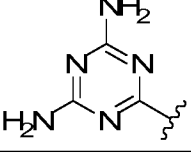
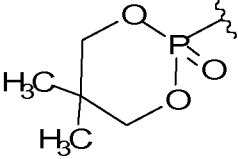
10

15

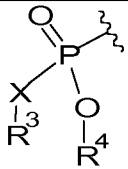
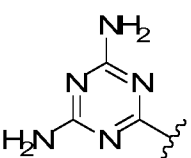
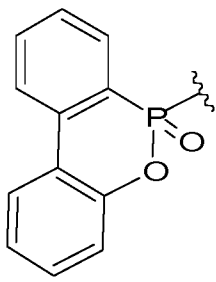
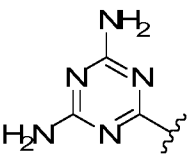
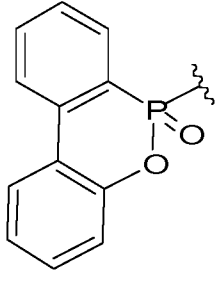
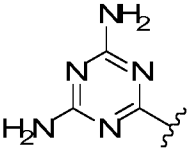
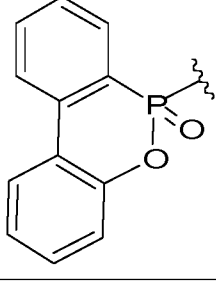
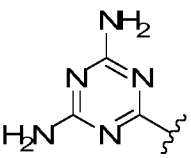
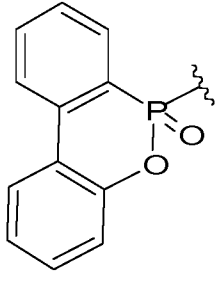
Ausführungsformen mit Morpholin und cyclischem Phosphinsäureester

#		X		R ⁵	R ⁶
34		Einfach- bindung		H	H
35		Einfach- bindung		Na	Na
36		Einfach- bindung		Ethyl	Ethyl
37		Einfach- bindung		Butyl	Butyl
38		Einfach- bindung		R ³	R ⁴

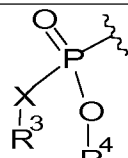
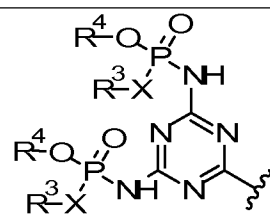
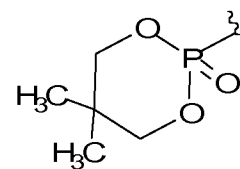
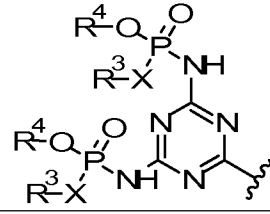
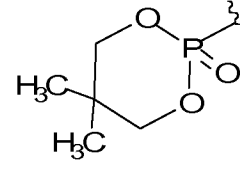
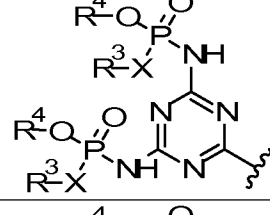
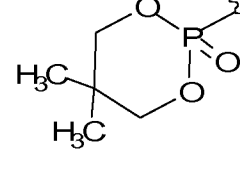
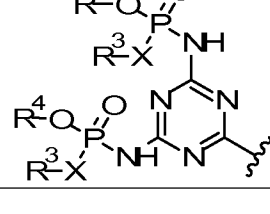
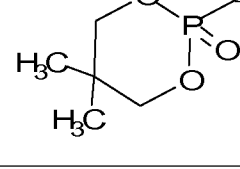
Ausführungsformen mit Melamin und cyclischem Phosphonsäureester

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
39		H	Ein- fach- bin- dung		H	H
40		H	Ein- fach- bin- dung		Na	Na
41		H	Ein- fach- bin- dung		Ethyl	Ethyl
42		H	Ein- fach- bin- dung		Butyl	Butyl

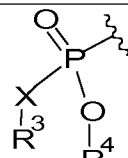
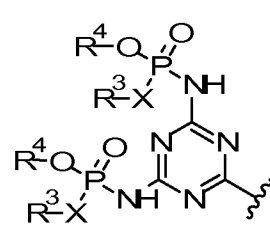
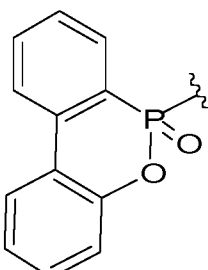
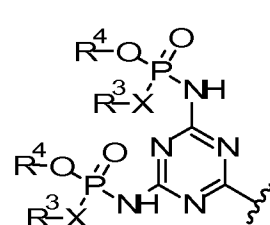
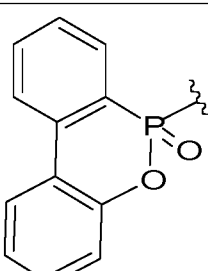
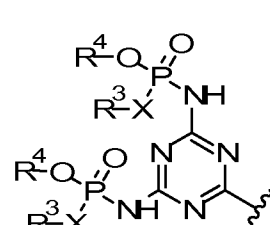
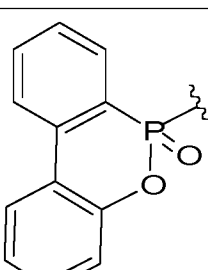
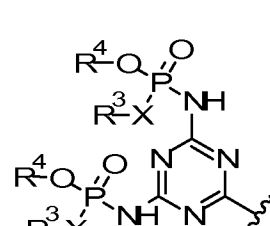
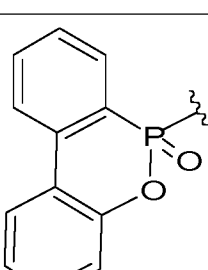
Ausführungsformen mit Melamin und cyclischem Phosphonsäureester

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
43		H	Ein- fach- bin- dung		H	H
44		H	Ein- fach- bin- dung		Na	Na
45		H	Ein- fach- bin- dung		Ethyl	Ethyl
46		H	Ein- fach- bin- dung		Butyl	Butyl

Ausführungsformen mit Melamin und cyclischem Phosphonsäureester

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
47		H	Ein- fach- bin- dung		H	H
48		H	Ein- fach- bin- dung		Na	Na
49		H	Ein- fach- bin- dung		Ethyl	Ethyl
50		H	Ein- fach- bin- dung		Butyl	Butyl

Ausführungsformen mit Melamin und cyclischem Phosphonsäureester

#	R ¹	R ²	X		R ⁵	R ⁶
51		H	Ein- fach- bin- dung		H	H
52		H	Ein- fach- bin- dung		Na	Na
53		H	Ein- fach- bin- dung		Ethyl	Ethyl
54		H	Ein- fach- bin- dung		Butyl	Butyl

Herstellungsbeispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen**5 Ausgangsstoffe:**

Name	Hersteller	Reinheit/M _n	CAS
4-Formylmorpholin	Alfa Aesar	99%	4394-85-8
N,N-Dimethylformamid	Merck KGaA	≥ 99%	68-12-2
Phosphonsäure	Alfa Aesar	99+%	4394-85-8
Essigsäureanhydrid	Merck KGaA	≥ 98%	108-24-7
Methyldiphenylisocyanat (MDI)	Sigma Aldrich	M _n ~340	9016-87-9
Polyol	Sigma Aldrich	M _n ~4000	9082-00-2
Pentan	Sigma Aldrich	wasserfrei, ≥ 99	109-66-0
Ethylenglykol	Sigma Aldrich	wasserfrei, 99,8	107-21-1

Weitere Flammenschutzmittel:

- 10 Budit 240: phosphorhaltiges, partiell vernetztes Polyacrylat, hergestellt gemäß Beispiel 1 der WO 2014/124933
- Budit 315: Melamincyanurat der Chemischen Fabrik Budenheim KG
- Budit 342: Melaminpolyphosphat der Chemischen Fabrik Budenheim KG
- Budit 667: intumeszierendes Flammschutzsystem der Chemischen Fabrik Budenheim KG auf
- 15 Basis von Ammoniumpolyphosphat
- TCP: Tris(2-chlorisopropyl)phosphat TCP der Firma Sigma Aldrich (CAS: 13674-84-5)
- OP 550: Phosphorhaltiges Polyol Exolit OP 550 der Firma Clariant AG (CAS: 184538-58-7)

20 Messmethoden:

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)-Messungen wurden mit einem Gerät für simultane Thermogravimetrie – Dynamische Differenzkalorimetrie (STA/TG-DSC), Modell STA409 PC/3/H Luxx, Firma Netzsch Gerätebau GmbH, im Bereich von 25 bis 500°C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10K/min durchgeführt. Die Einwaage der Proben betrug circa 15 mg. Zur Aus-

25 wertung wurde die Software NETZSCH Proteus genutzt.

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden mit einem Gerät für simultane Thermogravimetrie – Dynamische Differenzkalorimetrie (STATG-DSC), Modell STA409 PC/3/H Luxx, Firma Netzsch Gerätebau GmbH, im Bereich von 25 bis 800°C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von

30 10K/min durchgeführt. Die Einwaage der Proben betrug 12-15 mg. Zur Auswertung der TGA Kurven wurden die Software NETZSCH Proteus genutzt.

Beispiel 1: Synthese von Morpholin-methylaminodiphosphonsäure (MOMP-H₄)

0,1 mol 4-Formylmorpholin wurden in einem 500 ml Rundkolben vorgelegt und mit 0,2 mol Phosphonsäure und 30 ml Essigsäureanhydrid vermischt. Die Reaktionslösung wurde bei 65°C für 90 Minuten gerührt. Im Anschluss wurden unter reduziertem Druck von ~30 mbar die entstandene Essigsäure sowie überschüssiges Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 85°C 4 h im Trockenschrank von restlichem Lösemittel befreit.

Beispiel 2: Synthese von Piperazin-di(methylaminodiphosphonsäure) (PIMP-H₄)

0,28 mol Phosphonsäure wurden unter Rühren in einem 250 ml Rundkolben in 31 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Hierzu wurde über eine Spanne von 15 min eine Lösung von 0,07 mol Diformylpiperazin in 30 ml vollentsalztem Wasser zugetropft. Während der Zugabe war eine Temperaturerhöhung von wenigen Grad festzustellen. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde am Rotationsverdampfer überschüssiges Wasser entfernt. Zum flüssigen Destillationsrückstand wurde eine gesättigte Piperazinlösung zugetropft. Unter Wärmeentwicklung bildete sich ein weiß-amorpher Niederschlag.

Beispiel 3: Synthese von Dimethyl-methylaminodiphosphonsäure (DAMP-H₄)

0,9 mol Dimethylformamid wurden in einem 500 ml Rundkolben vorgelegt und mit 1,8 mol Phosphonsäure und 225 ml Essigsäureanhydrid vermischt. Die Reaktionslösung wurde bei 90°C für 90 Minuten gerührt. Im Anschluss wurden unter reduziertem Druck von ~300 mbar die entstandene Essigsäure sowie überschüssiges Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 85°C 4 h im Trockenschrank von restlichem Lösemittel befreit.

Beispiel 4: Synthese einer wässrigen Lösungsform eines Natriumsalzes von Morpholin-methylaminodiphosphonsäure (MOMP-H-Na₃)

0,289 mmol Morpholin-methylaminodiphosphonsäure (MOMP-H₄) wurden in 50 ml vollentsalztem Wasser gelöst und 0,867 mmol NaOH zugegeben. Für die Lösung wurde ein pH Wert von ~ 9 erhalten.

Beispiel 5: Synthese von Morpholin-methylaminodiphosphonsäure tetraethylester (MOMP-Et₄)

Für die Darstellung des MOMP-Et₄ werden 0,1 mol Morpholin im Reaktor vorgelegt und gerührt. Es werden weiter 0,1 mol Triethoxymethan zugetropft. Anschließend werden 0,2 mol Diethylphosphit zugegeben. Das Gemisch wird auf 120°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Produkt mittels Vakuumdestillation bei 50 mbar und 150°C gereinigt.

Name	Hersteller	Reinheit	CAS	Molare Masse
Morpholin	Merck	≥99,0%	110-91-8	87,12g/mol
Triethoxy-methan	Alfa Aesar	98%	122-51-0	148,20g/mol
Diethylphosphit	Acros Organics	98%	762-04-9	138,10g/mol

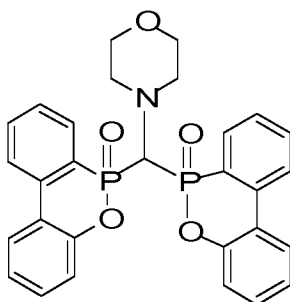
In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung sind alle Reste R^3 , R^4 , R^5 und R^6 Kationen oder organische Reste, besonders bevorzugt Ethyl, da entsprechend substituierte Verbindungen als Katalysator in der Polyurethanschaumsynthese wirken können. Die Verwendung solcher Verbindungen ist besonders vorteilhaft, da diese sowohl die Synthese des Polyurethans beschleunigen, als auch die Flammseigenschaften des fertigen Polymers verbessern. Verbindungen mit P-OH-Gruppe wie beispielsweise MOMP-H₄ zeigen eine entsprechende katalytische Wirkung nicht, wahrscheinlich aus dem Grund, dass diese in der Form eines Zwitterions vorliegen (PO^-/NH^+), dessen quartäre Aminogruppe keine katalytischen Eigenschaften aufweisen.

Die sogenannte Startzeit bis die Schaumbildung verkürzt sich signifikant bei der Verwendung entsprechend substituierter Verbindungen im Vergleich zu Verbindungen mit P-OH-Gruppe wie beispielsweise MOMP-H₄, wie anhand folgender Versuche gezeigt wird.

Generelle Methode: Polyol (22,5 g) wird mit dem Katalysator (Ethylenglykol, 1,05 g) Pentan (4,5 g) und dem jeweiligen Flammenschutzmittel bei 1000 U/min gemischt. Das Isocyanat (MDI, 60,0 g) wird bei ausgeschaltetem Disperser zugegeben und die Mischung 10 Sekunden bei 1500 U/min gerührt und dann ohne Zögern umgefüllt.

Flammenschutzmittel	Beladung [php]*	Zeit [s] bis zur Schäumung
ohne	0	15
MOMP-H ₄	7,5	15
MOMP-H ₄	5,0	10
MOMP-H ₄	2,5	5
MOMP-Et ₄	10	0-1
Exolit OP 550	7,5	15
Exolit OP 550	2,5	15
TCPP	7,5	10
TCPP	2,5	10

*php - parts per hundred parts of polyol, Teil pro 100 Teile Polyol

Beispiel 6: Synthese von Morpholin-methylaminodi-DOPO (MOM-DOPO₂)

Name	Smp.	Sdp.	M
DOPO (Metadynea DOP11 S25)	~120°C	~400°C	216,18g/mol
4-FM (AlfaAesar >98%)	20°C	240°C	115,13g/mol
Ac ₂ O (Merck >98%)	-73°C	139°C	102,09g/mol
MOM-DOPO ₂	n.a.	n.a.	529,47g/mol
Wasser	0°C	100°C	18,02g/mol
Essigsäure	17°C	118°C	60,05g/mol

- 5 Bei der Reaktion handelt es sich um eine Kondensationsreaktion, bei der aus der Formylfunktion am 4-Formylmorpholin (4-FM) und der P-H-Gruppen der DOPO-Moleküle unter Abspaltung von H₂O das Produkt MOM-DOPO₂ entsteht. Hierfür werden unter Rühren 40 g DOPO in 100 ml Acetylsäureanhydrid (Ac₂O) in einem 250 ml Kolben gelöst und die Mischung auf 120°C erwärmt. Wenn die Temperatur erreicht wird, werden 10 g 4-FM dazugegeben. Nach 5 Stunden wird mit 80
- 10 ml Wasser neutralisiert und die Außentemperatur eingestellt. Nach Abkühlen fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen wird. Als weiteres Nebenprodukt entsteht Essigsäure.

Beispiel 7: Synthese von Morpholin-methylaminodiphosphonsäure Zn-Salz (MOMP-H₂Zn)

- 15 Für die Darstellung des Zn-Salzes (1:1), werden 50,0 g (0,191 mol) MOMP in 500 g H₂O dispergiert und mit 14,6 g ZnO (0,191 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 95°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf unter 50°C gekühlt und der Feststoff von der Mutterlauge getrennt. Der Filterkuchen wird bei 120°C in der Umluft getrocknet.

Name	Hersteller	Reinheit/M _n	CAS
MOMP	siehe Beispiel 1		
ZnO	Alfa Aesar	min. 99,0%	1314-13-2
H ₂ O dest.			

Beispiel 8: Synthese von Piperazine-di methylaminodiphosphonsäure (PIMP-H₄)

Name	Hersteller	Reinheit	CAS	Molare Masse
1,4-Diformylpiperazin	Alfa Aesar	98+%	4164-39-0	142,16g/mol
Essigsäureanhydrid	VWR	AnalaR NORMAPU	108-24-7	102,09g/mol
Phosphorige Säure	Alfa Aesar	97%	13598-3-2	82,0g/mol
H ₂ O dest.				
NaOH-Lösung 50%			1310-73-2	39,997g/mol
Schwefelsäure	Merck	95-97%	7664-93-9	98,08g/mol

0,1 mol 1,4-Diformylpiperazin und 0,1 mol Essigsäureanhydrid werden im Reaktor vorgelegt und verrührt. Die Mischung wird auf 120°C erhitzt. Separat werden 0,4 mol Phosphorige Säure in 0,3 mol Essigsäureanhydrid gelöst. Diese Lösung wird anschließend in den Reaktor getropft. Abschließend werden noch weitere 0,5 mol Essigsäureanhydrid zugegeben und der Ansatz auf 135°C erhitzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit werden 2,1 mol Wasser zugetropft. Nach weiteren 40 Minuten Reaktionszeit wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann werden 70 ml Natriumhydroxidlösung zugegeben. Das Produkt wird von der Mutterlauge abgetrennt und in Wasser gelöst. Anschließend wird die Lösung mit Schwefelsäure wieder ausgefällt und das Produkt abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Flammschutzbeispiele:Zusammensetzungen

Zur Überprüfung der Flammschutzeigenschaften und zur Klassifizierung der erfindungsgemäßen Flammschutzmittelzusammensetzungen in unterschiedlichen Polymeren wurde an IEC/DIN EN 60695-11-10-normgerechten Prüfkörpern der UL94 Test durchgeführt.

UL94-V Test

Pro Messung wurden jeweils 5 Prüfkörper in einer vertikalen Position eingespannt und an das freie Ende einer Bunsenbrennerflamme gehalten. Dabei wurden die Brennzeit und auch das Abfallen brennender Teile mit Hilfe eines unter dem Prüfkörper angeordneten Wattebausches bewertet. Die exakte Durchführung der Versuche und der Beflammung mit einer 2 cm hohen Bunsenbrennerflamme wurde nach den Vorgaben der Underwriter Laboratories, Standard UL94, durchgeführt.

Als Ergebnisse sind die Einstufungen in die Brandschutzklassen V-0 bis V-2 angegeben. Dabei bedeutet V-0, dass die Gesamtbrenndauer von 5 getesteten Prüfkörpern weniger als 50 Sekunden

5 betrug und der Wattebausch nicht durch herabtropfende glühende oder brennende Bestandteile des Prüfkörpers entzündet wurde. Die Einstufung V-1 bedeutet, dass die Gesamtbrenndauer von 5 getesteten Prüfkörpern mehr als 50 Sekunden aber weniger als 250 Sekunden betrug und ebenfalls der Wattebausch nicht entzündet wurde. V-2 bedeutet, dass die Gesamtbrenndauer von 5 getesteten Prüfkörpern zwar weniger als 250 Sekunden betrug, der Wattebausch jedoch durch herabtropfende Prüfkörperbestandteile in mindestens einem der 5 Tests entzündet wurde. Die Abkürzung NC steht für „nicht klassifizierbar“ und bedeutet, dass eine Gesamtbrenndauer von mehr als 250 Sekunden gemessen wurde. In vielen Fällen der Nicht-Klassifizierbarkeit verbrannte der Prüfkörper vollständig.

10 UL94-HB Test

Pro Messung wurden jeweils mindestens 3 Prüfkörper in einer horizontalen Position eingespannt und an das freie Ende einer Bunsenbrennerflamme gehalten. Dabei wurden die Abbrandgeschwindigkeit und die Gesamtbrandstrecke bewertet. Die exakte Durchführung der Versuche und der Be-
15 flammung mit einer 2 cm hohen Bunsenbrennerflamme wurde nach den Vorgaben der Underwriter Laboratories, Standard UL94, durchgeführt.

Als Ergebnisse ist die Einstufung in die Brandschutzklasse HB angegeben. Die Klassifizierung „HB“ bedeutet, dass die Abbrandgeschwindigkeit zwischen zwei Markierungen, die erste 25 mm entfernt vom beflamten Ende, die zweite 100 mm entfernt vom beflamten Ende, geringer als 40 mm/min war. Außerdem überschritt die Flammfront nicht die 100 mm Markierung. Die Abkürzung NC steht für „nicht klassifizierbar“ und bedeutet, dass über eine Strecke von 75mm die Abbrandgeschwindigkeit > 40 mm/min oder die Gesamtbrandstrecke >100 mm war.

25 **Beispiel 9: Flamschutzeigenschaften von MOMP-H₄ in Polypropylen**

Polymere

Zur Herstellung der flammgeschützten Zusammensetzungen wurden in den nachfolgenden Beispielen folgende Polymermaterialien eingesetzt:

30 Polypropylen (PP) HD120 MO der Borealis AG

Mit Hilfe eines Doppelschnecken-Extruder, Modell Process 11, Firma Thermo Fisher Scientific Inc., wurde bei den für Polypropylen üblichen Extrusionsbedingungen ein Granulat mit einer Korngröße von etwa 3x1x1 mm erzeugt. Der Extrusionsprozess wurde bei einem Durchsatz von etwa 5-7 kg/h und einer Schraubengeschwindigkeit von 450-500 U.p.M. und einer Temperatur der Extrusionszone von 190-220°C durchgeführt. Durch anschließendes Heißpressen wurden UL94-konforme
35

Prüfkörper guter Qualität erhalten. Die Dicke der Prüfkörper betrug 1,6 bzw. 3,2 mm. Beim Extrusionprozess wurde das gemäß Beispiel 1 hergestellte Phosphonat in das Polymermaterial eingearbeitet.

5 Tabelle 1:

#	PP [%]	Dicke [mm]	MOMP [%]	Budit 667	Budit 240	UL94	t ₁	t ₂	t _{ges}
0	100	1,6	0	-	-	N.C.	376*	-*	376
1	75	1,6	25	-	-	N.C.	95	70	165
2	72,5	1,6	27,5	-	-	V-2	9	54	63
3	75	3,2	25	-	-	V-0.	4	6	10
4	72,5	3,2	27,5	-	-	V-0	4	4	8
5	75	3,2	-	25	-	V-0	5	5	10
6	75	1,6	-	-	25	N.C	231	34	265
7	72,5	1,6	-	-	27,5	N.C	227	28	255

Beispiel 10: Flammsehtzeigenschaften von MOMP-H₄ in Polyurethan (PU)

10

Zur Herstellung der flammgeschützten Zusammensetzungen wurden folgende Komponenten in einer Schäumungsreaktion miteinander umgesetzt:

Polyol: 22,5 g

15 Katalysator (Ethylenglykol): 1,05 g

Pentan: 4,5 g

Isocyanat (MDI): 60 g

20 Das erfindungsgemäße Flammsehtmittel wurde der Polyolkomponente vor der Reaktion zugesetzt. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Masseanteile von Flammsehtmittel beziehen sich auf die Summe der Massen von Polyol, Katalysator, Flammsehtmittel und Isocyanat.

#	PU [%]	Flammschutzmittel [%]	Beladung [%]	UL94 -HB	t _{ges}
0	100	-	-	N.C.	50
1	98,2	MOMP-H ₄	1,8	HB	7
2	98,2	MOMP-2K [#]	1,8	N.C.	30
3	91,8	MOMP-2K [#]	8,2	N.C.	20
4	98,2	DAMP-H ₄	1,8	HB	4
5	98,2	TCP	1,8	N.C.	26
6	97,1	OP 550	2,9	HB	32
7	97,4	MOMP-Et ₄	2,6	HB	4
8**	97,4	MOMP-Et ₄	2,6	HB	6

[#] zweifaches Kaliumsalz von MOMP-H₄

** ohne Katalysator

5 Beispiel 11: Flammschutzeigenschaften von MOMP-H₄ in thermoplastischem Polyurethan (TPU)

Zur Herstellung der flammgeschützten Zusammensetzungen wurden in den nachfolgenden Beispielen folgende Polymermaterialien eingesetzt:

10

Thermoplastisches Polyurethan (TPU) Elastollan 1185 A der Firma BASF SE

15

Mit Hilfe eines Doppelschnecken-Extruder, Modell Process 11, Firma Thermo Fisher Scientific Inc., wurde bei den für TPU üblichen Extrusionsbedingungen ein Granulat mit einer Korngröße von etwa 3x1x1 mm erzeugt. Der Extrusionsprozess wurde bei einem Durchsatz von etwa 5 kg/h und einer Schraubengeschwindigkeit von 300 U.p.M. und einer Temperatur der Extrusionszone von circa 205°C durchgeführt. Durch anschließendes Heißpressen wurden UL94-konforme Prüfkörper guter Qualität erhalten. Die Dicke der Prüfkörper betrug 0,8 mm. Beim Extrusionsprozess wurde das gemäß Beispiel 1 hergestellte Phosphonat in das Polymermaterial eingearbeitet.

20

#	TPU [%]	Budit 315 [%]	Budit 342 [%]	Budit 240 [%]	MOMP [%]	Bela-dung [%]	UL94	t ₁	t ₂	t _{ges}	Info
0	100	-	-	-	-	0	N.C.	323~	~	323	butc
1	90	-	5	-	5	10	V-2	4	2	6	4/5 ditc [#]
2	90	5	-	-	5	10	V-0	2	4	6	-
3	90	-	-	-	10	10	V-0	9	5	14	-
4	90	10	-	-	-	10	V-0	3	5	8	-
5	90	-	10	-	-	10	V-2	11	5	16	5/5 ditc [#]
6	90	5	-	5	-	10	V-2	3	1	4	5/5 ditc [#]

*butc = Prüfkörper brennt bis zur Klammer ab

#ditc = herunterfallende Tropfen entzünden Baumwolle

~ keine zweite Beflammung möglich, da Prüfkörper bereits nach erster Beflammung abgebrannt ist

5 Beispiel 12: Flammsechutzeigenschaften von MOMP-H₂Zn in thermoplastischem Polyamid (PA)

Zur Herstellung der flammgeschützten Zusammensetzungen wurden in den nachfolgenden Beispielen folgende Materialien eingesetzt:

10

Polyamide 6 : Ultramid B3S (BASF)

Glasfasern (GF) für PA : CS7928 (Lanxess)

15 Mit Hilfe eines Doppelschnecken-Extruder, Modell Process 11, Firma Thermo Fisher Scientific Inc., wurde bei den für PA6 üblichen Extrusionsbedingungen ein Granulat mit einer Korngröße von etwa 3x1x1 mm erzeugt. Der Extrusionsprozess wurde bei einem Durchsatz von etwa 5 kg/h und einer Schraubengeschwindigkeit von 300 U.p.M. und einer Temperatur der Extrusionszone von circa 280°C durchgeführt. Durch anschließendes Heißpressen wurden UL94-konforme Prüfkörper guter Qualität erhalten. Die Dicke der Prüfkörper betrug 0,8 mm. Beim Extrusionprozess wurde das ge-
20 mäß Beispiel 7 (MOMP-H₂Zn) hergestellte Phosphonat in das Polymermaterial eingearbeitet.

25

#	PA6 [%]	GF [%]	Budit 611 [%]	Exolit** [%]	MOMP- H ₂ Zn	Budit 341 [%]	UL9 4 - V	t ₁ [s]	t ₂ [s]	t _{ges} [s]	Info
0	44,8	30	23	2,2			V0	8	10	18	
1	55	30			15		N.C.	243	~		butc
2	50	30			20		V0	12	5	17	
3	45	30			25		V0	6	2	8	
4	45	30			17,5	7,5	V0	9	9	18	

*butc = Prüfkörper brennt bis zur Klammer ab

**Exolit OP 1230

~ keine zweite Beflammung möglich, da Prüfkörper bereits nach erster Beflammung abgebrannt ist

5 Figurenbeschreibung:

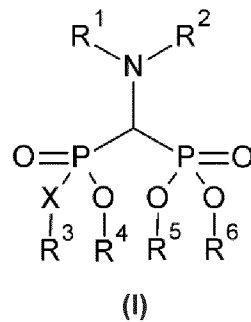
Die anhängenden Figuren repräsentieren thermogravimetrische Messungen, dabei zeigen:

- Figur 1: Differenzkalorimetrische Messung von DAMP-H₄
- Figur 2: Thermogravimetrische Messung von DAMP-H₄
- 10 Figur 3: Differenzkalorimetrische Messung von MOMP-H₄
- Figur 4: Thermogravimetrische Messung von MOMP-H₄
- Figur 5: Differenzkalorimetrische Messung von ATMP
- Figur 6: Thermogravimetrische Messung von ATMP
- Figur 7: Differenzkalorimetrische Messung von MOMP-Et₄
- 15 Figur 8: Thermogravimetrische Messung von MOMP-Et₄
- Figur 9: Differenzkalorimetrische Messung von MOMP-DOPO₂
- Figur 10: Thermogravimetrische Messung von MOM-DOPO₂
- Figur 11: Differenzkalorimetrische Messung von MOMP-H₂Zn
- Figur 12: Thermogravimetrische Messung von MOMP-H₂Zn
- 20 Figur 13: Differenzkalorimetrische Messung von PIMP
- Figur 14: Thermogravimetrische Messung von PIMP

<u>Material</u>	<u>1% Gewichtsverlust</u>	<u>2% Gewichtsverlust</u>	<u>Restmasse bei 500°C</u>
MOMP-H ₄	251,7°C	276,9°C	64,29%
DAMP-H ₄	244,5°C	273,1°C	71,41%
ATMP-H ₄	176,4°C	193,9°C	72,43%
MOMP-Et ₄	101,7°C	117,1°C	19,58%
MOM-DOPO ₂	305,5°C	318,9°C	7,50%
MOMP-H ₂ Zn	375,0°C	382,3°C	78,75%
PIMP-H ₄	199,3	245,4	71,63%

Patentansprüche

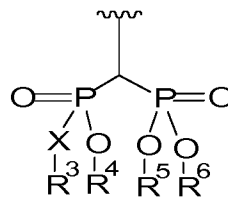
1. Zusammensetzung, welche ein Polymermaterial, insbesondere ein thermoplastisches Polymermaterial, und darin enthalten und/oder gebunden ein halogenfreies Flammschutzmittel in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flammschutzmittel eine Verbindung der Formel (I), dessen korrespondierendes Ammoniumsalz, dessen korrespondierendes Phosphonatsalz oder ein Gemisch der vorgenannten ist:



wobei

- (i) R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Substituenten sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, mononuklearen und multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, oder
- (ii) R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen gesättigten oder einfach ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Heterozyklus mit 4-8 Ringatomen, die ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Silizium und

Stickstoff, bilden, wobei an dem Heterozyklus, wenn er als Ringatome Stickstoffatome aufweist, diese Stickstoffatome mit H, einer Alkyl-, einer Aryl- oder einer Methylbisphosphonatgruppe der folgenden Struktur (II) substituiert sind,



(II)

und wobei an dem Heterozyklus, wenn er als Ringatome Kohlenstoff, Phosphor oder Silizium aufweist, diese Atome Substituenten aufweisen können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl, Aryl, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OH, -OR, =O, -I, -Cl, -Br, mit R= Alkyl, Aryl,

und wobei -X- ein Sauerstoffatom, -O-, ist oder -X- eine **Einfachbindung** ist und

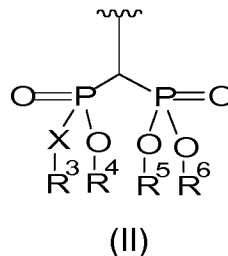
wobei

(i) **R³, R⁴, R⁵ und R⁶** gleiche oder verschiedene Substituenten sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, Kationen, wobei das Kation Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, NH₄⁺ oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist, wobei

(ia) wenn **R¹ und R²** gleich Methyl sind, **R³, R⁴, R⁵ und R⁶** gleiche oder verschiedene Substituenten sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, Kationen, wobei das Kation Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist und/oder

- (ii) wenn $-X-$ ein Sauerstoffatom, $-O-$, ist, $-OR^3$ und $-OR^4$ gemeinsam und/oder $-OR^5$ und $-OR^6$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphonatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphonsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden, und/oder
- (iii) wenn $-X-$ eine Einfachbindung ist, R^3 und $-OR^4$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphinatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphinsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden und/oder $-OR^5$ und $-OR^6$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphonatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphonsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen Morpholin- oder Piperidinring bilden.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Substituenten, wobei mindestens einer der Substituenten Melamin ist, wobei die Stickstoffatome der Aminogruppen mit H, einer Alkyl-, einer Aryl- oder einer Methylbisphosphonatgruppe der folgenden Struktur (II) substituiert sind



4. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das trockene Flammschutzmittel einen Masseverlust von 10 Gew-% ab einer Temperatur von 320°C, bevorzugt ab einer Temperatur von 335°C, besonders bevorzugt ab einer Temperatur von 350°C erreicht.
5. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phosphorgehalt des Flammschutzmittels wenigstens 19,5 Gew-%, bevorzugt wenigstens 20 Gew-%, besonders bevorzugt wenigstens 21,5 Gew-%, am bevorzugtesten wenigstens 23,5 Gew-% beträgt.
6. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine, vorzugsweise zwei, noch bevorzugter mindestens drei, am

bevorzugtesten vier der Gruppen R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ein Kation oder H, vorzugsweise H sind, wobei das Kation Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist.

7. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der Gruppen R^3 , R^4 , R^5 und R^6 ein organischer Rest ist, wobei jeder dieser organischen Reste mehr als drei Kohlenstoffatome aufweist.

8. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymermaterial ein Thermoplast ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylbutyral (PVB), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyamid (PA), Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethan (PU), Polyharnstoff, Polyphenylenoxid, Polyacetal, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyoxymethylen, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfon, Polysulfonat, Polytetrafluoroethylen, Polyharnstoff, Formaldehydharze, Melaminharze, Polyetherketon, Polyvinylchlorid, Polylactid, Polysiloxan, Phenolharze, Epoxidharze, Poly(imid), Bismaleimid-Triazin, thermoplastischem Polyurethan, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA), Copolymeren und/oder Mischungen der vorgenannten Polymere.

9. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymermaterial das Flammenschutzmittel in einer Menge von wenigstens 3 Gew.-% oder wenigstens 5 Gew.-% oder wenigstens 10 Gew.-% oder wenigstens 15 Gew.-% und/oder in einer Menge von höchstens 35 Gew.-% oder höchstens 30 Gew.-% oder höchstens 25 Gew.-% enthält, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

10. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie wenigstens eine weitere flammeschützende Komponente aufweist, die vorzugsweise ausgewählt ist unter Stickstoffbasen, Melaminderivaten, Phosphaten, Pyrophosphaten, Polyphosphaten, organischen und anorganischen Phosphinaten, organischen und anorganischen Phosphonaten und Derivaten der vorgenannten Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt unter Ammoniumpolyphosphat, mit Melamin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen, Silikonen oder Polystyrolen beschichteten und/oder beschichteten und vernetzten Ammoniumpolyphosphatpartikeln, sowie 1,3,5-Triazinverbindungen, einschließlich Melamin, Melam, Melem, Melon, Ammelin, Ammelid, 2-Ureidomelamin, Acetoguanamin, Benzoguanamin, Diaminphenyltriazin, Melaminsalze und -addukte,

Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Di-melaminpyrophosphat, Aluminiumdiethylphosphinat, Melaminpolyphosphat, oligomere und poly-mere 1,3,5-Triazinverbindungen und Polyphosphate von 1,3,5-Triazinverbindungen, Guanin, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, Ethylendiaminphosphat, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Borphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat, Triallylisocyanurat und Derivaten der vorgenannten Verbindungen.

11. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie wenigstens einen Füllstoff aufweist, der unter Calciumcarbonat, Silicaten, wie Talk, Ton oder Glimmer, Kieselerde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasern und Glaskugeln sowie Holzmehl, Cellulosepulver und Rußen und Graphiten ausgewählt ist.

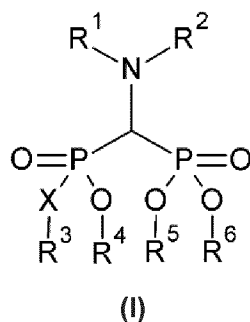
12. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Polymermaterial in einer Menge von mindestens 50 Gew-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew-% und am bevorzugtesten mindestens 90 Gew-%, aufweist.

13. **Verfahren** zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flammenschutzmittel eine Co-Kondensationskomponente oder Co-Additionskomponente des Polymermaterials ist, die bei der Herstellung des Polymermaterials durch Polykondensation oder Polyaddition in das Polymermaterial eingebracht wird, wobei das Polymermaterial vorzugsweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist.

14. **Flammenschutzmittel**, welches wie es in einem der vorausgehenden Ansprüche definiert ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens eine der Gruppen R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gleich H oder ein Kation ist, wobei das Kation Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist.

15. **Verwendung** einer Verbindung der Formel (I), deren korrespondierenden Ammoniumsalzes, deren korrespondierenden Phosphonatsalzes oder eines Gemisch der vorgenannten als Flammenschutzmittel zur Flammschutzausrüstung von Polymermaterial, insbesondere von thermoplastischem Polymer.

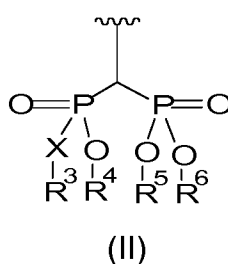
:



wobei

(i) R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Substituenten sind und aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, mononuklearen und multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, oder

(ii) R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen gesättigten oder einfach ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Heterozyklus mit 4-8 Ringatomen, die ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Silizium und Stickstoff, bilden, wobei an dem Heterozyklus, wenn er als Ringatome Stickstoffatome aufweist, diese Stickstoffatome mit H, einer Alkyl-, einer Aryl- oder einer Methylbisphosphonatgruppe der folgenden Struktur (II) substituiert sind,

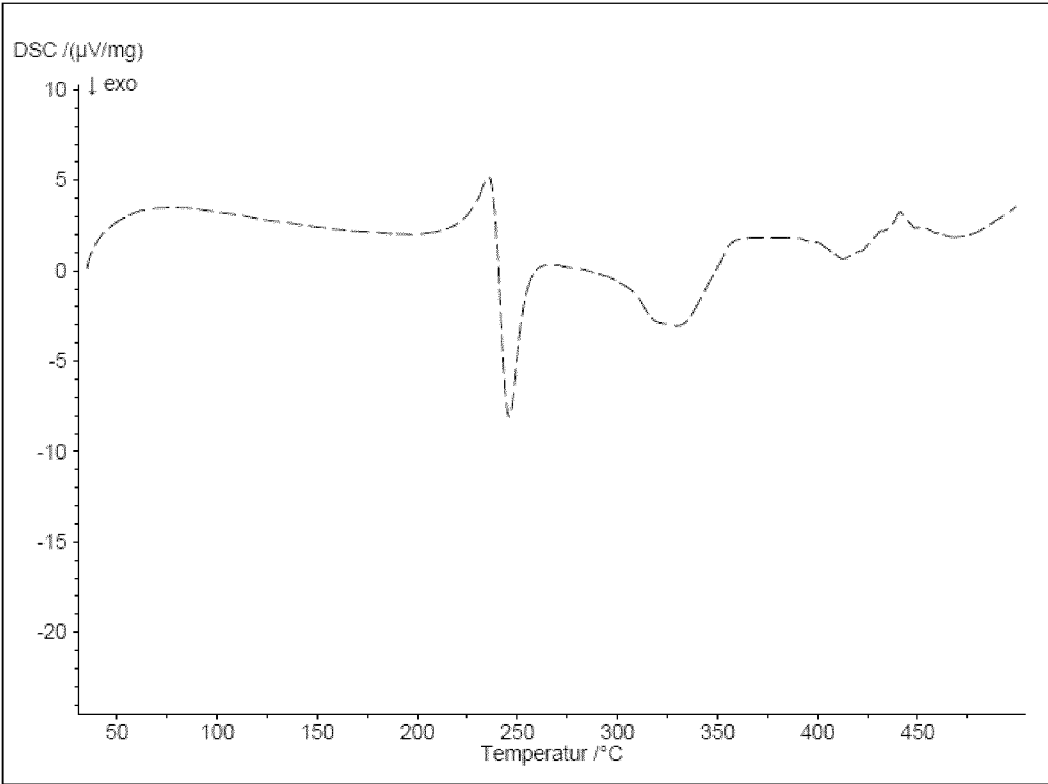


und wobei an dem Heterozyklus, wenn er als Ringatome Kohlenstoff, Phosphor oder Silizium aufweist, diese Atome Substituenten aufweisen können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, Alkyl, Aryl, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $=O$, $-I$, $-Cl$, $-Br$, mit $R =$ Alkyl, Aryl,

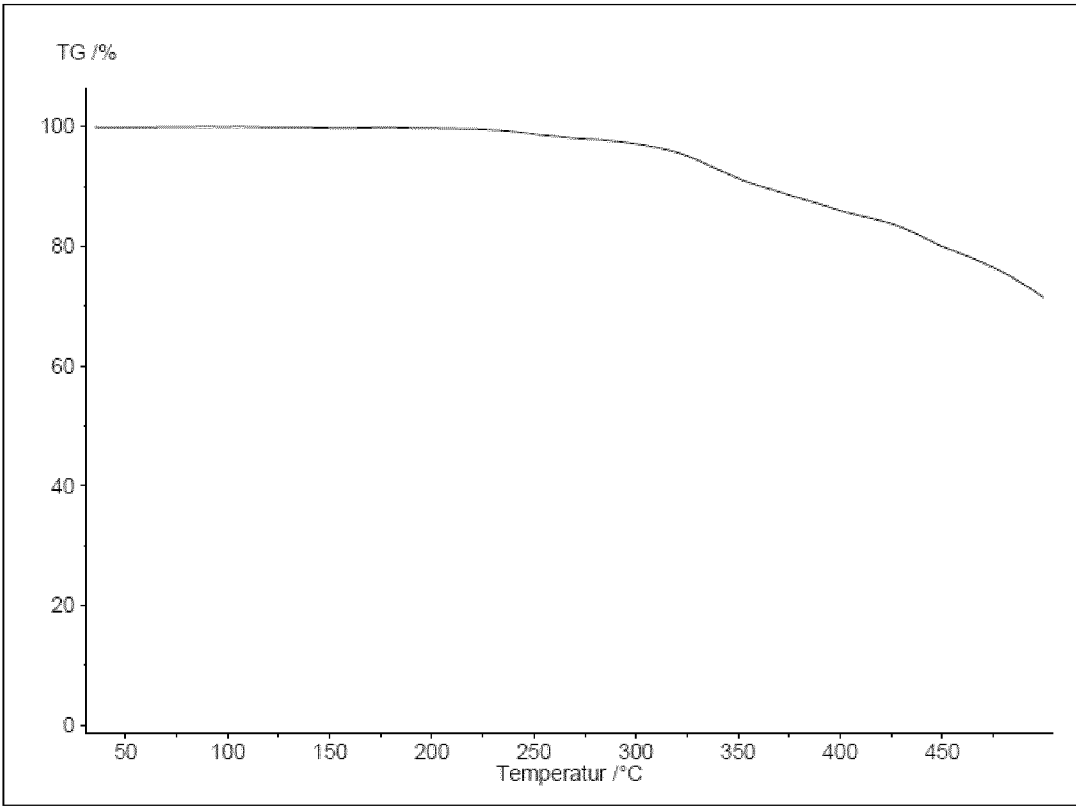
und wobei $-X-$ ein Sauerstoffatom, $-O-$, ist oder $-X-$ eine **Einfachbindung** ist und

wobei

- (i) R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gleiche oder verschiedene Substituenten sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen oder multinuklearen Heteroaromaten mit bis zu 4 Kernen, Silylen, Allyl-, Alkyl- oder Arylalkoholen, Kationen, wobei das Kation Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , NH_4^+ oder das Ammoniumion einer Aminverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Melamin oder dessen Kondensationsprodukten, vorzugsweise Melam, Melem, Melon, Harnstoff, Guanidin, Morpholin und Piperazin, ist
- und/oder
- (ii) wenn $-X-$ ein Sauerstoffatom, $-O-$, ist, $-OR^3$ und $-OR^4$ gemeinsam und/oder $-OR^5$ und $-OR^6$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphonatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphonsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden, und/oder
- (iii) wenn $-X-$ eine Einfachbindung ist, R^3 und $-OR^4$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphinatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphinsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden und/oder $-OR^5$ und $-OR^6$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphonatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphonsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden

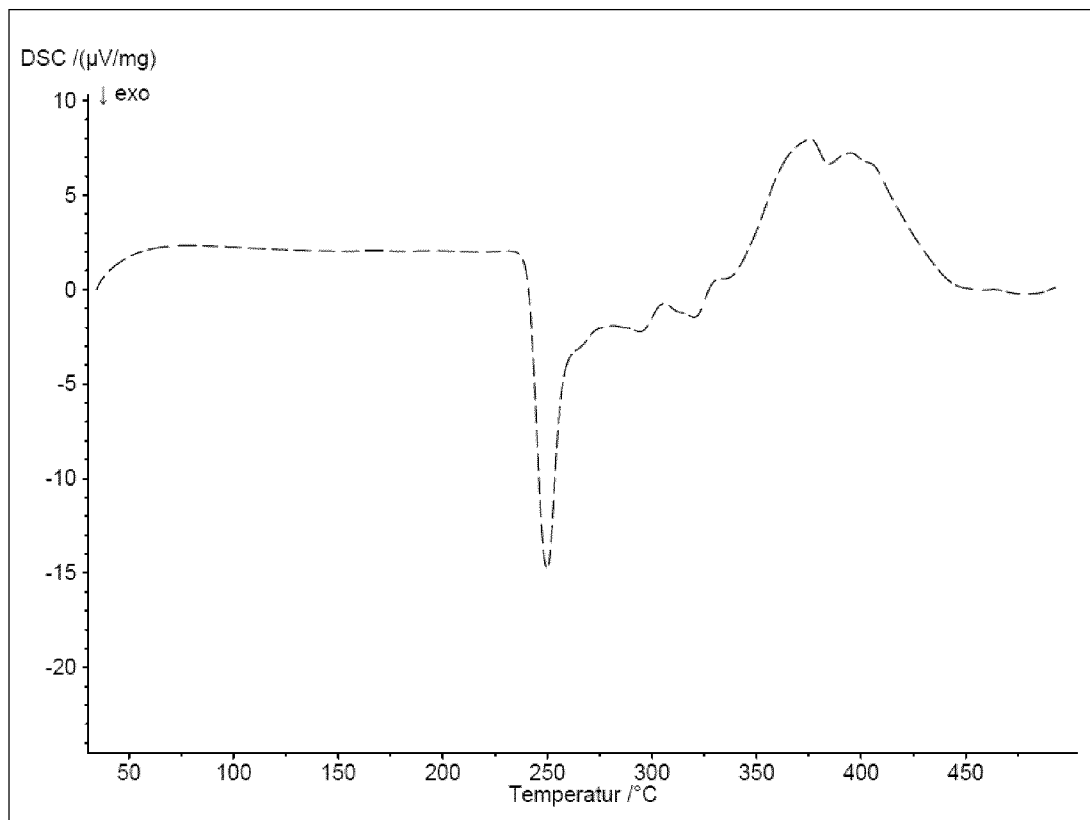
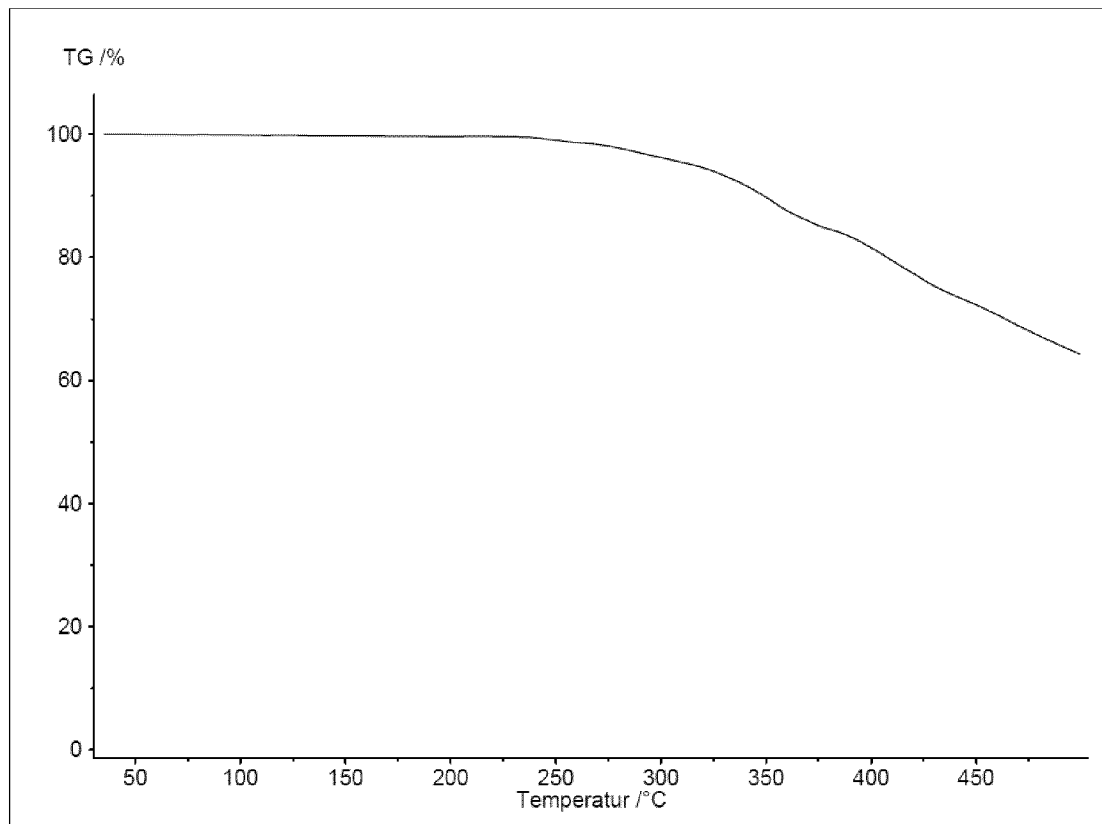


Figur 1

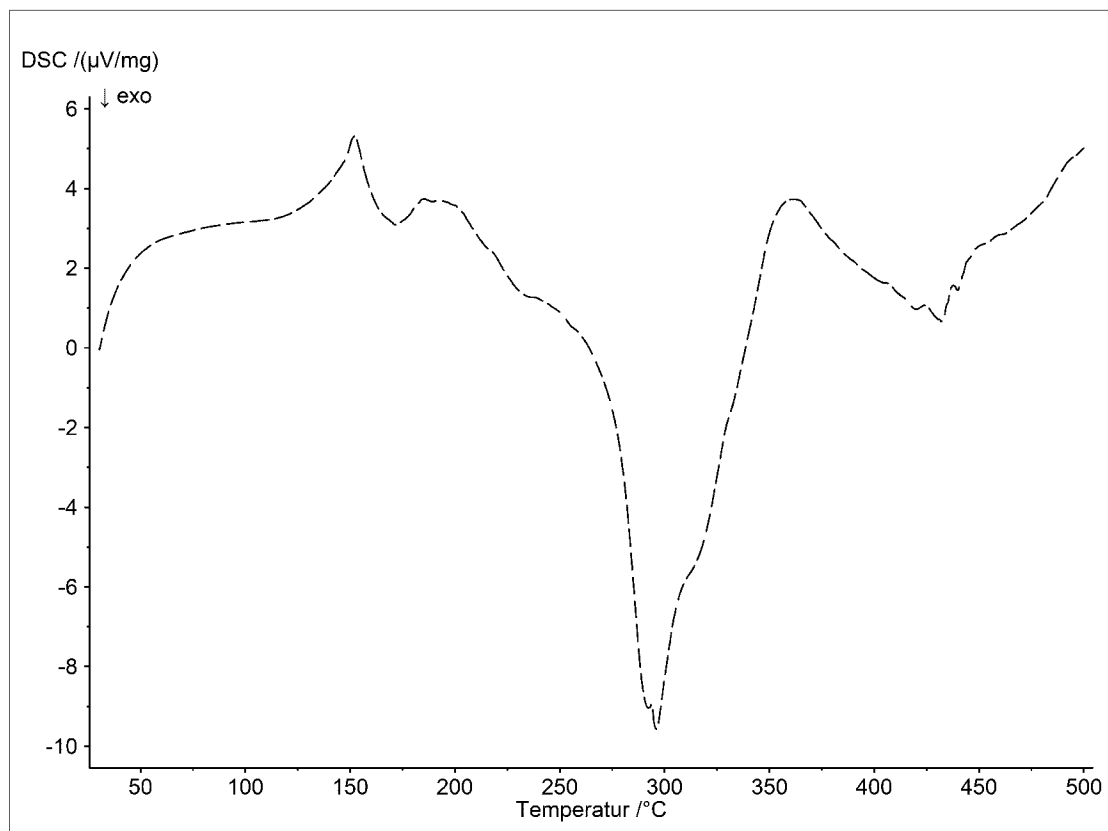
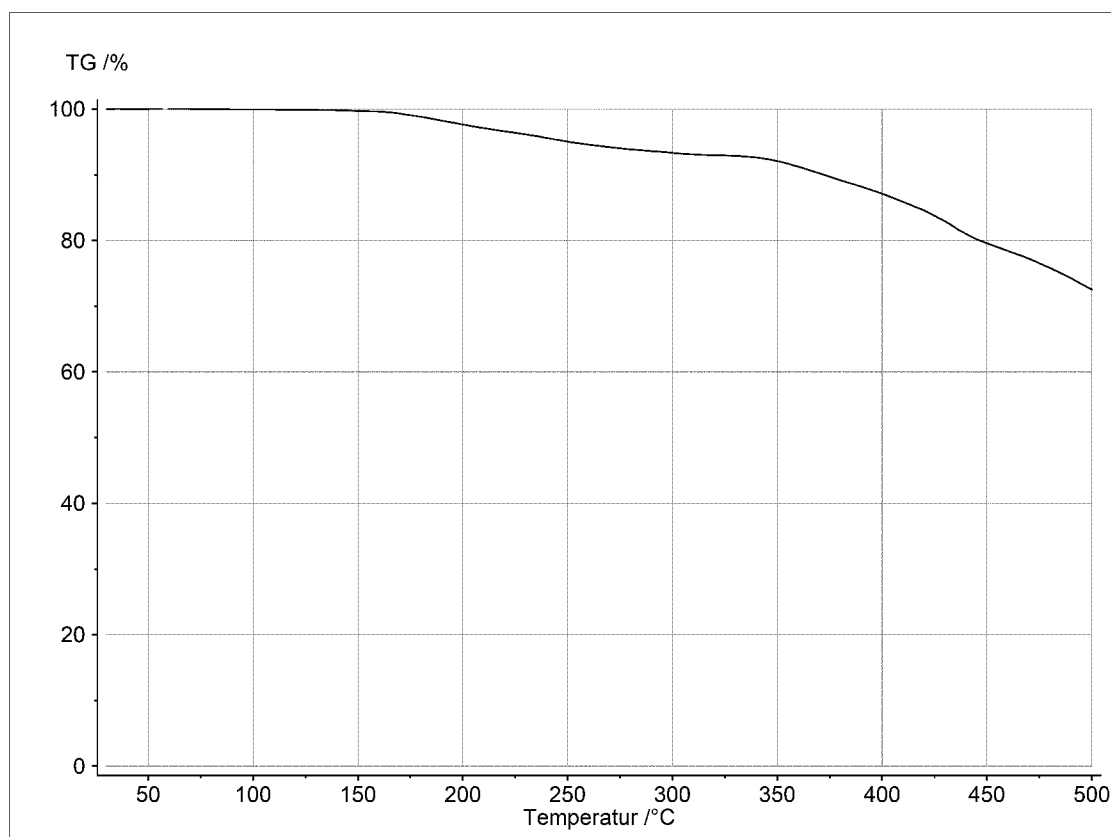


Figur 2

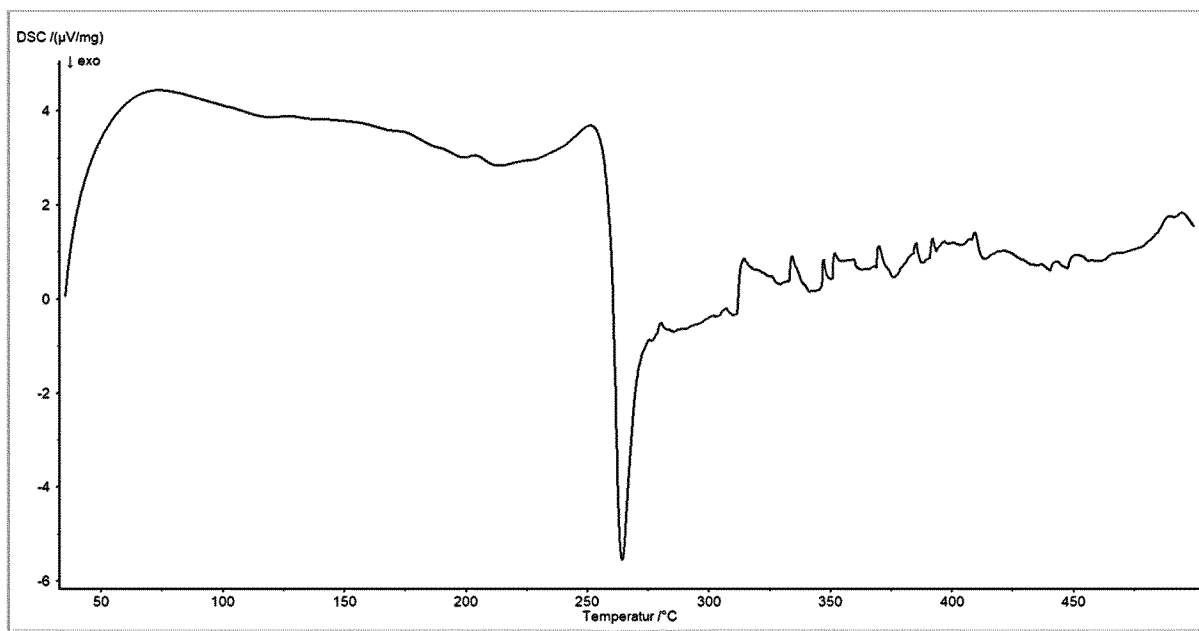
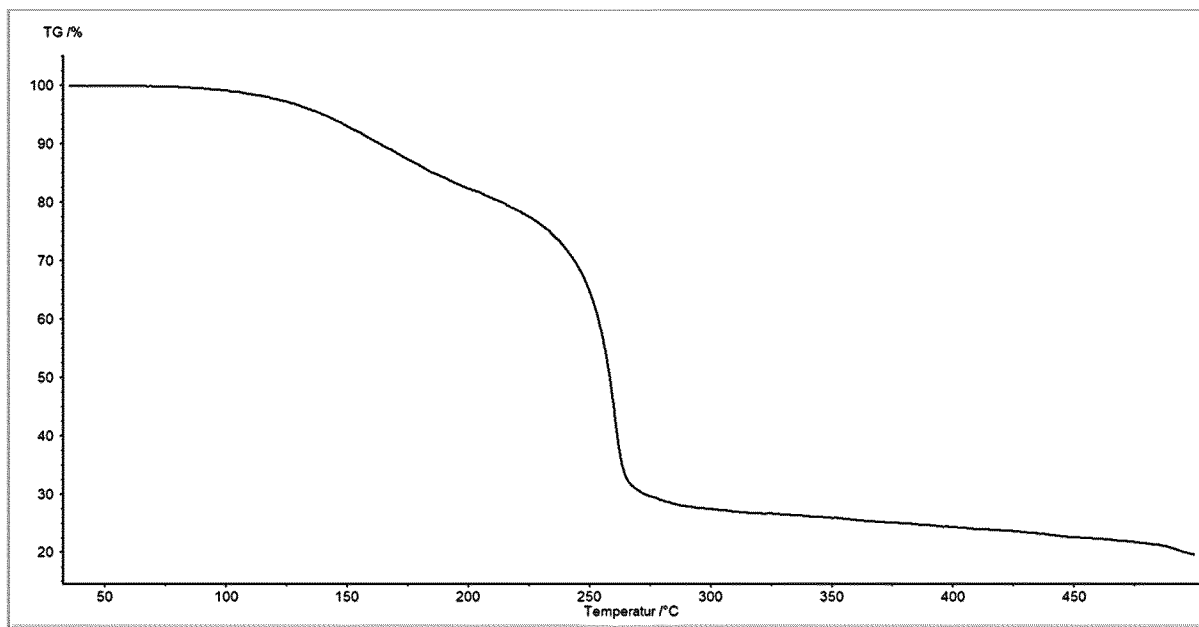
2 / 7

**Figur 3****Figur 4**

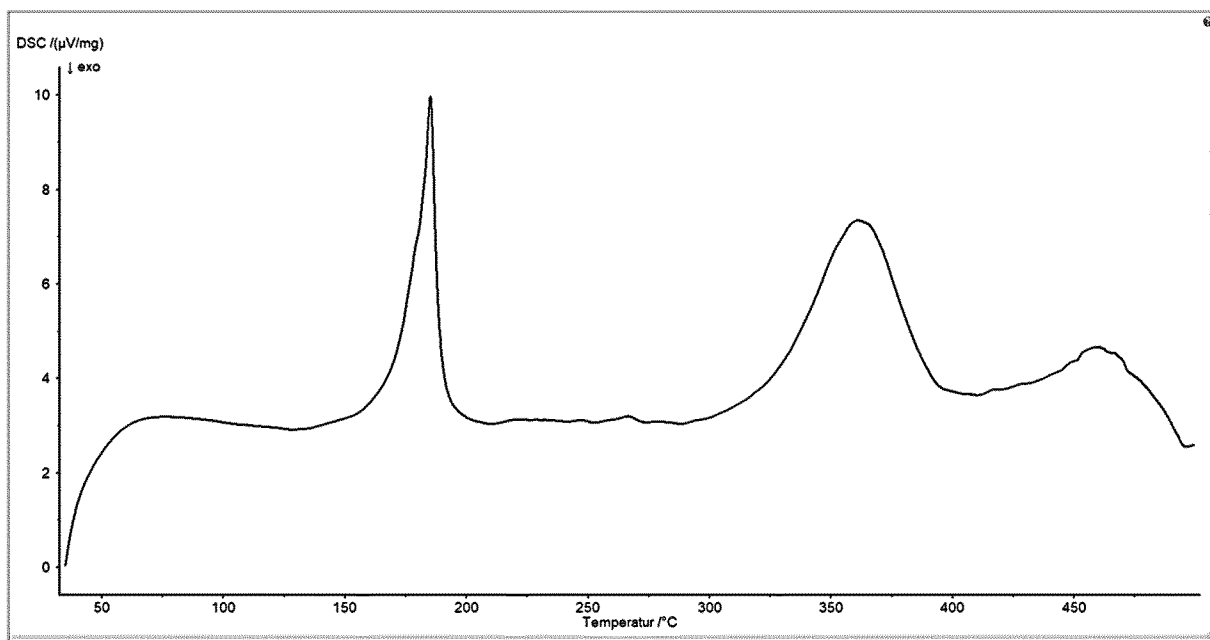
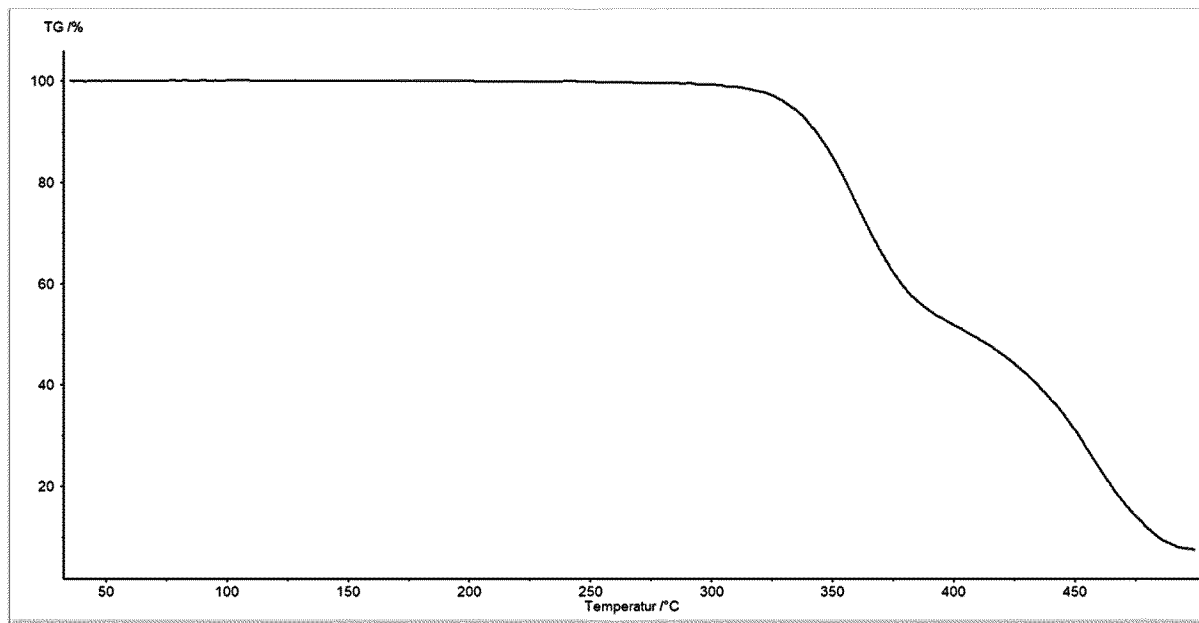
3 / 7

**Figur 5****Figur 6**

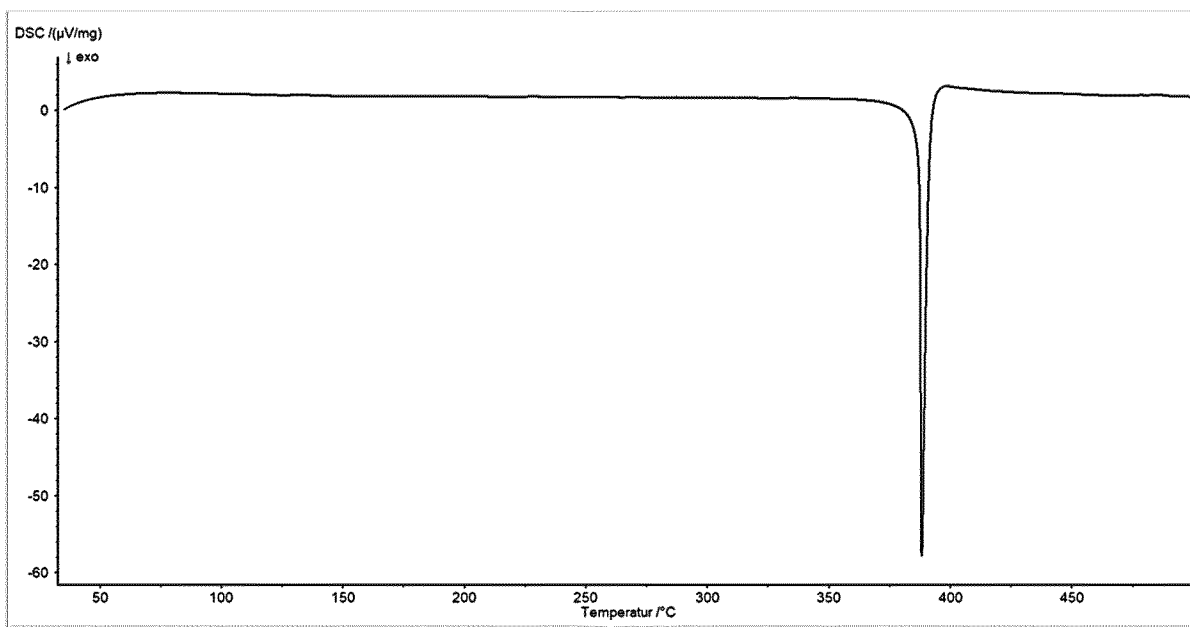
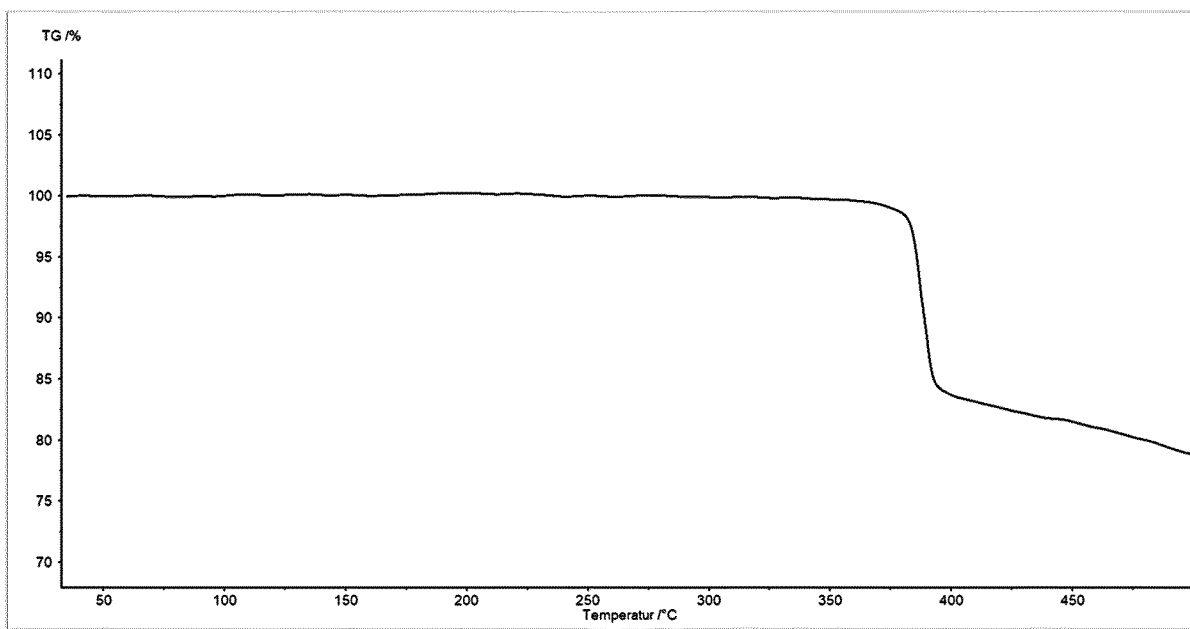
4 / 7

**Figur 7****Figur 8**

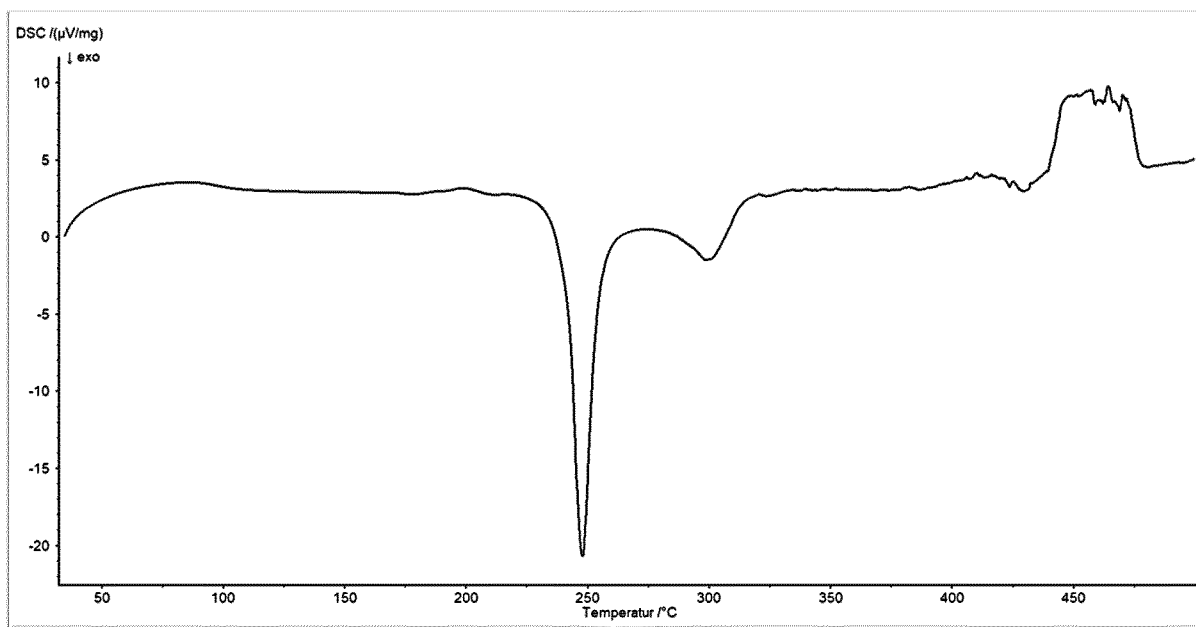
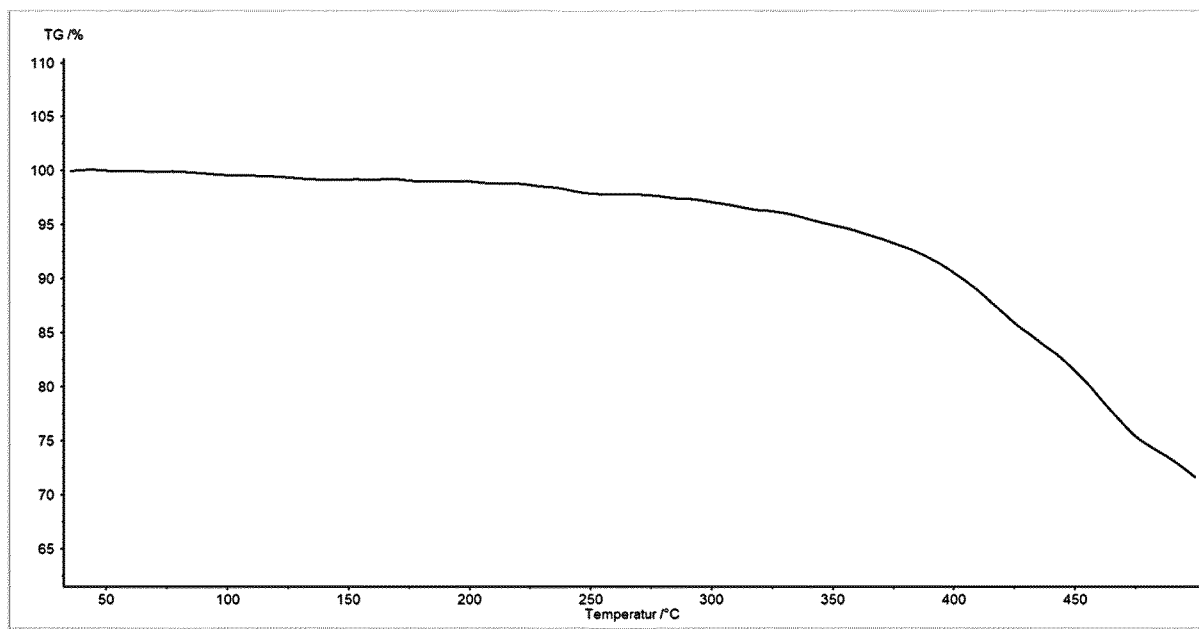
5 / 7

**Figur 9****Figur 10**

6 / 7

Figur 11Figur 12

7/7

**Figur 13****Figur 14**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/071616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08K 5/5317**(2006.01)i; **C08K 5/5357**(2006.01)i; **C07F 9/38**(2006.01)i; **C08K 5/5353**(2006.01)i; **C07F 9/40**(2006.01)i

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; C07F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5276066 A (PAULIK FRANK E [US] ET AL) 04 January 1994 (1994-01-04)	1-15
A	CHUANCHUAN LIU ET AL. "Design and Synthesis of Efficient Phosphorus Flame Retardant for Polycarbonate" <i>INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH</i> , Vol. 56, No. 31, 25 July 2017 (2017-07-25), pages 8789-8796 DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01915 ISSN: 0888-5885, XP055631138	1-15
A	US 4873180 A (MARCHESANO CARLO [IT] ET AL) 10 October 1989 (1989-10-10)	1-15

☐ 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 application or patent 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

14 October 2019

Date of mailing of the international search report

25 October 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lohner, Pierre

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/071616

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
US	5276066	A	04 January 1994	AT	183747	T	15 September 1999
				CA	2108697	A1	21 April 1994
				DE	69326109	D1	30 September 1999
				DE	69326109	T2	30 March 2000
				DK	0594553	T3	27 March 2000
				EP	0594553	A1	27 April 1994
				ES	2137247	T3	16 December 1999
				JP	3844515	B2	15 November 2006
				JP	H06228178	A	16 August 1994
				KR	100312937	B1	15 October 2001
				KR	940009199	A	20 May 1994
				US	5276066	A	04 January 1994
				US	4873180	A	10 October 1989
EP	0286874	A1	19 October 1988				
IT	1215423	B	08 February 1990				
JP	S63266450	A	02 November 1988				
US	4873180	A	10 October 1989				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K5/5317 C08K5/5357 C07F9/38 C08K5/5353 C07F9/40 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K C07F		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 276 066 A (PAULIK FRANK E [US] ET AL) 4. Januar 1994 (1994-01-04) -----	1-15
A	CHUANCHUAN LIU ET AL: "Design and Synthesis of Efficient Phosphorus Flame Retardant for Polycarbonate", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Bd. 56, Nr. 31, 25. Juli 2017 (2017-07-25), Seiten 8789-8796, XP055631138, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01915 -----	1-15
A	US 4 873 180 A (MARCHESANO CARLO [IT] ET AL) 10. Oktober 1989 (1989-10-10) -----	1-15
☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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
14. Oktober 2019		25/10/2019
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 Lohner, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/071616

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 5276066	A	04-01-1994	AT 183747 T	15-09-1999
			CA 2108697 A1	21-04-1994
			DE 69326109 D1	30-09-1999
			DE 69326109 T2	30-03-2000
			DK 0594553 T3	27-03-2000
			EP 0594553 A1	27-04-1994
			ES 2137247 T3	16-12-1999
			JP 3844515 B2	15-11-2006
			JP H06228178 A	16-08-1994
			KR 100312937 B1	15-10-2001
			KR 940009199 A	20-05-1994
			US 5276066 A	04-01-1994

US 4873180	A	10-10-1989	DE 3865063 D1	31-10-1991
			EP 0286874 A1	19-10-1988
			IT 1215423 B	08-02-1990
			JP S63266450 A	02-11-1988
			US 4873180 A	10-10-1989
