(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2018 119 835 A1** 2020.02.20

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 119 835.3**
(22) Anmeldetag: **15.08.2018**
(43) Offenlegungstag: **20.02.2020**

(51) Int Cl.: ***C08K 5/5353*** (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01)

(71) Anmelder:
Chemische Fabrik Budenheim KG, 55257 Budenheim, DE

(74) Vertreter:
WSL Patentanwälte Partnerschaft mbB, 65185 Wiesbaden, DE

(72) Erfinder:
Faßbender, Birgit, Dr., 55122 Mainz, DE; Futterer, Thomas, Dr., 55218 Ingelheim, DE; Wermter, Hendrik, Dr., 65346 Eltville, DE; Weiss, Herbert, Dr., 71665 Vaihingen, DE; Ramsey, Christoph, 55218 Ingelheim, DE; Ackermann, Niklas, 55246 Mainz-Kostheim, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

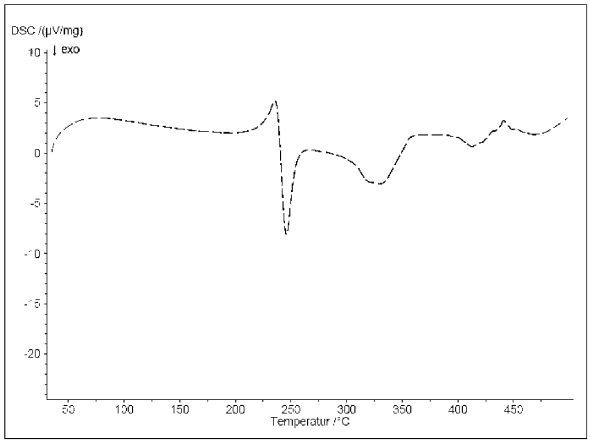
DD	**1 35 288**	**A1**
US	**4 163 733**	**A**

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Polymerzusammensetzung mit Phosphonatflammschutzmittel**

(57) Zusammenfassung: 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.



Beschreibung

GEGENSTAND DER ERFINDUNG

[0001] 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

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] Eine Alternative zu phosphathaltigen Flammschutzmitteln 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 Flammschutzmittel in Polyurethanen. Die Aminomethanphosphonsäureester werden aus Hexamethylentetramin und Dialkyl- 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 Isoyanatgruppe in das Polymermaterial inkorporiert.

[0006] 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.

[0007] Die CA 2 027 078 betrifft Aminomethanphosphonsäurearylester, die als Flammschutzmittel 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.

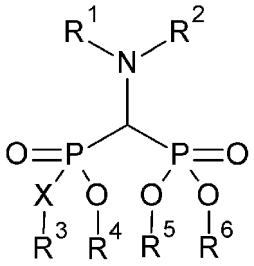
[0008] Aus Liu et al., Ind. Eng. Chem. Res. (2017), 56, 8789-8696 sind DOPO-Derivate mit Flammschutzwirkung bekannt, die aus DOPO, Paraformaldehyd und Piperazin hergestellt werden. Diese sind halogenfrei und besitzen eine flammhemmende Wirkung beim Einsatz in Polycarbonaten. Allerdings weisen auch diese Verbindungen, wie die der vorgenannten Dokumente, nur eine geringe thermische Stabilität auf, die auf die schwache P-C-Bindung der P-CH_2N-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 Flammschutzmitteln 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 Flammschutzmittel in ein Polymermaterial eingebettet, können sich durch die Freisetzung des Amins verstärkt Rauchgase bilden. Aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur werden die Flammschutzmittel teilweise bereits beim Formungsprozess des Polymermaterials, in das sie eingearbeitet werden, abgebaut. Ein weiterer Nachteil dieser Flammschutzmittel 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

[0009] Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung daher darin, eine Zusammensetzung mit einem Polymermaterial bereitzustellen, welche ein halogenfreies Flammschutzmittel mit ähnlichen oder sogar besseren Flammschutzeigenschaften 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 Flammschutzmittel, 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

[0010] 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 Flammschutzmittel in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, aufweist, wobei das Flammschutzmittel eine Verbindung der Formel (I), dessen korrespondierendes Ammoniumsalz, dessen korrespondierendes Phosphonatsalz oder ein Gemisch der vorgenannten ist:

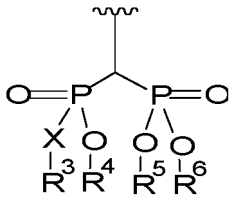


(I)

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 Heterozyklus mit 4-8 Ringatomen, die ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel 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)

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

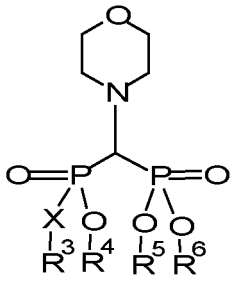
(i) R^3, R^4, R^5 und R^6 gleiche oder verschiedene Substituenten sind und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus H, linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen, multinuklearen Aromaten mit bis zu 4 Kernen, mononuklearen 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

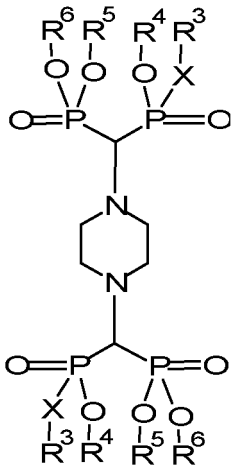
(iii) wenn -X- eine Einfachbindung ist, R^3 und $-OR^4$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphinatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphinsäureester mit einer Ringgröße von 4-10 Atomen bilden und/oder $-OR^5$ und $-OR^6$ gemeinsam, das P-Atom der Phosphonatgruppe eingeschlossen, einen cyclischen Phosphonsäureester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

[0011] Die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel 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.

[0012] 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).



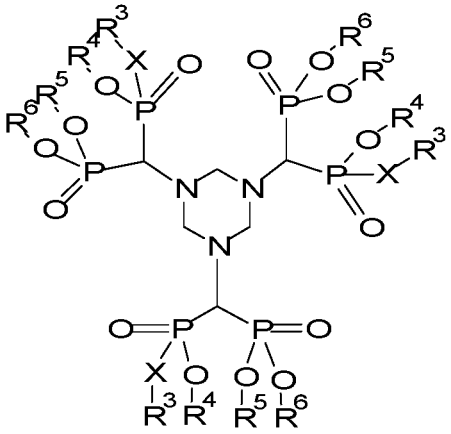
(II)



(III)

[0013] 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.

[0014] 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).



(IV)

[0015] Die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel 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 Flammschutzmittels von 2 Gew-% erreicht wird. Beispielsweise erreicht Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP, CAS: 6419-19-8) einen Masseverlust von 2 Gew-% bereits bei 176,4°C (siehe **Fig. 5**). Ein entsprechender Masseverlust wird bei den erfindungsgemäßen Phosphonaten erst bei deutlich höheren Temperaturen erzielt (siehe **Fig. 2** und **Fig. 4**). Der Masseverlust der Probe in Abhängigkeit der Temperatur kann durch Thermogravimetrie bestimmt werden. „Trocken“ bedeutet in diesem Fall, dass der Wassergehalt des Flammschutzmittels < 0,5 Gew-% beträgt. Der Wassergehalt des Flammschutzmittels kann durch die dem Fachmann bekannten Methoden wie beispielsweise Kolorimetrische Karl-Fischer-Titration oder NIR-Spektroskopie ermittelt werden. Das erfindungsgemäße Flammschutzmittel 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 flammschützende Wirkung entfaltet.

[0016] Zusätzlich weist das erfindungsgemäße Flammschutzmittel vorteilhaft auch eine geringere Entwicklung von Rauchgasen auf. Dies äußert sich in einer höheren Restmasse nach der Zersetzung.

[0017] Die Erfinder gehen davon aus, dass die erhöhte Thermostabilität der erfindungsgemäßen Flammschutzmittel 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-CH_2N-Gruppe. Zwar ist die P-C-Bindung grundsätzlich chemisch und thermisch stabil, allerdings stabilisiert die α-Aminogruppe das durch die Homolyse entstehende Kohlenstoffradikal, 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 Triebkraft der Reaktion dar, sodass diese bevorzugt abläuft. Bei den Flammschutzmitteln der vorliegenden Erfindung ist an das Kohlenstoffradikal in α-Stellung zur Amingruppe eine weitere Phosphonatgruppe 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 erreicht werden kann, dass auch die P-C-Bindung zur zweiten Phosphonatgruppe homolytisch gespalten 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 Polymermaterial eine deutlich geringere Aminfreisetzung und damit auch eine geringere Rauchgasentwicklung zu beobachten. Weiterhin wird dadurch, dass das Amin nach der Bindungsspaltung nicht sofort entweicht, auch die Rückreaktion, also die Kombination der beiden Radikale zur Ausgangsverbindung, 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 aufweisen.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Zersetzungstemperatur, d.h. ein Masseverlust des trockenen Flammschutzmittels von 2 Gew-%, erst ab einer Temperatur von 200°C, besonders bevorzugt 220°C, am bevorzugtesten ab einer Temperatur von 245°C erreicht.

[0019] Da das Kohlenstoffatom in α-Stellung zur Aminogruppe zweifach mit einer Phosphonatgruppe substituiert ist, weisen die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel einen höheren Phosphorgehalt als die bekannten Phosphonate aus dem Stand der Technik auf. Es wurde festgestellt, dass die flammhemmende Wirkung der phosphorhaltigen Flammschutzmittel mit steigendem Phosphorgehalt zunimmt. Daher ist die Effektivität, d.h. die flammhemmende Wirkung pro Masseeinheit eingesetztem Flammschutzmittel, der erfindungsgemäßen Flammschutzmittel besonders hoch. Selbst bei geringen Konzentrationen an Flammschutzmittel im Polymermaterial kann daher eine gute flammhemmende Wirkung erzielt werden. Gleichzeitig werden die Eigenschaften des Polymermaterials, insbesondere die Verarbeitbarkeit und Bruchdehnung, kaum beeinflusst. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Phosphorgehalt des Flammschutzmittels 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 Flammschutzmittels hoch ist, weisen die Reste R^1-R^6 vorteilhaft eine möglichst geringe Masse auf.

[0020] Insbesondere beim Zusatz als Additiv einer oder mehrerer Komponenten einer vorzugsweise katalysierten Polymerisationsreaktion kann es vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Flammschutzmittel als Salz oder Ester, besonders bevorzugt als Salz einzusetzen. Hierdurch wird eine mögliche Wechselwirkung freier Säuregruppen des Flammschutzmittels 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 Flammschutzmittel vorteilhaft als Salz oder Ester einzusetzen. Weiterhin kann für derartige Anwendungen die Salzform in Wasser gelöst und auf eine Weise mit dem Polyol homogen vermischt werden. Wenn das Flammschutzmittel 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.

[0021] 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 Na^+ als Kation, da dieses eine geringe Molmasse aufweist und dadurch der Gewichtsanteil von Phosphor am Flammschutzmittel möglichst hoch gehalten werden kann.

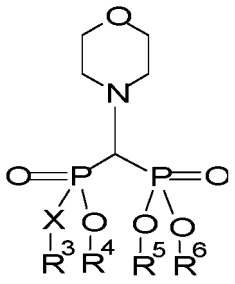
[0022] Insbesondere wenn das zu schützende Polymer kein unpolares Polyolefin sondern ein polares Polymer wie ein Polyamid, ein Polyurethan, ein Polyhamstoff oder ein Polyester ist, kann es vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Flammschutzmittel als Säure einzusetzen. Speziell beim Einsatz als Co-Kondensations-/Additionskomponente ist das Flammschutzmittel 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 Flammschutzmittel vorzugsweise 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 Flammschutzmittel 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 Flammschutzmittel in Form der Säure als Co-Additionskomponente in der Herstellung dieser Polymere.

[0023] In Analogie wird in einer bevorzugten Ausführungsform das erfindungsgemäße Flammschutzmittel 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 Flammschutzmittel werden daher bevorzugt in der Form der Säure als Co-Kondensationskomponente in der Herstellung von Polyestern, Polycarbonaten und Polyamiden eingesetzt.

[0024] 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.

[0025] Polymermaterialien, in die das Flammschutzmittel 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, Acryl-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 Flammschutzmittels in Schäumen der vorgenannten Polymermaterialien, besonders bevorzugt in Polyurethanschäumen. Hierbei wird das Flammschutzmittel vorzugsweise als Additiv oder Co-Kondensations-/Additionskomponente der Polyolkomponente beigefügt. Wenn das Flammschutzmittel als Additiv beigefügt wird, so ist dieses vorzugsweise ein Salz oder ein Ester. Wenn das Flammschutzmittel als Co-Kondensations-/Additionskomponente beigefügt wird, so ist dieses vorzugsweise eine Säure.

[0026] Besonders bevorzugt bilden bei den hierfür eingesetzten Flammschutzmitteln R^1 und R^2 gemeinsam, das N-Atom eingeschlossen, einen Morpholinring, sodass ein Flammschutzmittel mit Struktur der Formel (II) erhalten wird.



(II)

[0027] Es wurde beobachtet, dass diese Phosphonate nicht nur einen flammhemmenden Effekt aufweisen, sondern dass sie auch die Polyurethanschäumung katalysieren können.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymermaterial das Flammschutzmittel in einer Menge von wenigstens 1,5 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.-%, bezogen auf die gesamte Polymerzusammensetzung.

[0029] Bei diesen Mengenverhältnissen wird einerseits eine gute Flammschutzwirkung der Polymerzusammensetzung gewährleistet und andererseits werden die Verarbeitungs- und Materialeigenschaften des Polymermaterials nur wenig beeinflusst.

[0030] Das erfindungsgemäße Flammschutzmittel 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 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.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymermaterial wenigstens eine weitere flammschützende Komponente, 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, Polysiloxanen, Silikonen oder Polystyrolen beschichteten und/oder beschichteten und vemetzten 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 Flammschutzkomponente Wachse, Silikone, Siloxane, Fette oder Mineralöle.

[0032] Vorzugsweise enthält das Polymermaterial neben dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel als weitere Flammschutzkomponente 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.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Verhältnis von erfindungsgemäßen Flammschutzmittel zu der wenigstens einen weiteren Flammschutzkomponente 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 Flammschutzkomponente zu.

[0034] Weiterhin bevorzugt enthält das Polymermaterial neben dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel weitere Füllstoffe, die unter Calciumcarbonat, Silicaten, wie Talk, Ton oder Glimmer, Kaolin oder Wolastonit, Kieselerde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasen und Glaskugeln sowie Holzmehl, Cel-

lulosepulver 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.

[0035] 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 Analysenmethoden 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.

[0036] 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 Dosierbarbarkeit des Flammschutzmittels, die Extrudierbarkeit des Polymermaterials und die Homogenität des dispergierten Flammschutzmittels innerhalb des Polymermaterials.

[0037] 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 Dosierbarbarkeit des Flammschutzmittels, die Extrudierbarkeit des Polymermaterials und die Homogenität des dispergierten Flammschutzmittels innerhalb der Zusammensetzung und verhindert hydrolysebedingte Zersetzung.

[0038] 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 Flammschutzmittels 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 Flammschutzmittel gleichmäßig im Polymermaterial verteilt.

[0039] In einer anderen Ausführungsform ist das Flammschutzmittel eine Co-Kondensationskomponente oder eine Co-Additionskomponente des Polymermaterials, die bei der Herstellung des Polymermaterials durch Polykondensation oder Polyaddition verwendet wird. Das Flammschutzmittel kann so an das Polymermaterial gebunden werden. Der Einbau des Flammschutzmittels in das Polymer 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 Flammschutzmittel an das Polymermaterial fest gebunden ist und somit kaum oder gar nicht aus dem Polymermaterial entweichen kann, d.h. das „Leaching“ ist entsprechend gering.

[0040] Die Erfindung umfasst auch ein Flammschutzmittel, 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^+ 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.

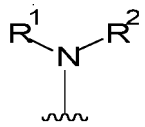
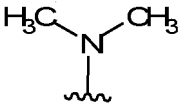
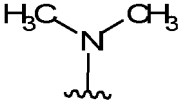
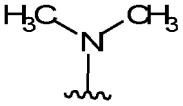
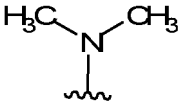
[0041] Die Erfindung umfasst auch die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel I, dessen korrespondierenden Ammoniumsalzes, dessen korrespondierenden Phosphonatsalzes oder eines Gemisches der vorgenannten, als Flammschutzmittel zur Flammschutzausrüstung von Polymermaterial, insbesondere von thermoplastischem Polymer.

BEISPIELE

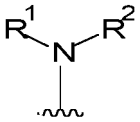
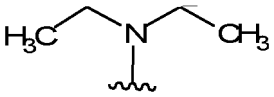
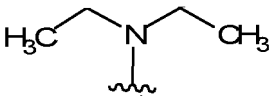
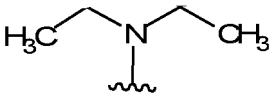
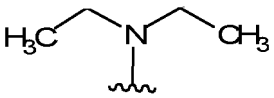
[0042] Die Erfindung wird nun anhand von konkreten Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln, Herstellungsbeispielen für erfindungsgemäße Zusammensetzungen sowie anhand von Flammschutzbeispielen und der angefügten Figuren weiter erläutert.

Konkrete Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln

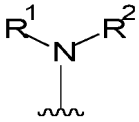
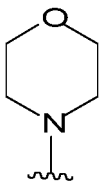
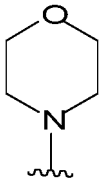
Ausführungsformen mit Dimethylgruppe

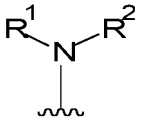
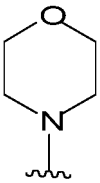
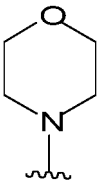
#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
1		-O-	H	H	H	H
2		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
3		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
4		-O-	H	Na	Na	Na

Ausführungsformen mit Diethylgruppe

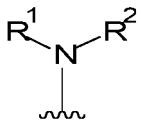
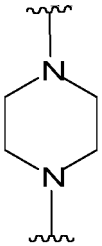
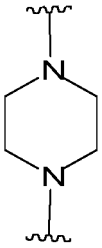
#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
5		-O-	H	H	H	H
6		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
7		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
8		-O-	H	Na	Na	Na

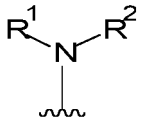
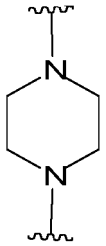
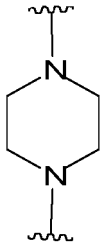
Ausführungsformen mit Morpholin, MOMP

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
9		-O-	H	H	H	H
10		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl

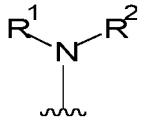
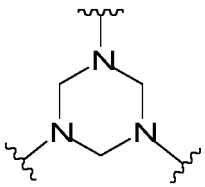
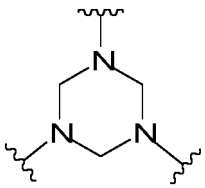
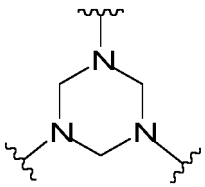
#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
11		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
12		-O-	H	Na	Na	Na

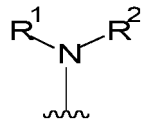
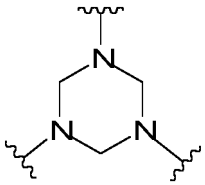
Ausführungsformen mit Piperazin, PIMP

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
13		-O-	H	H	H	H
14		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl

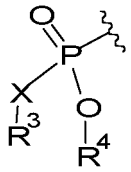
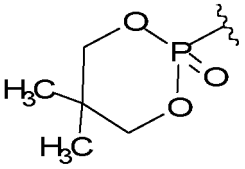
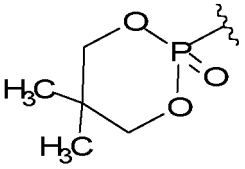
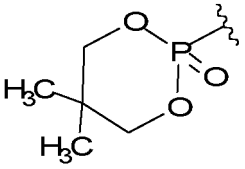
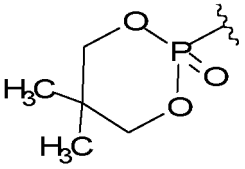
#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
15		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl
16		-O-	H	Na	Na	Na

Ausführungsformen mit 1,3,5-Triazincyclohexanring

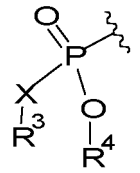
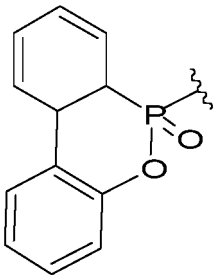
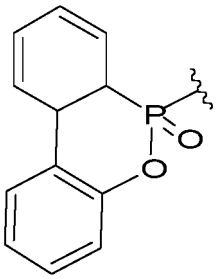
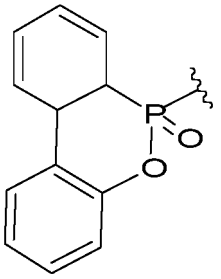
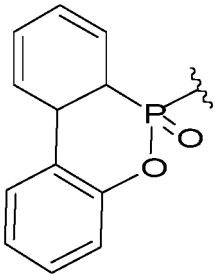
#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
17		-O-	H	H	H	H
18		-O-	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl
19		-O-	Butyl	Butyl	Butyl	Butyl

#		X	R^3	R^4	R^5	R^6
20		-O-	H	Na	Na	Na

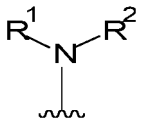
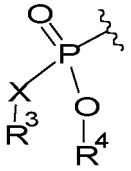
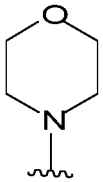
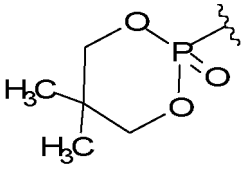
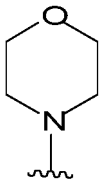
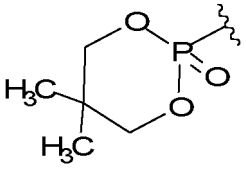
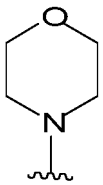
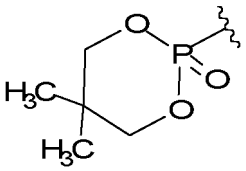
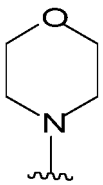
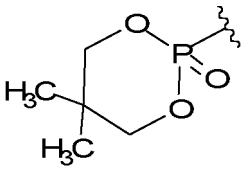
Ausführungsformen mit cyclischem Phosphonsäureester

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
21	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		H	H
22	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		Na	Na
23	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		Ethyl	Ethyl
24	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		Butyl	Butyl

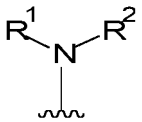
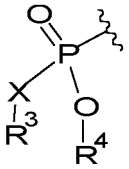
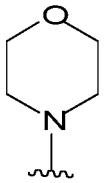
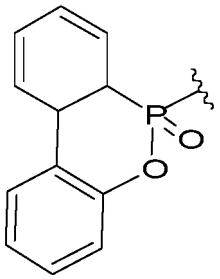
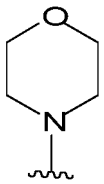
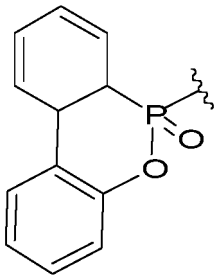
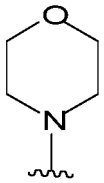
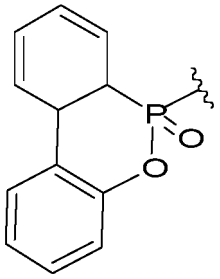
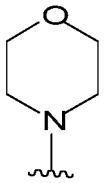
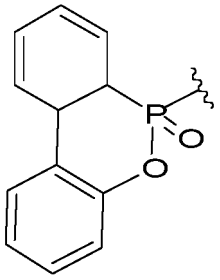
Ausführungsformen mit cyclischem Phosphinsäureester

#	R^1	R^2	X		R^5	R^6
25	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		H	H
26	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		Na	Na
27	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		Ethyl	Ethyl
28	Ethyl	Ethyl	Einfach-bindung		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

Ausführungsformen mit Morpholin und cyclischem Phosphinsäureester

#		X		R^5	R^6
33		Einfach-bindung		H	H
34		Einfach-bindung		Na	Na
35		Einfach-bindung		Ethyl	Ethyl
36		Einfach-bindung		Butyl	Butyl

Herstellungsbeispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen

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
Methylendiphenylisocyanat (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 Flammschutzmittel:

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 Basis von Ammoniumpolyphosphat
TCPP:	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat TCPP der Firma Sigma Aldrich (CAS: 13674-84-5)
OP 550:	Phosphorhaltiges Polyol Exolit OP 550 der Firma Clariant AG (CAS: 184538-58-7)

Messmethoden:

[0043] 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 Auswertung wurde die Software NETZSCH Proteus genutzt.

[0044] Thermogravimetrische Analysen (TGA) 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 800°C unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 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-H_4)

[0045] 0,1 mol 4-Formylmorpholin wurden in einem 500 ml Rundkolben vorgelegt und mit 0,2 mol Phoshponsäure 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-H_4)

[0046] 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 beendigter 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-H_4)

[0047] 0,9 mol Dimethylformamid wurden in einem 500 ml Rundkolben vorgelegt und mit 1,8 mol Phoshponsäure 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 Lösung des Trianatriumsalzes von Morpholin-methylaminodiphosphonsäure (MOMP-H-Na_3)

[0048] 0,289 mmol Morpholin-methylaminodiphosphonsäure (MOMP-H_4) wurden in 50 ml vollentsalztem Wasser gelöst und 0,867 mmol NaOH zugegeben. Für die Lösung wurde ein pH Wert von ~ 9 erhalten.

Flammschutzbeispiele:

Zusammensetzungen

[0049] 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 Test

[0050] 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.

[0051] 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 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.

Beispiel 5: Flammschutzeigenschaften von MOMP-H_4 in Polypropylen

Polymere

[0052] Zur Herstellung der flammgeschützten Zusammensetzungen wurden in den nachfolgenden Beispielen folgende Polymermaterialien eingesetzt:

Polypropylen (PP) HD120 MO der Borealis AG

[0053] 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 Prüfkörper guter Qualität erhalten. Die Di-

cke der Prüfkörper betrug 1,6 bzw. 3,2 mm. Beim Extrusionprozess wurde das gemäß Beispiel 1 hergestellte Phosphonat in das Polymermaterial eingearbeitet.

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 6: Flammschutzeigenschaften von MOMP-H_4 in Polyurethan (PU)

[0054] Zur Herstellung der flammgeschützten Zusammensetzungen wurden folgende Komponenten in einer Schäumungsreaktion miteinander umgesetzt:

Polyol: 22,5 g

Katalysator (Ethylenglykol): 1,05 g

Pentan: 4,5 g

Isocyanat: 60 g

[0055] Das erfindungsgemäße Flammschutzmittel wurde der Polyolkomponente vor der Reaktion zugesetzt. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Masseanteile von Flammschutzmittel beziehen sich auf die Summe der Massen von Polyol, Katalysator, Flammschutzmittel und Isocyanat.

#	PU [%]	Flammschutzmittel [%]	Beladung [%]	UL94	t_{ges}
0	100	-	-	N.C.	50
1	98,2	MOMP-H_4	1,8	V-0	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	V-0	4
5	98,2	TCPP	1,8	N.C.	26
6	97,1	OP 550	2,9	V-0	32
[#]zweifaches Kaliumsalz von MOMP-H_4					

Beispiel 7: Flammschutzeigenschaften von MOMP-H_4 in thermoplastischem Polyurethan (TPU)

[0056] Zur Herstellung der flammgeschützten Zusammensetzungen wurden in den nachfolgenden Beispielen folgende Polymermaterialien eingesetzt:

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

[0057] 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 Prüfkör-

per betrug 0,8 mm. Beim Extrusionprozess wurde das gemäß Beispiel 1 hergestellte Phosphonat in das Polymermaterial eingearbeitet.

#	TPU [%]	Budit 315 [%]	Budit 342 [%]	Budit 240[%]	MOMP [%]	Beladung [%]	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

Figurenliste

[0058] Die anhängenden Figuren repräsentieren thermogravimetrische Messungen, dabei zeigen:

Fig. 1: Differenzkalorimetrische Messung von DAMP-H_4

Fig. 2: Thermogravimetrische Messung von DAMP-H_4

Fig. 3: Differenzkalorimetrische Messung von MOMP-H_4

Fig. 4: Thermogravimetrische Messung von MOMP-H_4

Fig. 5: Differenzkalorimetrische Messung von ATMP

Fig. 6: Thermogravimetrische Messung von ATMP

Material	1% Gewichtsverlust	2% Gewichtsverlust	Restmasse bei 500°C
MOMP	251,7°C	276,9°C	64,29%
DAMP	244,5°C	273,1°C	71,41%
ATMP	176,4°C	193,9°C	72,43%

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

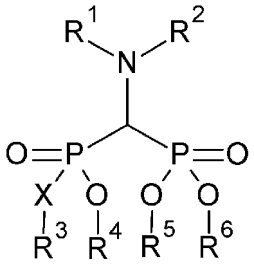
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 2128060 [0005]
- EP 0001996 [0006]
- DE 3133308 A1 [0011]
- WO 2014/124933 [0042]

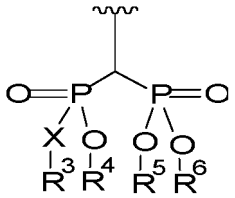
Patentansprüche

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:



(I)

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 Heterozyklus mit 4-8 Ringatomen, die ausgewählt sind aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel 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)

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.

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 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.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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, Acryl-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.

8. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymermaterial das Flammschutzmittel 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.

9. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie wenigstens eine weitere flammschützende 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, Dimelaminpyrophosphat, Aluminiumdiethylphosphinat, Melaminpolyphosphat, oligomere und poly-mere 1,3,5-Triazinverbindungen und Polyphosphate von 1,3,5-Triazinverbindungen, Guanin, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, Ethylendiaminphosphat, Pentaerythritol, Dipen-taerythritol, Borphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat, Trially-lisocyanurat und Derivaten der vorgenannten Verbindungen.

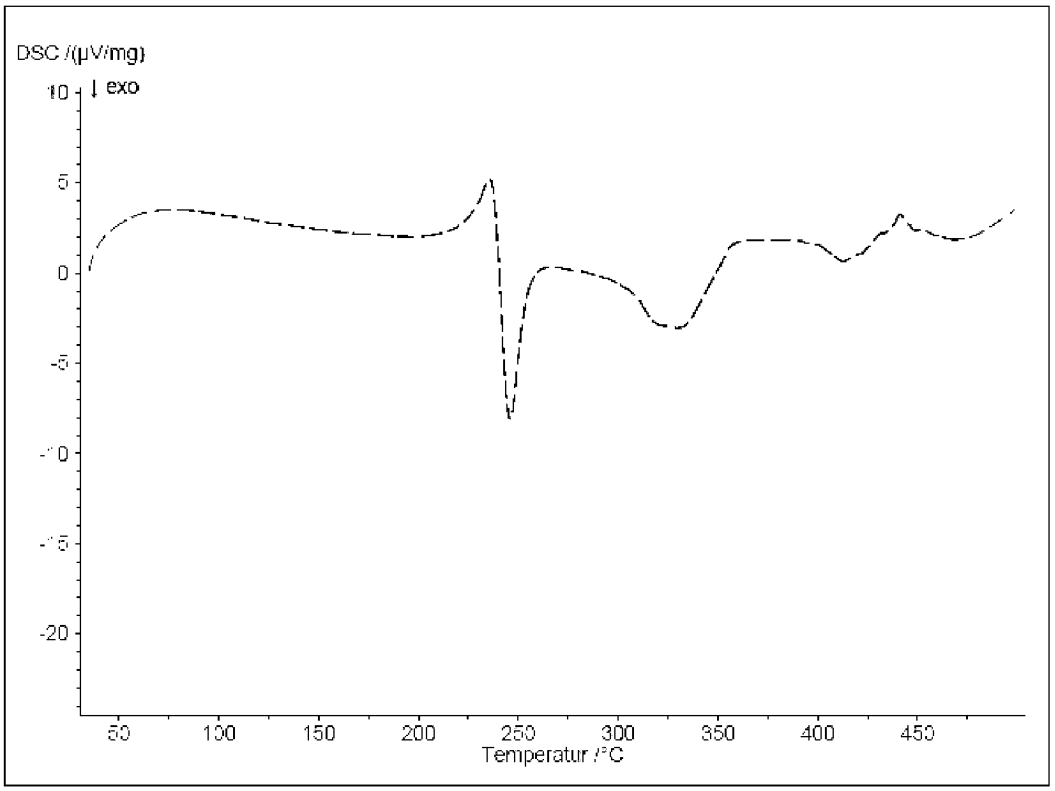
10. Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie wenigstens einen Füllstoff aufweist, der unter Calciumcarbonat, Silicaten, wie Talk, Ton oder Glimmer, Kieselerde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasen und Glaskugeln sowie Holzmehl, Cellulosepulver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

11. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Flammschutzmittel 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.

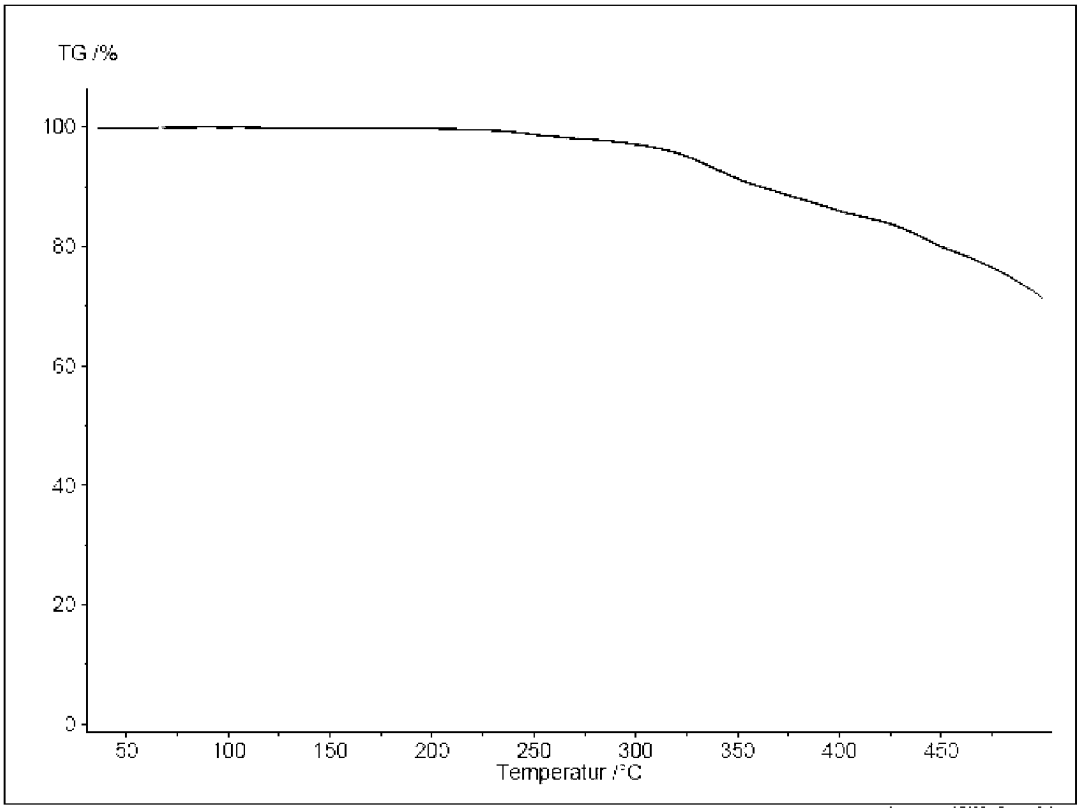
12. Flammschutzmittel, welches wie es in einem der vorausgehenden Ansprüche definiert ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens eine der Gruppen R^3, R^4, R^5 und R^6 gleich H oder ein Kation ist, wobei das Kation Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, NH_4^+ oder das Ammoniumion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

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

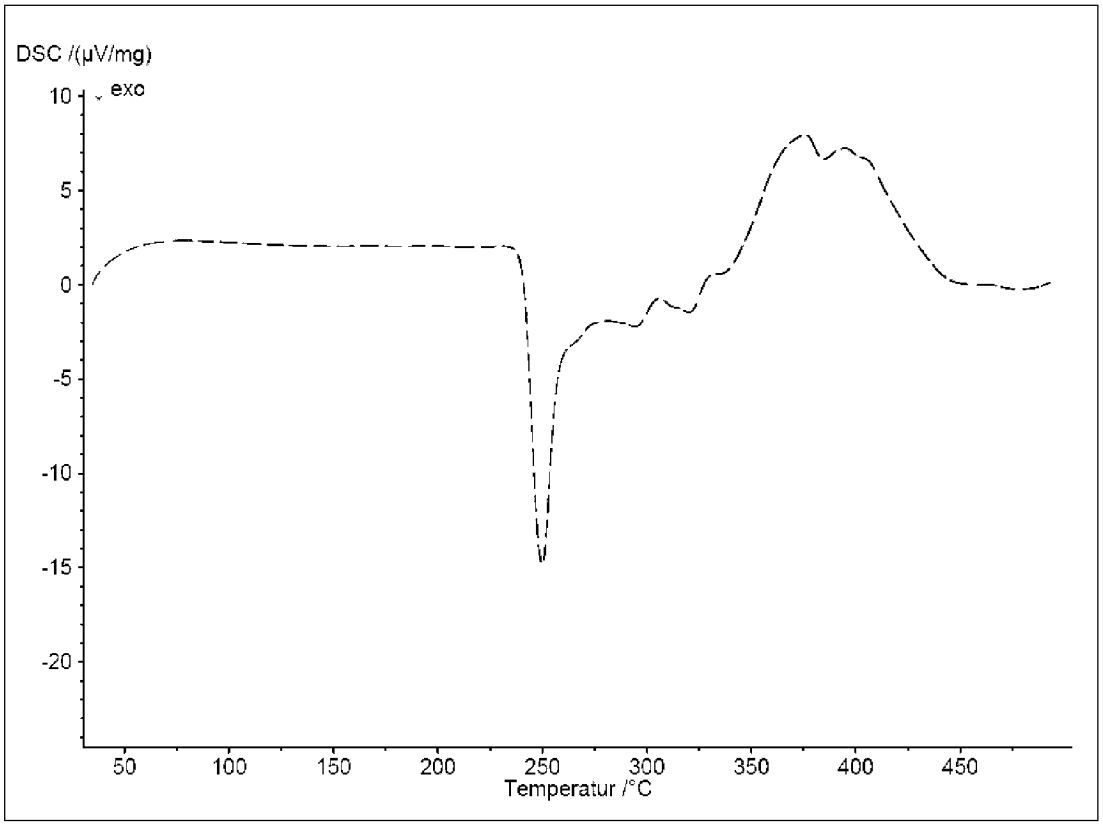
Anhängende Zeichnungen



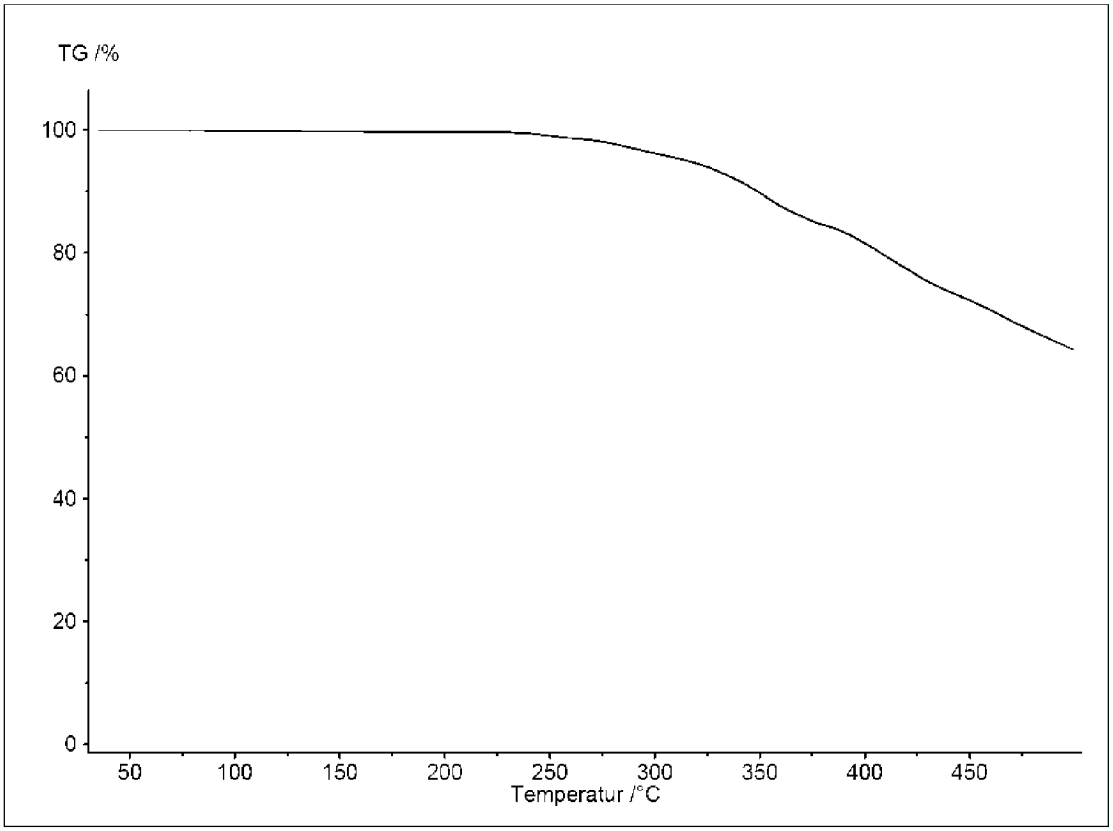
Figur 1



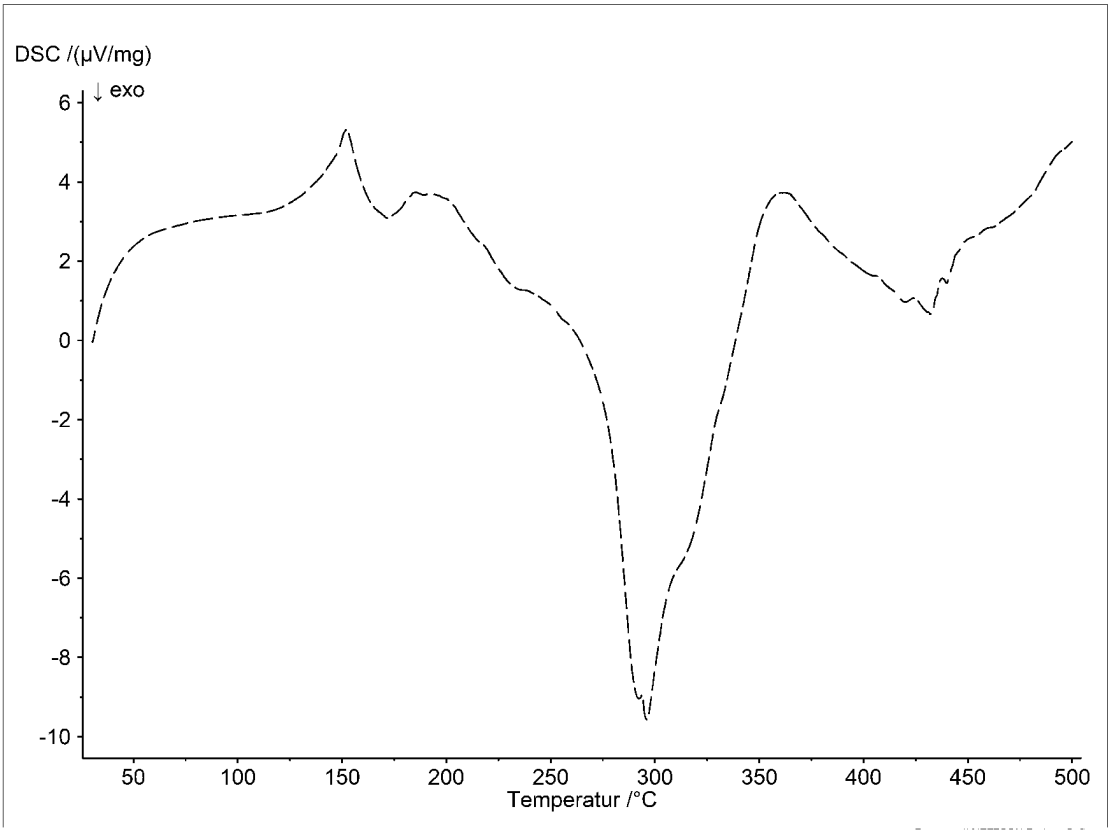
Figur 2



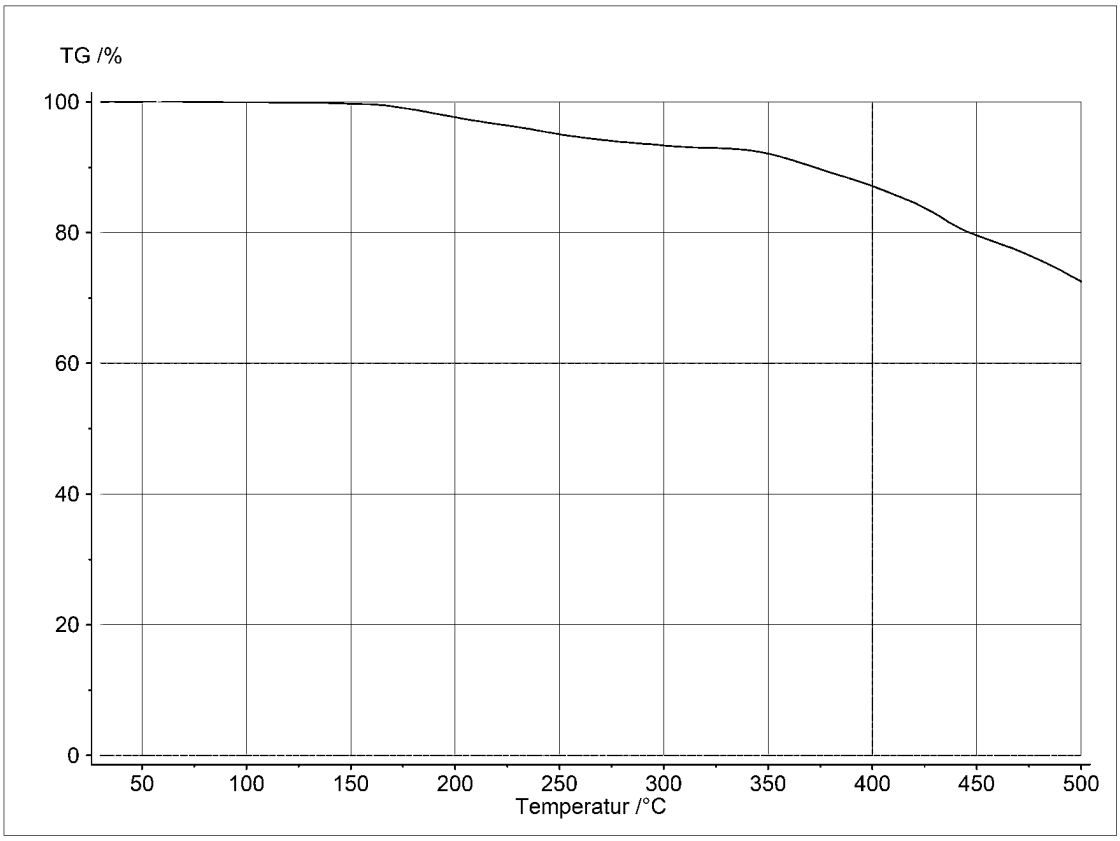
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6