

(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  
5. Februar 2009 (05.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2009/016129 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
- (74) Anwälte: WEBER, Roland usw.; Patentanwälte Weber, Seiffert, Lieke, Postfach 61 45, 65051 Wiesbaden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/059829
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Juli 2008 (25.07.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 035 417.9 28. Juli 2007 (28.07.2007) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG [DE/DE]; Rheinstrasse 27, 55257 Budenheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUTTERER, Thomas [DE/DE]; An der Griesmühle 35, 55218 Ingelheim (DE). NÄGERL, Hans-Dieter [DE/DE]; Schillerstrasse 77, 67373 Dudenhofen (DE). FIBLA, Vincens Mans [ES/ES]; Calle Vila Vall Llebrera, 12, E-08915 Badalona (ES). MENGEL, Siegfried [DE/DE]; Poststr. 13, 55257 Budenheim (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: FLAME-PROOFED POLYMER MATERIAL

(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTES POLYMER MATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a polymer material comprising a halogen-free flame-proofing agent incorporated into the polymer matrix, the flame-proofing agent comprising at least ammonium polyphosphate(s) and/or derivatives thereof and an oligomer or polymer 1,3,5-triazine derivative or mixtures of a plurality thereof and at least one compound selected from phosphates, pyrophosphates, polyphosphates, organic and inorganic phosphonates, organic and inorganic phosphinates, stannates, molybdates or borates of the elements of the main groups II, III, IV or of the sub-group elements Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo, pre-condensed melamine derivatives, melamine salts and addition compounds, ethylene diamine phosphate, piperazine phosphate, piperazine polyphosphate, 1,3,5-trihydroxyethyl isocyanurate, 1,3,5-triglycidyl isocyanurate and triallyl isocyanurate. The weight ratio of constituents A to constituents B is 10:1 to 1:1, constituents A and B together amounting to between 60 and 99 wt. % and constituents C and D to between 1 and 40 wt. % of the total weight of constituents A, B, C and D. The polymer material is a thermoplastic elastomer (TPE).

(57) Zusammenfassung: Polymermaterial, welches ein halogenfreies Flammenschutzmittel eingebettet in die Polymermatrix aufweist, wobei das Flammenschutzmittel wenigstens Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon und oligomeres oder polymeres 1,3,5-Triazinderivat oder Gemische von mehreren davon und wenigstens eine unter Phosphaten, Pyrophosphaten, Polyphosphaten, organischen und anorganischen Phosphonaten, organischen und anorganischen Phosphinaten, Stannaten, Molybdaten oder Boraten der Elemente der Hauptgruppen II, III, IV oder der Nebengruppenelemente Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo, vorkondensierten Melaminderivaten, Melaminsalzen und -addukten, Ethylendiaminphosphat, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat und Triallylisocyanurat ausgewählte Verbindung enthält, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente A zu der Komponente B von 10:1 bis 1:1 beträgt und die Komponenten A und B zusammen 60 bis 99 Gew.-% und die Komponenten C und D zusammen 1 bis 40 Gew.-% des Gesamtgewichts der Komponenten A, B, C und D ausmachen und wobei das Polymermaterial ein thermoplastisches Elastomer (TPE) ist.

WO 2009/016129 A1

-----

## Flammgeschütztes Polymermaterial

-----

5

### *Gegenstand der Erfindung*

Die Erfindung betrifft ein Polymermaterial, welches ein halogenfreies Flammschutzmittel eingebettet in die Polymermatrix aufweist.

10

### *Hintergrund der Erfindung*

Thermoplastische Polymere, einschließlich thermoplastischer Elastomere, werden in zahlreichen Bereichen eingesetzt, beispielsweise im Elektrik- und Elektronikbereich, im Baubereich, in der Gebäudetechnik, beim KFZ-Bau und in öffentlichen Transportmitteln. Sie haben vorteilhafte mechanische Eigenschaften und besitzen gute Verarbeitbarkeit und chemische Beständigkeit. Eine Möglichkeit, derartige Polymere flammfest zu machen, ist der Zusatz halogenhaltiger Flammschutzmittel mit Antimontrioxid. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von halogenfreien Substanzen, wie Metallhydroxiden, organischen oder anorganischen Phosphaten oder Phosphonaten, beispielsweise Ammoniumpolyphosphaten zusammen mit synergistisch wirkenden Substanzen, wie Kohlenstofflieferanten und Treibmitteln.

15

20

Insbesondere die halogenfreien Flammschutzmittel gewinnen zunehmend an Bedeutung, da sie im Gegensatz zu Flammschutzmitteln, die chlorierte oder bromierte organische Verbindungen enthalten, im Brandfall eine geringere Rauchgasentwicklung bewirken und in der Regel als umweltfreundlich eingestuft werden. Unter den brandhemmenden Substanzen werden vor allem Derivate der Phosphorsäure, der Pyrophosphorsäure und der Polyphosphorsäuren in halogenfreien Flammschutzmitteln eingesetzt. Ammonium- und Melaminderivate der vorgenannten Substanzen sowie Piperazinphosphat und Ethylendiaminphosphat besitzen die Eigenschaft, sich bei hohen Temperaturen eingebettet in Formmassen zu voluminösen Schutzschichten aufzublähen und als Isolierschicht gegen eine Hitzequelle zu wirken. Diese Eigenschaft kann durch synergistisch wirkende Substanzen noch verstärkt werden. Das Aufblähen, die sogenannte Intumeszenz, verläuft im Gegensatz zur Wirkungsweise von halogenhaltigen Flammschutzmitteln ohne Entwicklung größerer Mengen an Rauchgasen.

25

30

35

Der Einsatz der oben genannten Flammschutzmittel in Polyolefinen verleiht häufig keinen ausreichenden Schutz und es müssen zusätzlich synergistisch wirkende Substanzen, wie z.B. Koh-

lenstofflieferanten und Blähmittel, hinzugefügt werden. Um eine ausreichende Wirksamkeit derartiger Flammenschutzmittelzusammensetzungen zu gewährleisten, muss dabei häufig dem Polymer ein sehr hoher Anteil an Flammenschutzmittel zugegeben werden, was zu einer Veränderung insbesondere der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Polymers führt.

5 Bisher gehören zu den besonders wirksamen Flammenschutzmitteln Mischungen aus Ammoniumpolyphosphat mit Aminen, wie z.B. Mischungen mit Melaminverbindungen und/oder Penterythrit. Weitere bekannte intumeszierende Mischungen basieren auf Ammoniumpolyphosphaten in Kombination mit THEIC (1,3,5-Tris-hydroxyethylisocyanursäure).

10 Der Nachteil dieser Mischungen besteht jedoch darin, daß sie auch nach dem Einbringen in ein Polymer eine sehr hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, so daß sie teilweise ausgewaschen werden und ihre Wirkung demzufolge nicht mehr entfalten können. Weiterhin haben sie eine niedrige Zersetzungstemperatur, die teilweise bereits beim Formen der Kunststoffgegenstände aus den zu schützenden Polymeren zu einer Zersetzung des Flammenschutzzusatzes führt. Weiterhin  
15 müssen diese Mischungen trotz verbesserter Wirksamkeit in hohen Konzentrationen in einem Polymer eingesetzt werden, wodurch die Verarbeitbarkeit und Flexibilität des Polymers herabgesetzt wird.

#### 20 *Aufgabe der Erfindung*

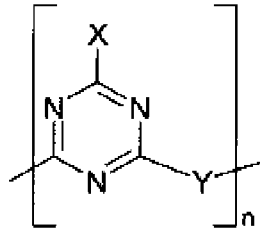
Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Polymermaterial, welches ein halogenfreies Flammenschutzmittel eingebettet in die Polymermatrix aufweist, zur Verfügung zu stellen, bei dem das halogenfreie Flammenschutzmittel gegenüber dem Stand der Technik verbesserte flammwidrige Wirkung besitzt, in geringeren Konzentrationen in einem Polymermaterial bei gleichzeitig guter flammwidriger Wirkung einsetzbar ist, eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist und sich erst bei höheren Temperaturen als bekannte Flammenschutzmittel, vorzugsweise oberhalb der Verarbeitungstemperatur der Polymere, zersetzt und das Polymermaterial gute Materialeigenschaften, gute Flammbeständigkeit und gleichzeitig eine gute Wasserbeständigkeit aufweist.  
25  
30

#### *Beschreibung der Erfindung*

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Polymermaterial gelöst, welches ein halogenfreies Flammenschutzmittel eingebettet in die Polymermatrix aufweist, wobei das Flammenschutzmittel wenigstens die folgenden Komponenten A und B enthält:  
35

A: Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon,

B: oligomeres oder polymeres 1,3,5-Triazinderivat oder Gemische von mehreren davon der  
5 allgemeinen Formel



wobei

X ein Morpholino-Rest, ein Piperidino-Rest oder eine von Piperazin abgeleitete Gruppe  
ist,

10 Y eine zweiwertige, von Piperazin abgeleitete Gruppe ist und  
n eine ganze Zahl größer als 1 ist,

und wenigstens eine unter den folgenden Komponenten C und D ausgewählte Verbindung ent-  
hält:

15 C: Phosphate, Pyrophosphate, Polyphosphate, organische und anorganische Phosphona-  
te, organische und anorganische Phosphinate, Stannate, Molybdate oder Borate der E-  
lemente der Hauptgruppen II, III, IV oder der Nebengruppenelemente Fe, Zn, Ti, Mn, Zr,  
Mo,

20 D: vorkondensierte Melaminderivate, Melaminsalze und -addukte, Ethylendiaminphosphat,  
Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-  
Triglycidylisocyanurat, Triallylisocyanurat,

25 wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente A zu der Komponente B von 10:1 bis 1:1 beträgt  
und die Komponenten A und B zusammen 60 bis 99 Gew.-% und die Komponenten C und D  
zusammen 1 bis 40 Gew.-% des Gesamtgewichts der Komponenten A, B, C und D ausmachen,

wobei das Polymermaterial ein thermoplastisches Elastomer (TPE) ist.

30

In einer Ausführungsform der Erfindung enthält das Polymermaterial das halogenfreie Flammschutzmittel in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%.

- 5 Komponente A umfaßt sowohl beschichtete(s) als auch unbeschichtete(s) Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon.

Dabei umfaßt der Begriff "beschichtete Ammoniumpolyphosphate" sowohl einfach beschichtetes Ammoniumpolyphosphat als auch beschichtetes und vernetztes Ammoniumpolyphosphat.

- 10 Eine derartige Beschichtung bewirkt bei Zugabe des Flammschutzmittels zu einem Polymer, daß im Gegensatz zu unbeschichtetem Ammoniumpolyphosphat eine erhöhte thermische Stabilität, eine geringere Wasserlöslichkeit sowie eine verbesserte Kompatibilität zu der Polymermatrix erreicht wird, in der das Flammschutzmittel eingesetzt wird. Die beschichtete Form der Komponente A ist durch Beschichtung eines Pulvers oder Granulats von Ammoniumpolyphosphat  
15 oder einem Derivat davon erhältlich.

Die Komponente A wird dem Flammschutzmittel als Pulver oder Granulat zugefügt und verursacht im Brandfall deutlich weniger Rauchgase als halogenhaltige Flammschutzmittel.

- 20 Komponente B ist ein Oligomer oder Polymer eines 1,3,5-Triazinderivates oder ein Gemisch mehrerer davon und eine in Kombination mit Phosphaten ebenfalls flammwidrig wirkende Substanz. Komponente B wird durch hohe Hitzeeinwirkung oder Kontakt mit einer Flamme unter Erzeugung von nicht entflammablen Gasen, einschließlich Wasser, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak und Stickstoff, unter Bildung eines kohlenstoffhaltigen Restes zersetzt. Die Komponente B  
25 wirkt als Kohlenstofflieferant in der erfindungsgemäßen intumeszierenden Mischung.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten A und B von 10:1 bis 1:1 bewirkt eine optimale flammwidrige Wirkung. Ein geringerer oder höherer Anteil der Komponente B würde die Wirksamkeit des Flammschutzmittels herabsetzen. Bevorzugt beträgt in diesem Zusammenhang  
30 das Gewichtsverhältnis der Komponente A zu der Komponente B von 6:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt von 5:1 bis 3:1. Weiterhin bevorzugt ist es, wenn die Komponenten A und B zusammen von 85 bis 99 Gew.-% und besonders bevorzugt von 90 bis 95 Gew.-% und die Komponenten C und D zusammen bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der Komponenten A, B, C und D ausmachen.

Komponente C enthält Stoffe, insbesondere Salze, die in dem erfindungsgemäßen Flamm-  
schutzmittel eine weitere Reduzierung der Rauchgasentwicklung bewirken. Dadurch wird die  
durch Rauchgas vermittelte Toxizität bei Bränden deutlich reduziert und gleichzeitig die Wirkung  
des Flammenschutzmittels verbessert. Diese Komponente bewirkt überdies eine höhere Effizienz  
5 des Flammenschutzmittels und verbesserte mechanische Eigenschaften des Polymers, in dem  
das Flammenschutzmittel eingesetzt wird.

Komponente D enthält vorkondensierte Melaminderivate und/oder Melaminsalze und -addukte,  
Ethyldiaminphosphat, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethyl-  
10 isocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat, Triallylisocyanurat oder Gemische davon. Beispiele für  
vorkondensierte Melaminderivate sind Melem, Melon, Melam, Melamincyanurat, Melaminborat,  
Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphos-  
phat.

15 Die Verbindungen der Komponente D wirken als Treibmittel. Die vorkondensierten Melaminder-  
ivate und/oder Melaminsalze und -addukte sind so stabil, daß während der Verarbeitung eines  
Kunststoffs, der das Flammenschutzmittel enthält, eine Kondensationsreaktion oder Zersetzungs-  
reaktion nicht stattfindet und dadurch die Verarbeitbarkeit des Kunststoffs erheblich verbessert  
wird. Gleichzeitig bleibt die flammwidrige Wirkung erhalten.

20 Die Verbindungen der Komponente D besitzen eine mit Ammoniumpolyphosphat vergleichbare  
oder höhere Zersetzungstemperatur und unterstützen daher die Wirksamkeit des Ammonium-  
polyphosphats oder seiner Derivate. Beim Einsatz in einem Kunststoff bleiben dessen Stabilität,  
Verarbeitbarkeit und mechanische Belastbarkeit erhalten.

25 Die genannten Bestandteile des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels tragen in der erfin-  
dungsgemäßen Zusammensetzung auch zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften  
eines Polymers bei, in welchem das Flammenschutzmittel eingesetzt wird.

30 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels ist, daß es im Vergleich zu  
herkömmlichen Flammenschutzmitteln bei gleich guter oder besserer Wirkung in geringeren Men-  
gen eingesetzt werden kann und dadurch auch die Kosten eines derart ausgerüsteten Kunst-  
stoffs reduziert und dessen mechanische Eigenschaften weniger stark beeinflusst bzw. beein-  
trächtigt werden. Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel erzielen auch in einer Konzentra-  
35 tion von weniger als 30% in einem dünnschichtigen Kunststoff eine sehr gute Flammenschutzwir-  
kung.

Bevorzugt ist oder umfaßt die Komponente A beschichtete(s) Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon. Die Beschichtung der Komponente A bewirkt nicht nur eine starke Reduzierung der Wasserlöslichkeit, sondern auch eine erhöhte Temperaturstabilität des Ammoniumpolyphosphats, eine reduziertere Aktivität des Ammoniumpolyphosphats mit anderen Komponenten des Flammenschutzmittels sowie eine erhöhte Kompatibilität mit dem Polymer, in welchem das Flammenschutzmittel eingesetzt wird.

Gemäß einer Ausführungsform ist in dem erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel die Komponente A unter beschichteten Ammoniumpolyphosphaten der Kristallformen I, II oder V oder Gemischen davon ausgewählt.

Besonders bevorzugt umfaßt Komponente A beschichtetes und/oder unbeschichtetes Ammoniumpolyphosphat der Kristallform II, welche im Vergleich zu den anderen Kristallformen nahezu unlöslich in Wasser ist. Es handelt sich dabei um eine pulverförmige Substanz, die bereits ohne Beschichtung eine gute flammwidrige Wirkung bei gleichzeitig geringer Wasserlöslichkeit aufweist. Der Vorteil der Verwendung von beschichtetem Ammoniumpolyphosphat der Kristallform II besteht darin, daß dieses eine höhere thermische Stabilität und höhere Kompatibilität mit Polymeren aufweist, so daß dadurch eine verbesserte Dispergierung des Flammenschutzmittels in dem Polymer, ein verbessertes Verarbeitungsprofil des Polymers und ein effizienterer Brandschutz erzielt wird.

Vorzugsweise wird/werden dabei das Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivate davon mit Melamin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen beschichtet. Es bildet sich eine ionische Bindung zwischen dem partikelförmigen Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivat davon und dem Beschichtungsmaterial, wobei an das Ammoniumpolyphosphat gebundener Ammoniak durch das Beschichtungsmaterial ersetzt wird. Diese Verbindung ist sehr stabil, so daß bei der Verarbeitung des Kunststoffes die Beschichtung weitgehend beständig ist.

Die Herstellung von mit Melamin beschichtetem Ammoniumpolyphosphat erfolgt bei Temperaturen von mehr als 250 °C. Dabei wird die Reaktionszeit so bemessen, daß eventuell überschüssiges Melamin vollständig mit der Oberfläche des Ammoniumpolyphosphates abreagiert, dabei Ammoniak ersetzt und besser gebunden wird.

35

Weiterhin bevorzugt ist eine Beschichtung der Ammoniumpolyphosphatpartikel mit Melamin, Melaminharz, Melminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen und anschließende Vernetzung. Die Vernetzung der Melaminbeschichtung bewirkt eine weitere Reduzierung der Wasserlöslichkeit des Ammoniumpolyphosphats und wird in der Regel mit Formaldehyd durchgeführt. Das Verfahren ist dem Fachmann bekannt.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Beschichtung der Ammoniumpolyphosphate und/oder der Derivate davon 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Ammoniumpolyphosphate und/oder der Derivate davon. Bei einem derartigen Verhältnis von Ammoniumpolyphosphat zu Beschichtung ist ein optimaler Schutz des Ammoniumpolyphosphats gewährleistet, der auch zu einer optimalen Verbindbarkeit des Ammoniumpolyphosphats mit einem Polymer, in welchem das Flammenschutzmittel eingesetzt werden soll, führt. Gleichzeitig ist bei diesem Verhältnis die Beschichtung nicht in einem solchen Überschuß vorhanden, daß ein Ablösen von freiem Beschichtungsmaterial, das weniger stark an Ammoniumpolyphosphat gebunden ist, auftritt.

Besonders bevorzugt beträgt die mittlere Teilchengröße D50 der beschichteten Partikel aus Ammoniumpolyphosphat oder einem Derivat davon von 5 µm bis 30 µm, insbesondere von 5 µm bis 20 µm, besonders bevorzugt zwischen 7 µm und 18 µm, einschließlich der Beschichtung. Größere Teilchen ließen sich nicht ausreichend homogen in einem Polymer dispergieren und würden dadurch dessen Eigenschaften unter Umständen negativ beeinflussen. Kleinere Teilchen sind ebenfalls weniger bevorzugt, da sie nur schlecht dosierbar sind.

Bei dem beschichteten Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivat davon beträgt die mittlere Teilchengröße D50 der Partikel aus Ammoniumpolyphosphat und/oder der Derivate davon als Kern der beschichteten Partikel vorzugsweise etwa 7 µm. Dadurch wird insbesondere auch erreicht, daß die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel im Vergleich zu bisher bekannten Flammenschutzmitteln hohe Zersetzungstemperaturen und damit eine sehr hohe Temperaturstabilität aufweisen.

Vorzugsweise wird als Komponente B ein oligomeres oder polymeres 1,3,5-Triazinderivat eingesetzt, bei dem n eine ganze Zahl von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 2 bis 30, und insbesondere bevorzugt von 3 bis 9 ist. Bei der Herstellung derartiger Oligomere oder Polymere entstehen üblicherweise Mischungen mit unterschiedlichen Kettenlängen. Auch solche bei der Polymerisation entstehenden Mischungen können eingesetzt werden, wobei mehr als 70%, vorzugsweise mehr als 80%, und besonders bevorzugt mehr als 90% der eingesetzten Oligomere



und Polymere eine Kettenlänge von  $n = 2$  bis 50, vorzugsweise von  $n = 2$  bis 30 und besonders bevorzugt von  $n = 3$  bis 9 aufweisen. Es können dabei sowohl Heteropolymere als auch Homopolymere eingesetzt werden.

5 Bevorzugte Monomere des 1,3,5-Triazinderivats gemäß Komponente B sind 2-Piperazinyl-4-morpholino-1,3,5-Triazin und 2-Piperazinyl-4-piperidino-1,3,5-Triazin. Es können auch gemischte Oligomere oder Polymere der oben genannten Substanzen eingesetzt werden. Der synergistische Effekt der genannten Polymere oder Oligomere mit beschichtetem Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivaten davon bewirkt insbesondere eine Steigerung der Effizienz des  
10 Flammenschutzmittels.

Bevorzugte Verbindungen gemäß Komponente C, die die Wirksamkeit des Flammenschutzmittels weiter verbessern und insbesondere eine geringe Zugabemenge des Flammenschutzmittels ermöglichen, sind Metallsalze, insbesondere Monozinkphosphat  $Zn(H_2PO_4)_2$ , Zinkborat, Tri-  
15 zinkphosphat  $Zn_3(PO_4)_2$ , Zinkpyrophosphat  $Zn_2P_2O_7$ , Zinkpolyphosphat der allgemeinen Formel  $oZnO pP_2O_3 qH_2O$ , wobei  $o$  und  $p$  von 1 bis 7 betragen und  $q$  von 0 bis 7 beträgt, Zinkhydroxystannat  $ZnSn(OH)_6$ , Zinkstannat  $ZnSnO_3$ , Borphosphat  $BPO_4$ , Monoaluminiumphosphat  $Al(H_2PO_4)_3$ , Trialuminiumphosphat  $AlPO_4$ , Aluminiummetaphosphat  $[Al(PO_3)_3]_n$ , Ammoniumoctamolybdat (AOM) und Gemische davon. Insbesondere bei diesen Salzen hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die Wechselwirkung mit den Komponenten A und B eine  
20 hervorragende Wirkung des Flammenschutzmittels erzielt wird, die auch bei einer geringen Zugabemenge in Polymeren zu einer Klassifizierung in der höchsten Brandschutzklasse führt.

Unter den vorkondensierten Melaminderivaten, Melaminsalzen und Melaminaddukten der Komponente D sind Melem, Melon, Melam bevorzugt. Weitere bevorzugte Verbindungen der Komponente D sind Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphosphat. Der Zusatz dieser Substanzen bewirkt eine weitere Verbesserung des Flammenschutzmittels, wobei diese Substanzen auch in geringen Mengen als Treibmittel wirken.  
30

Das erfindungsgemäße Polymermaterial ist ein thermoplastisches Elastomer, welches das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge 10 bis 40 Gew.-% enthält. Derart flammgeschützte Polymere erfüllen auch bei geringen Schichtdicken von z. B. nur 0,8 mm höchste Brandschutzanforderungen selbst bei hoch entflammaren Kunststoffen. Dabei werden durch das erfindungsgemäße  
35

Flammschutzmittel gegenüber bekannten mit Flammschutzmitteln ausgerüsteten Kunststoffen die Flexibilität und Verarbeitbarkeit der flammwidrig ausgerüsteten Kunststoffe verbessert.

5 Bevorzugte Polymermaterialien, nämlich thermoplastische Elastomere, sind ausgewählt unter gefüllten und ungefüllten thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis (TPO), vernetzten thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, Urethanen (TPU), Polyestern und Copolyestern (TPC), Styrol-Blockcopolymeren (TPS), Polyamiden und Copolyamiden (TPA). Insbesondere werden bei Verwendung des erfindungsgemäßen Flammschutzmittels mit thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, vernetzten thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis und 10 Styrol-Blockcopolymeren die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, insbesondere die Abriebfestigkeit in günstiger Art und Weise beeinflusst. Daher können derartige flammwidrig ausgerüstete thermoplastische Elastomere insbesondere als Ersatz von PVC in Kabeln, Leitungssystemen, Röhren für elektrische Kabel und Rohrleitungen von Abwassersystemen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße thermoplastische Elastomer unter 15 Styrol-Blockcopolymeren (TPS), vorzugsweise unter den Styrol-Blockcopolymeren SBS (Styrol-Butadien-Styrol), SEBS (Styrol-Ethenbuten-Styrol), SEPS (Styrol-Ethenpropen-Styrol), SEEPS (Styrol—Ethen-Ethenpropen -Styrol) und MBS (Methacrylat-Butadien-Styrol) ausgewählt.

20 Thermoplastische Elastomere, insbesondere Styrol-Blockcopolymeren, sind verhältnismäßig leicht entflammbar, in der Regel leichter als viele andere Polymerarten, unter anderem weil sie einen hohen Anteil an Ölen enthalten, die die Entflammbarkeit verstärken. Es war daher besonders überraschend, dass thermoplastische Elastomere überhaupt und insbesondere mit den erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln derart effektiv flammgeschützt werden konnten, wie 25 dies erfindungsgemäß erreicht wird. Der zum Erreichen einer guten Flammschutzwirkung notwendige Anteil an Flammschutzmittel in der Polymermatrix ist zwar in der Regel etwas höher als bei einigen anderen Polymerarten, jedoch beeinflusst dieser höhere Anteil an Flammschutzmitteln bei sehr vielen Arten thermoplastischer Elastomere die mechanischen und sonstigen Eigenschaften nicht wesentlich zum Nachteil.

30 Weiterhin bevorzugt enthält das Polymermaterial neben dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel weitere Füllstoffe, die unter Calciumcarbonat, Silicaten, wie Talk, Ton oder Glimmer, Kieselerde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasern und Glaskugeln sowie Holzmehl, Cellulosepulver und Rußen und Graphiten ausgewählt sind. Diese Füllstoffe 35 können weitere gewünschte Eigenschaften der Kunststoffe bewirken. Insbesondere kann dadurch der Preis des Kunststoffes herabgesetzt werden, der Kunststoff gefärbt werden oder ge-

wünschte mechanische Eigenschaften des Kunststoffes verbessert werden, z.B. durch eine Verstärkung mit Glasfasern.

5 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymermaterials weist in dem halogenfreien Flammschutzmittel die Komponente B einen Chlorgehalt von < 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,8 Gew.-% auf. Dies ist besonders vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, da bei bekannten Flammschutzmitteln unerwünscht viel Chlor in Form von anorganisch und organisch gebundenem Chlor eingebracht wird.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das Polymermaterial insgesamt einen Chlorgehalt von < 1500 Gew.-ppm, vorzugsweise < 900 Gew.-ppm auf. Dies ist besonders vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, da bei bekannten Flammschutzmitteln unerwünscht viel Chlor in Form von anorganisch und organisch gebundenem Chlor eingebracht wurde. Der begriff "halogenfrei" im Sinne der Erfindung erlaubt geringe Verunreinigungen an Chlor in den  
15 vorgenannten Höchstmengen. Chlor bzw. Halogen allgemein soll aber generell gering gehalten werden, um die Nachteiligen Auswirkungen der Halogene zu vermeiden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymermaterials sind in dem halogenfreien Flammschutzmittel Dispergierhilfsmittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5, 0 Gew.-% enthalten sind, wobei die 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  
25 Wachsen, Polyethylenwachsen und oxidierten Polyethylenwachsen und unter Metallstearaten, vorzugsweise Ca-, Zn-, Mg-, Ba-, Al-, Cd- und Pb-Stearaten, ausgewählt sind. Die Zugabe der vorgenannten Dispergierhilfsmittel verbessert die Dosierbarkeit des Flammschutzmittels, die Extrudierbarkeit des Polymermaterial und die Homogenität des dispergierten Flammschutzmittels innerhalb der Polymermatrix.

30 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Polymermaterials weist das halogenfreie 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 Polymermaterial und die Homogenität des dispergierten Flammschutzmittels innerhalb der Polymermatrix.  
35

### Beispiele

Im folgenden werden einige Beispiele angeführt, die sowohl erfindungsgemäße als auch nicht erfindungsgemäße Polymere bzw. die darin eingesetzten Flammschutzmittel umfassen.

5

Für die Beispiele wurden Prüfkörper für verschiedene Untersuchungen in einem Brabender Kunststoffknetter hergestellt. Dazu wurde zunächst ein Polymer ohne Flammschutzmittelzusatz unter Bewegung aufgeschmolzen. Anschließend wurden die Komponenten A und B sowie C und/oder D in einem Schritt als Mischung oder nacheinander der Schmelze zugegeben. Nach  
10 einer Homogenisierungsphase von 10 bis 15 Minuten wurde das Kunststoffmaterial entnommen und mit Hilfe einer beheizbaren Presse zu Platten mit Dicken von 0,8 mm und 1,6 mm gepreßt. Die gepreßten Platten wurden mit Hilfe einer Säge zu geeigneten Prüfkörpern zurechtgeschnitten und den nachfolgend beschriebenen Tests unterzogen.

15 Die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Prüfkörper bzw. Vergleichsprüfkörper sind unten tabellarisch angegeben. Das verwendete Triazinderivat ist ein Polymeres von 2-Piperazinylen-4-morpholino-1,3,5-Triazin. Weiterhin wurde ein unbeschichtetes Ammoniumpolyphosphat (FR CROS 484), ein mit Melamin beschichtetes Ammoniumpolyphosphat (FR  
20 CROS C40) oder ein mit Melamin beschichtetes und vernetztes Ammoniumpolyphosphat (FR CROS 498) eingesetzt (Hersteller jeweils Chemische Fabrik Budenheim). Als Melaminpolyphosphat wurden Budit 3141 (Hersteller: Budenheim Iberica) oder Melapur 200 (Hersteller CI-BA) eingesetzt. Das verwendete Aluminiumphosphat ist Fabutit (Hersteller: Chemische Fabrik Budenheim), das Melamincyanurat ist als Budit 315 von Budenheim Iberica erhältlich.

25 Die nur durch eine Zahl und ohne V bezeichneten Beispiele sind erfindungsgemäße Beispiele. Die mit V und einer Zahl gekennzeichneten Beispiele sind nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele.

### UL94 Vertikal Test

30

Zur Durchführung des UL94 Vertikal Test, im nachfolgenden mit UL94 V bezeichnet, wurde je ein Set aus fünf Prüfkörpern mit einer Dicke von 1,6 mm bzw. 0,8 mm an einem Ende in einer vertikalen Position eingespannt. An das freie Ende des Prüfkörpers wurde zweimal für 10 s eine Bunsenbrennerflamme gehalten. Danach wurde jeweils die Zeit bis zum Erlöschen der Flamme  
35 oder des Glühens des Prüfkörpers gemessen. Gleichzeitig wurde festgestellt, ob entflammte Tropfen des Prüfkörpers darunterliegende Baumwolle entzünden konnten.

"TBT" bezeichnet jeweils die Summe der Brenndauern von insgesamt 5 Prüfkörpern in Sekunden.

- 5 Die Untersuchungen wurden gemäß den Vorgaben der Underwriter Laboratories, Standard UL 94V durchgeführt. "UL94" bezeichnet die Brandschutzeinstufung des Prüfkörpers, wobei V0 bedeutet, daß die Gesamtbrenndauer von 5 getesteten Prüfkörpern weniger als 50 Sekunden betrug und Baumwolle nicht durch herabtropfende glühende oder brennende Bestandteile des Prüfkörpers entzündet wurde. Die Einstufung V2 bedeutet, daß die Gesamtbrenndauer von 5  
10 getesteten Prüfkörpern insgesamt weniger als 250 Sekunden betrug, ein Baumwolltuch jedoch durch herabtropfende Prüfkörperbestandteile entzündet wurde.

#### *LOI Test*

- 15 Die kleinste Sauerstoffkonzentration in einer N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> -Mischung, bei der eine Probe nach dem Anzünden gerade noch von allein weiter brennt, ist der LOI-Wert (Limiting Oxygen Index). Je höher der LOI-Wert, desto flammbeständiger ist die Probe. Dabei sind LOI-Werte über 30% sehr gut. Ein hoher LOI ist besonders wichtig bei der Einhaltung von Normen, die in der Kabelindustrie gefordert werden.

- 20 Die Untersuchung wurde gemäß DIN EN ISO 4589 Teil 2 durchgeführt. Die Prüfkörper hatten die Maße 1,25 mm x 3,0 x 6,5 mm.

- Die Ergebnisse der Untersuchungen sind unten tabellarisch wiedergegeben. Der LOI ist in Prozent angegeben ist.
- 25

#### *Untersuchung der Zersetzungstemperatur des Flammschutzmittels*

- Als weiterer Test wurden verschiedene Flammschutzmittelzusammensetzungen selbst ohne  
30 Einarbeitung in ein Polymer erhitzt und dabei festgestellt, ab welcher Temperatur eine Zersetzung stattfindet. Üblicherweise wird die Zersetzungstemperatur als die Temperatur angegeben, bei der ein Gewichtsverlust von 2% eintritt.

- Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie durchgeführt. Dafür wurde je  
35 weils eine Menge von 10 mg eines Flammschutzmittels in einen Tiegel gefüllt und bei einer

Temperatursteigerung von 10 Kelvin/min auf Temperaturen über 350 °C erhitzt. Während des Erhitzens wurde die Gewichtsveränderung der Probe gemessen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind unten tabellarisch wiedergegeben.

5

Insbesondere bei Prüfkörpern mit Schichtdicken von 0,8 mm wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel enthaltenden Polymere eine deutliche Verbesserung gegenüber den Vergleichsbeispielen mit ähnlichen bisher verwendeten Flammenschutzmitteln erzielen. Erfindungsgemäße Polymermaterialien erreichen fast alle die höchste Brandklasse im UL94-Test von V0 bei einer Schichtdicke von 0,8 mm, während dies bei den Vergleichsbeispielen nicht der Fall ist.

10

Insbesondere das Erreichen der höchsten Brandschutzklasse bei sehr geringen Schichtdicken und einem geringen Anteil des Flammenschutzmittels und einer guten Brandschutzklassifizierung, eröffnet die Möglichkeit, thermoplastische Elastomere mit sehr geringen Schichtdicken flammfest auszurüsten und dadurch neue Anwendungsmöglichkeiten von halogenfreien intumeszierenden Flammenschutzmitteln zu eröffnen. Dazu gehören Verkleidungen von Kabeln, Kabelkanäle, Folien, elektronische Bauteile, Gehäuse von elektrischen und elektronischen Geräten, etc. Bei der Herstellung solcher Materialien ist es weiterhin vorteilhaft, daß die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel eine ausgezeichnete Wirkung bei den verwendeten Thermoplasten erzielen und dadurch die mechanischen Eigenschaften der so ausgerüsteten Polymere erhalten bleiben. Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel zeichnen sich auch durch eine sehr geringe Rauchgasentwicklung aus.

15

20

25

Alle erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel bzw. mit erfindungsgemäßen Flammenschutzmitteln ausgerüstete Polymere und daher erfindungsgemäße Polymere haben sowohl eine kurze Brenndauer, als auch einen sehr hohen Sauerstoffindex und eine sehr hohe Zersetzungstemperatur. Überdies sind die Polymere verarbeitbar, so daß ein Ersatz von umweltbelastendem PVC durch erfindungsgemäße Polymere möglich ist.

Tabelle 1: Zusammensetzungen

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	V1	V2	V3	V4	V5	V6
<b>Komponente</b>																	
<b>A</b>	34			34	34	34	34	34	34	34	34		34				
<b>A</b>		34										20					
<b>A</b>			34														
<b>B</b>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	5					
<b>X</b>													8				
<b>C</b>									1,5								
<b>C</b>										1,5							
<b>C</b>											1,5						
<b>D</b>	3	3	3	3	3				1,5	1,5	1,5		3				
<b>D</b>						3											
<b>D</b>							3										
<b>D</b>								3									
<b>Zusatz</b>														45	55	45	45
<b>Kunststoff</b>	55	55	55			55	55	55	55	55	55		55	55	45		
<b>Kunststoff</b>				55												55	
<b>Kunststoff</b>					55												55
<b>Kunststoff</b>												75					
<b>Kunststoff</b>																	

TPS: SEBS = Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol  
 TPA: Polyether-Polyamid-Blockcolymer  
 TPO: Thermoplastisches Polyolefin mit unvernetzter Elastomerphase  
 PP: Polypropylen  
 HDPE: High-Density-Polyethylen

**Tabelle 2: Ergebnisse von Flammstutztests**

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	V1	V2	V3	V4	V5	V6
<b>Test</b>	<b>Schichtdicke</b>																
<b>TBT</b>	15	11	22	16	19	16	17	16	14	13	13	25	>50	>50	>50	>50	>50
<b>UL 94</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V2	V1	V2	V2
<b>TBT</b>	25	22	>50	>50	30	28	30	29	26	25	26	>50	>50	>50	>50	>50	>50
<b>UL 94</b>	V0	V0	V2	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V2	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
<b>LOI</b>	31	32	28	29	31	30	31	31	34	33	33	32	21	25	27	25	27

5 n.c.: nicht klassifizierbar (schlechter als V2)

10 **Tabelle 3: Gewichtsverlust des Flammstutzmittels (ohne Kunststoff) von 2%**

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	V1	V2	V3	V4	V5	V6
<b>Temperatur in °C</b>	312	319	313	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	319	280	315	n.t.	n.t.	n.t.

n.t.: nicht getestet

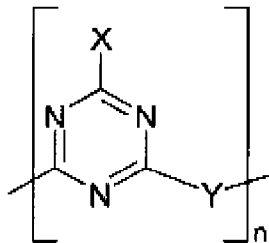


## Patentansprüche

1. Polymermaterial, welches ein halogenfreies Flammschutzmittel eingebettet in die Polymermatrix aufweist, wobei das Flammschutzmittel wenigstens die folgenden Komponenten A und B enthält:

A: Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon,

- 10 B: oligomeres oder polymeres 1,3,5-Triazinderivat oder Gemische von mehreren davon der allgemeinen Formel



wobei

X ein Morpholino-Rest, ein Piperidino-Rest oder eine von Piperazin abgeleitete Gruppe ist,

Y eine zweiwertige, von Piperazin abgeleitete Gruppe ist und

n eine ganze Zahl größer als 1 ist,

und wenigstens eine unter den folgenden Komponenten C und D ausgewählte Verbindung enthält:

C: Phosphate, Pyrophosphate, Polyphosphate, organische und anorganische Phosphonate, organische und anorganische Phosphinate, Stannate, Molybdate oder Borate der Elemente der Hauptgruppen II, III, IV oder der Nebengruppenelemente Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo,

D: vorkondensierte Melaminderivate, Melaminsalze und -addukte, Ethylendiaminphosphat, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat, Triallylisocyanurat,

wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente A zu der Komponente B von 10:1 bis 1:1 beträgt und die Komponenten A und B zusammen 60 bis 99 Gew.-% und die Kompo-

ponenten C und D zusammen 1 bis 40 Gew.-% des Gesamtgewichts der Komponenten A, B, C und D ausmachen,

wobei das Polymermaterial ein thermoplastisches Elastomer (TPE) ist.

5

2. Polymermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das halogenfreie Flammenschutzmittel in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-% enthält.

10 3. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Elastomer (TPE) unter thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis (TPO), vernetzten thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, Urethanen (TPU), Polyestern und Copolyestern (TPC), Styrol-Blockcopolymeren (TPS), Polyamiden und Copolyamiden (TPA) ausgewählt ist.

15

4. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Elastomer unter Styrol-Blockcopolymeren (TPS), vorzugsweise unter den Styrol-Blockcopolymeren SBS (Styrol-Butadien-Styrol), SEBS (Styrol-Ethenbuten-Styrol), SEPS (Styrol-Ethenpropen-Styrol), SEEPS (Styrol—Ethen-  
20 Ethenpropen -Styrol) und MBS (Methacrylat-Butadien-Styrol) ausgewählt ist.

20

5. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymermaterial Füllstoffe enthält, die vorzugsweise unter Calciumcarbonat, Silicat, Talk, Ton, Glimmer, Kieselerde, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasern und -kugeln, Holzmehl, Cellulose-Pulver, Ruß und Graphit ausgewählt sind.

25

6. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A in dem halogenfreien Flammenschutzmittel beschichtete(s) Ammoniumpolyphosphat(e), vorzugsweise Ammoniumpolyphosphat(e) der Kristallform II, und/oder Derivate davon ist oder umfaßt.

30

7. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammenschutzmittel die Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon gemäß Komponente A mit Melamin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen beschichtete Partikel und/oder mit Mel-  
35

35

amin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen beschichtete und vernetzte Partikel sind.

- 5 8. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammenschutzmittel der Anteil der Beschichtung der Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon gemäß Komponente A 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon, beträgt.
- 10 9. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammenschutzmittel die beschichteten Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon gemäß Komponente A einschließlich Beschichtung eine mittlere Teilchengröße D50 von 5 bis 30 µm, vorzugsweise 5 bis 20 µm aufweisen.
- 15 10. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammenschutzmittel in Komponente B n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.
- 20 11. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammenschutzmittel das 1,3,5-Triazinderivat gemäß Komponente B unter Oligomeren und Polymeren von 2-Piperazinylen-4-morpholino-1,3,5-triazin und 2-Piperazinylen-4-piperidino-1,3,5-triazin und Kombinationen der vorgenannten Verbindungen ausgewählt ist.
- 25 12. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammenschutzmittel die Komponente C unter Monozinkphosphat, Zinkborat, Trizinkphosphat, Zinkpyrophosphat, Zinkpolyphosphat, Zinkhydroxystannat, Zinkstannat, Borphosphat, Monoaluminiumphosphat, Trialuminiumphosphat, Aluminiummetaphosphat und Gemischen davon ausgewählt ist.
- 30 13. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammenschutzmittel die Komponente D unter Melem, Melon, Melam, Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphosphat ausgewählt ist.
- 35

14. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammschutzmittel die Komponente B einen Chlorgehalt von < 1 Gew.-%, vorzugsweise < 0,8 Gew.-% aufweist und/oder das gesamte Polymermaterial einen Chlorgehalt von < 1500 Gew.-ppm, vorzugsweise < 900 Gew.-ppm aufweist.
- 5
15. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem halogenfreien Flammschutzmittel Dispergierhilfsmittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5, 0 Gew.-% enthalten sind, wobei die 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, Polyethylenwaxen und oxidierten Polyethylenwaxen und unter Metallstearaten, vorzugsweise Ca-, Zn-, Mg-, Ba-, Al-, Cd- und Pb-Stearaten, ausgewählt sind.
- 10
- 15
16. Polymermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenfreie Flammschutzmittel einen Gehalt an freiem Wasser (Feuchtegehalt) von < 0,6 Gew.-%, vorzugsweise < 0,4 Gew.-% aufweist.
- 20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/059829

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/00 C08K5/3492

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 40 03 231 A1 (HOECHST AG [DE]) 8 August 1991 (1991-08-08) page 3, line 25 - line 29 examples 23,24,26; table 4 claims 1-3,10-12,15	1-16
X	US 4 966 931 A (AKITAYA SHINICHI [JP] ET AL) 30 October 1990 (1990-10-30) examples 12-14; table 3 claims 1-12	1-16
A	US 4 504 610 A (FONTANELLI RENZO [IT] ET AL) 12 March 1985 (1985-03-12) column 3, line 3 - line 6 examples 1,3 examples 1-4; table claims 1,4,8	1-16
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

6 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

16/10/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, Graham

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/059829

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 153 245 A (CIPOLLI ROBERTO [IT] ET AL) 6 October 1992 (1992-10-06) table 2 examples 69-73; table 4 claims 1,2,7,8,11-17 -----	1-16
A	DE 196 15 897 A1 (BAYER AG [DE]) 23 October 1997 (1997-10-23) example 7; table 1 claims 1,2 -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/059829
---

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4003231	A1	08-08-1991	CA 2034833 A1	04-08-1991
			EP 0441134 A2	14-08-1991
			JP 4218542 A	10-08-1992
			US 5116891 A	26-05-1992
US 4966931	A	30-10-1990	CA 1307069 C	01-09-1992
			DE 68909255 D1	28-10-1993
			DE 68909255 T2	10-03-1994
			EP 0326082 A2	02-08-1989
US 4504610	A	12-03-1985	AR 241123 A1	15-11-1991
			AU 560983 B2	30-04-1987
			AU 2425184 A	16-08-1984
			CA 1207933 A1	15-07-1986
			DE 3467584 D1	23-12-1987
			DK 52284 A	08-08-1984
			EP 0115871 A2	15-08-1984
			ES 8602878 A1	16-03-1986
			IT 1160191 B	04-03-1987
			JP 1049388 B	24-10-1989
			JP 1564833 C	25-06-1990
			JP 59147050 A	23-08-1984
			JP 1822261 C	10-02-1994
			JP 2103282 A	16-04-1990
JP 5029396 B	30-04-1993			
US 5153245	A	06-10-1992	AT 160157 T	15-11-1997
			AU 636794 B2	06-05-1993
			AU 8383791 A	19-03-1992
			CA 2051073 A1	12-03-1992
			DE 69128179 D1	18-12-1997
			DE 69128179 T2	12-03-1998
			DK 475368 T3	27-07-1998
			EP 0475368 A2	18-03-1992
			ES 2110423 T3	16-02-1998
			IT 1244869 B	12-09-1994
			JP 6080819 A	22-03-1994
DE 19615897	A1	23-10-1997	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059829

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C08K5/00 C08K5/3492

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

**B. RESEARCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C08K

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, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 40 03 231 A1 (HOECHST AG [DE]) 8. August 1991 (1991-08-08) Seite 3, Zeile 25 - Zeile 29 Beispiele 23,24,26; Tabelle 4 Ansprüche 1-3,10-12,15 -----	1-16
X	US 4 966 931 A (AKITAYA SHINICHI [JP] ET AL) 30. Oktober 1990 (1990-10-30) Beispiele 12-14; Tabelle 3 Ansprüche 1-12 -----	1-16
A	US 4 504 610 A (FONTANELLI RENZO [IT] ET AL) 12. März 1985 (1985-03-12) Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 6 Beispiele 1,3 Beispiele 1-4; Tabelle Ansprüche 1,4,8 -----	1-16
	-/--	

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

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Oktober 2008	16/10/2008
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  Russell, Graham



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/059829

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 153 245 A (CIPOLLI ROBERTO [IT] ET AL) 6. Oktober 1992 (1992-10-06) Tabelle 2 Beispiele 69-73; Tabelle 4 Ansprüche 1,2,7,8,11-17 -----	1-16
A	DE 196 15 897 A1 (BAYER AG [DE]) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) Beispiel 7; Tabelle 1 Ansprüche 1,2 -----	1-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/059829

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4003231	A1	08-08-1991	CA	2034833 A1	04-08-1991
			EP	0441134 A2	14-08-1991
			JP	4218542 A	10-08-1992
			US	5116891 A	26-05-1992
-----					
US 4966931	A	30-10-1990	CA	1307069 C	01-09-1992
			DE	68909255 D1	28-10-1993
			DE	68909255 T2	10-03-1994
			EP	0326082 A2	02-08-1989
-----					
US 4504610	A	12-03-1985	AR	241123 A1	15-11-1991
			AU	560983 B2	30-04-1987
			AU	2425184 A	16-08-1984
			CA	1207933 A1	15-07-1986
			DE	3467584 D1	23-12-1987
			DK	52284 A	08-08-1984
			EP	0115871 A2	15-08-1984
			ES	8602878 A1	16-03-1986
			IT	1160191 B	04-03-1987
			JP	1049388 B	24-10-1989
			JP	1564833 C	25-06-1990
			JP	59147050 A	23-08-1984
			JP	1822261 C	10-02-1994
			JP	2103282 A	16-04-1990
JP	5029396 B	30-04-1993			
-----					
US 5153245	A	06-10-1992	AT	160157 T	15-11-1997
			AU	636794 B2	06-05-1993
			AU	8383791 A	19-03-1992
			CA	2051073 A1	12-03-1992
			DE	69128179 D1	18-12-1997
			DE	69128179 T2	12-03-1998
			DK	475368 T3	27-07-1998
			EP	0475368 A2	18-03-1992
			ES	2110423 T3	16-02-1998
			IT	1244869 B	12-09-1994
JP	6080819 A	22-03-1994			
-----					
DE 19615897	A1	23-10-1997	KEINE		
-----					