

(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
27. April 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/042830 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 21/14 (2006.01) **C08K 5/00** (2006.01)
C09K 3/24 (2006.01)

(74) Anwälte: **WEBER, Dieter** usw.; Patentanwälte Weber,
Seiffert, Lieke, Postfach 61 45, 65051 Wiesbaden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/055282

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2005 (14.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 050 479.2
15. Oktober 2004 (15.10.2004) DE

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

(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG** [DE/DE]; Rheinstrasse 27, 55257 Budenheim (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **FUTTERER, Thomas** [DE/DE]; Eltviller Str. 17, 65197 Wiesbaden (DE). **NÄGERL, Hans-Dieter** [DE/DE]; Schillerstr. 77, 67373 Dudenhofen (DE). **MANS FIBLA, Vincens** [ES/ES]; Calle Vila Vall Liebrera, 12, E-08915 Badalona (ES). **WISEMBORSKI, Rüdiger** [DE/DE]; Heidesheimer Str. 41, 55218 Ingelheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** MOULDING MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF FIRE-RETARDING OBJECTS, PIGMENT THEREFOR AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** FORMMASSE FÜR DIE HERSTELLUNG SCHWER ENTFLAMMBARER GEGENSTÄNDE, PIGMENT HIERFÜR UND DESSEN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a moulding material for the production of fire-retarding objects, comprising a matrix made of a thermoplastic material and a particle-shaped pigment which is dispersed therein. The invention is characterised in that the pigment is light-sensitive, the colour thereof changes under the influence of laser and that the pigment is a reaction product at least between one halogen free non-flammable organic nitrogenous base, and comprises (i) at least one mixed salt comprising at least two cations which are different from each other and/or (ii) a mixture of salt-type compounds which can be converted by heating into at least one salt-type compound comprising at least two different cations, such as (I). According to the invention, in the variants (i) and (ii), at least one of the cations is selected from the group (A) comprising the elements Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W and Ce and at least one additional cation is selected from the group (B) comprising the elements of the 3rd to 6th period of the II. and III. main groups, of the 5th to 6th periods of the IV main group in addition to the 4th to 5th periods of the III. to VIII. auxiliary group and the lanthanides of the periodic table.

(57) **Zusammenfassung:** Eine Formmasse für die Herstellung schwer entflammbarer Gegenstände mit einer Matrix aus einem Thermoplasten und mit darin dispergiertem teilchenförmigem Pigment ist dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment lichtsensitiv ist und unter dem Einfluß von Laserlicht seine Farbe ändert und daß das Pigment ein Reaktionsprodukt wenigstens einer halogenfreien flammhemmenden organischen Stickstoffbase mit (i) wenigstens einem Mischsalz mit wenigstens zwei voneinander verschiedenen Kationen und/oder mit (ii) einem Gemisch salzartiger Verbindungen, die beim Erwärmen zu wenigstens einer salzartigen Verbindung mit wenigstens zwei verschiedenen Kationen, wie unter (i), umsetzbar sind, wobei in den Varianten (i) und (ii) wenigstens eines der Kationen aus einer Gruppe (A) der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W und Ce ausgewählt ist und wenigstens ein weiteres Kation aus einer Gruppe (B) der Elemente der 3. bis 6. Periode der II. und III. Hauptgruppe, der 5. bis 6. Periode der IV- Hauptgruppe sowie der 4. bis 5. Periode der III. bis VIII. Nebengruppe und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.

WO 2006/042830 A1

5 Formmasse für die Herstellung schwer entflammbarer Gegenstände,
 Pigment hierfür und dessen Verwendung

10 Es ist bekannt, Kunststoffen flammhemmende Mittel in der Form feiner Teilchen zuzusetzen
und diese feinen Teilchen in dem gesamten Kunststoffgegenstand oder in dessen Oberflächen-
bereichen zu dispergieren. Beispielsweise aus der DE-A-101 45 093 ist es bekannt, Polyphos-
phate organischer Stickstoffbasen, wie von Guanidin und Melamin oder Melaminderivaten als
Flammschutzmittel in Kunststoffen und als Flammfestausrüstung von Textilien zu benutzen. Aus
15 der WO 00/02869 sind Polyphosphatsalze insbesondere in glasfaserverstärkten Polyamiden
und Polyestern als Flammschutzmittel bekannt. Andere organische Stickstoffbasen als Flamm-
schutzmittel sind aus vielen weiteren Druckschriften bekannt, wobei die Tendenz der damit be-
faßten Industriezweige dahin geht, halogenfreie Flammschutzmittel, wie Aluminiumhydroxid,
Magnesiumhydroxid oder Melamincyanurat zu diesem Zweck einzusetzen.

20 Wenn diese Flammschutzmittel in halogenfreien thermoplastischen Kunststoffen verteilt wer-
den, kann ein nachteiliger Effekt darin bestehen, daß die Eigenschaften des Kunststoffes uner-
wünscht verändert werden.

25 Auf vielen Anwendungsgebieten ist es erwünscht, Kunststoffgegenstände, die flammfest ge-
macht wurden, mit Hilfe von Laserlicht beschreibbar oder markierbar zu machen, was in der
Realität Schwierigkeiten ergab, insbesondere insofern, als halogenfreie flammfeste Flamm-
schutzmittel keinen ausreichenden Kontrast zeigten, so daß ihre Verwendung sich in der Praxis
nicht als brauchbar erwies.

30 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, Kunststoffformmassen zu
bekommen, die Kunststoffgegenstände mit Laserbeschreibbarkeit ausstatten, ohne daß die
Eigenschaften des Kunststoffes verschlechtert werden. Die erfindungsgemäße Formmasse für
die Herstellung schwer entflammbarer Gegenstände mit einer Matrix aus einem Thermoplasten
35 und mit darin dispergiertem teilchenförmigem Pigment ist dadurch gekennzeichnet, daß das
Pigment lichtsensitiv ist und unter dem Einfluß von Laserlicht seine Farbe ändert und daß das
Pigment ein Reaktionsprodukt wenigstens einer halogenfreien flammhemmenden organischen
Stickstoffbase mit (i) wenigstens einem Mischsalz mit wenigstens zwei voneinander verschie-

denen Kationen und/oder mit (ii) einem Gemisch salzartiger Verbindungen, die beim Erwärmen zu wenigstens einer salzartigen Verbindung mit wenigstens zwei verschiedenen Kationen, wie unter (i), umsetzbar sind, wobei in den Varianten (i) und (ii) wenigstens eines der Kationen aus einer Gruppe (A) der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W und Ce ausgewählt ist und wenigstens ein weiteres Kation aus einer Gruppe (B) der Elemente der 3. bis 6. Periode der II. und III. Hauptgruppe, der 5. bis 6. Periode der IV- Hauptgruppe sowie der 4. bis 5. Periode der III. bis VIII. Nebengruppe und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.

- 10 Als Matrixmaterial können alle bekannten Kunststoffe verwendet werden, die beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Band 15, Seite 457) beschrieben und für die Lasermarkierung auch bisher bereits verwendet wurden. Geeignete Kunststoffe sind z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polyphenylenoxid, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethacrylat, Polyoxymethylen, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acryl-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfon, Polyethyletherketon, Polyvinylchlorid und thermoplastisches Polyurethan.

Polyacetale im Sinne dieser Beschreibung sind Polymere, die hauptsächlich Oxymethylengruppen (CH_2O -) aufweisen. Sie umfassen hierbei Polyoxymethylen-Homopolymere, -Copolymere, -Terpolymere und -Blockcopolymere.

Polyester im Sinne dieser Beschreibung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Estergruppen in der Hauptkette. Beispiele sind Polykondensationsprodukte der Naphthalindicarbonsäuren, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Cyclohexandicarbonsäuren, Mischungen dieser Carbonsäuren und esterbildenden Derivate mit zweiwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol und 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Di-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Bisphenol A, Neopentylglycol, Oligo- oder Polyethylenglykole, Oligo- oder Propylenglykole, Oligo- oder Poly-(tetramethylen)-glykole, Mischungen dieser Diole sowie esterbildenden Derivate derselben sowie mit weiteren möglichen Comonomeren.

Besonders bevorzugte Matrixkomponenten sind Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Polyether-Esterblockcopolymere.

35 Polyamide im Sinne dieser Beschreibung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Säureamidgruppen in der Hauptkette. Sie umfassen sowohl Homopolymere des Amin-

carbonsäuretyps als auch des Diamin-Dicarbonsäuretyps als auch Copolymere mit weiteren möglichen AA-, BB- und AB-Comonomeren. Die verwendbaren Polyamide sind bekannt und zum Beispiel in der Encyclopedoa of Polymer Science and Engineering, Ausgabe 11, Seiten 315 bis 489, John Wiley & Sons, Inc., 1988, beschrieben.

5

Beispiele für Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylenazelainsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylendodekandisäureamid, Poly-11-aminoundekansäureamid und Bis-(p-amino-cyclohexyl)-methandodekansäureamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z. B. Polycaprolactam oder Polylaurinlactam erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethyldiamin oder Bis-(p-aminocyclohexyl)-propan als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind geeignet. Als Beispiel hierfür sei ein Copolykondensat aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexamethylen-

15

Polyarylsulfide im Sinne dieser Beschreibung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Schwefelgruppen in der weitgehend aromatischen Hauptkette. Sie umfassen sowohl Homopolymere als auch Copolymere.

20

Thermoplastische Polymere als Blendpartner im Sinne dieser Beschreibung können beliebige weitere teilkristalline, flüssigkristalline und amorphe Polymere sein.

Lichtsensitive Verbindungen im Sinne dieser Beschreibung sind organische oder anorganische salzartige Verbindungen mit den oben definierten Kombinationen unterschiedlicher Kationen oder Mischungen aus salzartigen Verbindungen mit den oben definierten Kombinationen unterschiedlicher Kationen, die unter dem Einfluß einer Laserlichtquelle an der belichteten Stelle ihre Farbe ändern.

Plastisches Polyurethan (PTU) ist aufgrund seiner hochwertigen mechanischen Eigenschaften und der kostengünstigen Verarbeitungsmethoden besonders geeignet. Thermoplastische Polyurethane sind seit langem aus zahlreichen Literaturveröffentlichungen und Patentschriften bekannt.

Das Pigment, welches in dem thermoplastischen Matrixmaterial fein verteilt vorliegen soll, besteht bei den mit (i) und (ii) bezeichneten Varianten aus einem Mischsalz mit wenigstens zwei

voneinander verschiedenen Kationen bzw. zu diesen führenden noch nicht umgesetzten Vorstufen, die beim Erwärmen, beispielsweise beim Aufschmelzen des Pigments, ein in die Kategorie (i) fallendes Mischsalz mit wenigstens zwei voneinander verschiedenen Kationen ergeben.

5

Es ist äußerst überraschend, daß die Metallkomponenten, sei es als Mischsalz oder als Vorstufe hierzu, einerseits eine Verbesserung des Kontrasts bei der Laserbeschriftbarkeit oder -markierbarkeit und gleichzeitig eine Verbesserung der Flammschutzfähigkeit ergeben.

- 10 Die erfindungsgemäßen Effekte der oben geschilderten Art werden durch das Pigment erhalten, welches einerseits flammhemmende Eigenschaften hat und andererseits durch Absorption von Laserlicht die Laserbeschreibbarkeit ergibt. Dieses Pigment ist ein Reaktionsprodukt wenigstens einer halogenfreien flammhemmenden organischen Stickstoffbase mit einer der Komponenten gemäß den Abschnitten (i) und (ii). Die organische Stickstoffbase ist zweckmäßig Melamin oder ein Melaminderivat, wie Melamincyanurat, Melaminorthophosphat, Dimelaminorthophosphat, Melaminpyrrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melaminborat, Melaminsalz von Teilphosphorsäureester, Salzen der Phosphoroxyverbindungen, Ammoniumpolyphosphat, Borphosphat und Kombinationen hiervon. Die verwendeten Flammschutzmittel können auch in Triazin-Polymeren, Melem, Melam, Harnstoff, Guanidin usw. verwendet werden.

20

Unter einer salzartigen Verbindung oder einem Salz versteht man hier im Sinne der Erfindung Verbindungen, die in Wasser wenigstens teilweise in Kationen und Anionen dissoziieren bzw. aus einem Säurerest und einem Basenrest bestehen.

- 25 Wenn andererseits hier von einer Farbveränderung die Rede ist, kann diese ein Umschlagen von einem Farbton in einen anderen, wie beispielsweise von Gelb nach Rot oder von Transparent nach Schwarz sein. Im Sinne der Erfindung soll unter diesem Begriff aber auch eine Helligkeitsveränderung, beispielsweise von Hellbraun nach Dunkelbraun oder auch eine Verfärbung des Kunststoffes verstanden werden.

30

Der Begriff „teilchenförmig“ soll bedeuten, daß das Pigment in Form feiner fester Teilchen vorliegt, wobei sich quantitative Angaben auf die mittlere Teilchengröße (d_{50}) und auf die Teilchengröße der Primärteilchen beziehen. Die Größe der Primärteilchen liegt im Nanometer- bis Mikrometerbereich. Geeignete Primärteilchen haben mittlere Teilchengröße (d_{50}) kleiner als 10

- 35 μm , vorzugsweise kleiner als 5 μm .

Die Pigmente können ohne den Erfindungsgedanken zu verlassen, zusätzlich weitere Kationen, insbesondere solche von Elementen der 2. bis 5. Periode der I. Hauptgruppe enthalten. Auch ist es möglich, den Pigmenten zusätzlich anorganische Oxide und/oder weitere farbgebende Additive und/oder übliche, bestimmte Eigenschaften modifizierende Additive zuzusetzen, wie UV-

5 Stabilisatoren, Stabilisatoren gegen Verwitterung, thermische und thermooxidative Angriffe, zur Verbesserung der hydrolytischen und azidolytischen Beständigkeit, Gleitmittel, Entformungshilfen, kristallisationsregulierende Substanzen und Nukleierungsmittel, Füllstoffe, Weichmacher und andere Zusatzstoffe.

- 10 Der mit Pigmenten nach der Erfindung erhaltene Farbunterschied kann als lokal unterschiedliche Leuchtdichte bei unterschiedlichen Lichtquellen, als lokal unterschiedliche Farbwerte z. B. im CIELab-System oder als lokal unterschiedliche Farbwerte im RGB System erfaßt werden.

- Die Auswahl der Elemente erfolgt in der Regel so, daß diese im Wellenlängenbereich des zur
- 15 Verfügung stehenden Laserlichts eine möglichst starke Absorption aufweisen.

- Die Wellenlängenbereiche des eingesetzten Laserlichts sind grundsätzlich keinen Beschränkungen unterworfen. Geeignete Laser haben im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 mm, vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 mm. Beispielsweise seien
- 20 hier CO₂-Laser (10,6 mm) und Nd:YAG-Laser (1064 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt.

- Typische Excimerlaser weisen folgende Wellenlänge auf: F₂-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 532 nm (Frequenz verdoppelt) von 355 nm (Frequenz verdreifacht) oder 265 nm (Frequenz vervierfacht). Besonders bevorzugt werden
- 25 Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO₂-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der erfindungsgemäß eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm², vorzugsweise 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm². Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz.

30

- Lichtsensitive Verbindungen im Sinne dieser Beschreibung sind organische oder anorganische salzartige Verbindungen mit den oben definierten Kombinationen unterschiedlicher Kationen oder Mischungen aus salzartigen Verbindungen mit den oben definierten Kombinationen unterschiedlicher Kationen, die unter dem Einfluß einer Laserlichtquelle an der belichteten Stelle ihre
- 35 Farbe ändern.

Diese Verbindungen können klassische Salze mit definierter Stöchiometrie aus einem oder mehreren Anionen mit mehreren, mindestens jedoch zwei von unterschiedlichen Elementen abgeleiteten Kationen sein, es kann sich aber auch um nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen handeln, die mindestens zwei von unterschiedlichen Elementen abgeleitete Kationen aufweisen.

Die Anionen unterliegen grundsätzlich keinen Beschränkungen, solange damit der Aufbau von Verbindungen mit Kationen von mindestens zwei unterschiedlichen Elementen möglich ist. Bevorzugt werden Anionen eingesetzt, die mindestens zwei unterschiedliche Elemente enthalten.

Besonders bevorzugte Komponenten weisen als Anionen Oxoanionen des Periodensystems, mit der Ausnahme von Phosphinaten und Diphosphinaten und/oder deren Polymeren, auf sowie die Anionen der organischen Carbonsäuren sowie der Kohlensäure, sofern sich mit ihnen Mischverbindungen mit mehreren Kationen realisieren lassen.

Bevorzugt sind solche Kombinationen, bei denen die unbelichtete Verbindung im Bereich der verwendeten Lichtwellenlänge absorbiert.

Bevorzugt sind weiterhin solche Kombinationen, bei denen durch Variation der Molverhältnisse der Kationen die Eigenfarbe der unbelichteten Verbindung eingestellt werden kann.

In einer Ausprägung der Erfindung weist die unbelichtete Komponente eine beliebige Eigenfarbe und die belichtete Komponente einen möglichst deutlichen farblichen Unterschied dazu auf. Im CIELab-System bedeutet dieses das Auftreten eines hohen Wertes für dE^* , wobei

$$dE^* = 2\sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

bedeutet; dabei steht Index 1 für die unbelichtete, Index 2 für die belichtete Formmasse.

Bei dem CIELab-System handelt es sich um ein von der Internationalen Beleuchtungskommission (Commission Internationale d'Eclairage) 1976 festgelegten Farbraum, wobei L^* = Helligkeit, a^* = Rot-Grün-Farbinformation und b^* = Gelb-Blau-Information bedeuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die unbelichtete Verbindung eine möglichst hohe Helligkeit (also einen möglichst hohen Helligkeitswert L^* im CIELab-Farbraum) und eine möglichst geringe Eigenfarbe (also eine möglichst geringe Abweichung von der

schwarz-weiß-Achse: betragsmäßig möglichst geringes a^* , betragsmäßig möglichst geringes b^*) auf. In diesem Fall soll die belichtete Verbindung eine möglichst geringe Helligkeit (möglichst niedriger Helligkeitswert L^*) und dennoch eine möglichst geringe Eigenfarbe (betragsmäßig möglichst geringes a^* , betragsmäßig möglichst geringes b^*) aufweisen.

5

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die unbelichtete Komponente eine möglichst hohe Helligkeit (möglichst hoher Helligkeitswert L^* im CIELab-Farbraum) und eine möglichst geringe Eigenfarbe (möglichst geringe Abweichung von der schwarz-weiß-Achse: betragsmäßig möglichst geringes a^* , betragsmäßig möglichst geringes b^*) auf. In diesem Fall soll die belichtete Komponente eine möglichst deutliche Eigenfarbe (betragsmäßig möglichst hohes a^* und/oder b^*) aufweisen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Anionen der obigen Komponente die allgemeine Formel $A_aO_o(OH)_y^{z-}$ auf, worin

15

A = drei- oder fünfwertiger Phosphor, vierwertiges Molybdän oder sechswertiges Wolfram bedeuten,

a, o und z unabhängig voneinander ganze Zahlen mit Werten von 1 - 20 bedeuten, und y eine ganze Zahl mit Werten zwischen 0 - 10 ist.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weist das Pigment mindestens eine Kombination aus zwei unterschiedlichen Elementen der Gruppe bestehend aus Kupfer, Zinn, Antimon und Eisen auf.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weist das Pigment Anionen der Phosphor(V)- und/oder Phosphor(III)-säure, deren Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls mit weiteren Hydroxidionen und als Kationen Cu und Fe oder Cu und Sn oder Cu und Sb oder Sn und Fe auf.

30

Bevorzugt werden Metallsalze verwendet, die eine besonders hohe thermische Stabilität besitzen, so daß anhand der Einarbeitung des durch Dotierung hergestellten Kombinationsprodukts in das Polymer keine Zersetzung stattfindet. Verwendet werden Salze oder Liganden mit einer thermischen Stabilität von über 200 °C (2% Gew.-Verlust), bevorzugt mit einer Stabilität von über 250 °C (2% Gew.-% Verlust), besonders bevorzugt mit einer Stabilität von über 300 °C (2 % Gew.-Verlust).

35

Lichtintensive Flammenschutzmittelkombinationen werden durch Dotierung, Reaktion und Vermischen der organischen Stickstoffbasen mit den Metallverbindungen der Komponenten (i) oder (ii) erhalten. Unter Dotieren versteht man sowohl die Herstellung von Mischungen einer oder mehrerer der genannten festen Bestandteile im pulverförmigen Zustand wie auch das Vermischen einer oder mehrerer der erwähnten festen Bestandteile in gelöster oder suspendierter Form mit anschließendem Trocknen des pulverförmigen Produktes.

Die erfindungsgemäßen Produkte haben alle sowohl flammhemmende als auch laserbeschriftbare Eigenschaften.

Die Erfindung betrifft auch die Pigmente für die Herstellung gleichzeitig flammhemmender und laserbeschriftbarer Kunststoffgegenstände mit den oben für die Formmassen angegebenen Merkmalen. Gleichermaßen betrifft die Erfindung die Verwendung von Pigmenten mit den angegebenen Merkmalen zur Herstellung flammhemmender und gleichzeitig laserbeschriftbarer Kunststoffgegenstände, insbesondere solcher aus Thermoplasten.

Beispiel 1

Pigment für eine erfindungsgemäße Formmasse wurde wie folgt hergestellt:

Kupferhydroxid (0,1 mol) und Isocyanursäure (0,1 mol) werden in einem Mischer mit Wasser vorgelegt und unter Rühren vermengt. Dabei findet eine Neutralisationsreaktion mit Salzbildung statt. Anschließend wird Trizinnphosphat $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ (1 mol) hinzugefügt. Nach 30 min werden Melamin (10 mol) und Cyanursäure (10 mol) im exakten Verhältnis 1:1 hinzugefügt. Die gesamte Mischung wird 1 h gerührt und anschließend bei 110°C unter Vakuum getrocknet.

Mit der folgenden Rezeptur wurde aus dem erhaltenen Pigment eine Formmasse nach der Erfindung erhalten. Für diese wurden die Flammbeständigkeit und Laserbeschriftbarkeit bestimmt.

Als Laser wurde ein im Handel üblicher Nd-YAG-Laser (Wellenlänge 1064 nm) verwendet. Die Kontrastwerte wurden mit Hilfe einer auf einem Mikroskop montierten Digitalkamera und einer Bildauswertungssoftware ermittelt. Die Flammbeständigkeit wurde mit Hilfe einer UL-Box nach UL 94 ermittelt. Die CTI-Werte wurden entsprechend der DIN IEC 60112/VDE 0303 Teil 1, RAL 7035 überprüft.

Polyamid 6,6/6 (Molverhältnis 1:1)	88 Gew.-%
Melamincyanurat (wie oben hergestellt)	12 Gew.-%

UL94	VO
Kontrast (K-Wert)	4,2
CTI	520

- 5 Die dabei erhaltenen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich sowohl durch ihre ausgezeichnete Flammbeständigkeit (selbstverlöschend) als auch durch hohe Kontrastwerte (K-Wert) bei der Laserbeschriftung aus.

Beispiel 2

- 10 Pigment für eine erfindungsgemäße Formmasse (i) wurde wie folgt hergestellt:

Ein 50 l Reaktor mit Rührwerk wird mit 29,25 l reinem Wasser gefüllt. Orthophosphorsäure (74,75 mol) wird unter Rühren bei Raumtemperatur zugesetzt. Wegen der exothermen Reaktion steigt die Temperatur im Reaktorinhalt an und wird bei 50 °C für 10 min gehalten. Anschließend wird unter Rühren langsam Melamin (74,75 mol) zugegeben und ein Verklumpen verhindert. Nachdem eine homogene Suspension erhalten wurde, wird eine Mischung aus Kupferhydroxid (0,74 mol) und Eisen-II-phosphit (0,29 mol Fe_3PO_3) in die Suspension zugegeben. Die gesamte Mischung wird 1 h bei 100 °C gerührt, anschließend die Temperatur angehoben und unter Vakuum getrocknet.

20

Das so gewonnene dotierte Melaminorthophosphat wurde in einem Ofen bei 340 °C zu Melaminpolyphosphat umgesetzt. Das Produkt wurde anschließend auf eine Feinheit von 5 Micron vermahlen.

25	Polybutylterephthalat	76 Gew.-%
	Melamincyanurat	9 Gew.-%
	Melaminpolyphosphat (wie oben hergestellt)	15 Gew.-%
	UL 94	VO
	Kontrast (K-Wert)	4,3
30	CTI	530 V

Auch diese Formmasse ergab ausgezeichnete Flammbeständigkeit und Laserbeschriftbarkeit (K-Wert).

Patentansprüche

1. Formmasse für die Herstellung schwer entflammbarer Gegenstände mit einer Matrix aus einem Thermoplasten und mit darin dispergiertem teilchenförmigem Pigment, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment lichtsensitiv ist und unter dem Einfluß von Laserlicht seine Farbe ändert und daß das Pigment ein Reaktionsprodukt wenigstens einer halogenfreien flammhemmenden organischen Stickstoffbase mit
- 5
- (i) wenigstens einem Mischsalz mit wenigstens zwei voneinander verschiedenen Kationen und/oder mit
- 10
- (ii) einem Gemisch salzartiger Verbindungen, die beim Erwärmen zu wenigstens einer salzartigen Verbindung mit wenigstens zwei verschiedenen Kationen, wie unter (i), umsetzbar sind,
- 15
- wobei in den Varianten (i) und (ii) wenigstens eines der Kationen aus einer Gruppe (A) der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W und Ce ausgewählt ist und wenigstens ein weiteres Kation aus einer Gruppe (B) der Elemente der 3. bis 6. Periode der II. und III. Hauptgruppe, der 5. bis 6. Periode der IV- Hauptgruppe sowie der 4. bis 5. Periode der III. bis VIII. Nebengruppe und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.
- 20
2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Pigment eine mittlere Teilchengröße (d_{50}) kleiner als 10 μm , vorzugsweise kleiner als 5 μm hat.
- 25
3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den unterschiedlichen Kationen aus den Gruppen (A) und (B) weitere Kationen von Elementen der 2. bis 5. Periode der I. Hauptgruppe enthält.
- 30
4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Pigment salzartige Verbindungen mit Oxoanionen des Periodensystems, mit der Ausnahme von Phosphinaten und Diphosphinaten und/oder von deren Polymeren, Anionen von organischen Carbonsäuren oder Anionen der Kohlensäure als Anionen enthält.
- 35
5. Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Pigment als Anionen phosphorhaltige Oxoanionen, insbesondere Cyanurat-, Phosphat-, kondensierte Phosphat-, Phosphonat-, Phosphit- und gemischte Hydroxid-Phosphat-Oxoanionen enthält.

- 5 6. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen des Pigmentes die allgemeine Formel $A_aO_o(OH)_y^{z-}$ besitzen, worin fünfwertiger Phosphor, vierwertiges Molybdän oder sechswertiges Wolfram bedeuten, a, o und z unabhängig voneinander ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 20 bedeuten und y eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 ist.
- 10 7. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen ihres Pigments aus Kupfer, Zinn, Antimon, Eisen und/oder Bor bestehen.
- 15 8. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen der salzartigen Verbindungen aus Phosphor(V)-Säure und/oder Phosphor(III)-Säure oder deren Kondensationsprodukten, gegebenenfalls mit weiteren Hydroxylionen, und die Kationen aus Cu und Fe oder Cu und Sn oder Cu und Sb oder Sn und Fe bestehen.
- 20 9. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Gruppen (A) und (B) so miteinander kombiniert sind, daß die unbelichtete Kombination dieser Verbindungen im Bereich der zu verwendenden Lichtwellenlänge absorbiert.
- 25 10. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatz mindestens ein sterisch gehindertes Phenol zusammen mit einer Phosphorverbindung enthält.
- 30 11. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ihre thermoplastische Matrix aus, gegebenenfalls glasfaserverstärktem, Polypropylen, Polyethylen, Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polyester, Polyphenylenoxid, Polyacetal, Polymethacrylat, Polyoxymethylen, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acryl-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfon, Polyetherketon, Polyvinylchlorid, thermoplastischem Polyurethan und/oder deren Copolymeren und/oder Mischungen besteht.
- 35 12. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die halogenfreie organische Stickstoffbase Melamin, Melamincyanurat, Melaminorthophosphat, Dimelaminorthophosphat, Melaminpyrrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melaminborat, Melaminsalz von Phosphorsäureteilestern, weitere Salze der III- und V-wertigen

Phosphoroxyverbindungen, Ammoniumpolyphosphat, Borphosphat und Gemischen hiervon sowie gegebenenfalls Gemischen derselben mit Synergisten, wie Pentaerythrit, Dipentaerythrit, THEIC, Triacinpolymeren, Harnstoff, Guanidin, Melem oder Melam besteht.

5

13. Verwendung eines Pigments nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung schwer entflammbarer und laserbeschriftbarer Kunststoffgegenstände, insbesondere solcher aus Thermoplasten.

10 14. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Herstellung gleichzeitig schwer entflammbarer und laserbeschriftbarer Kunststoffgegenstände.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/055282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K21/14 C09K3/24 C08K5/00

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)
C09K 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, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/02869 A (DSM N.V.; KERSJES, JOHANNA, GERTRUDA; KIERKELS, RENIER, HENRICUS, MARIA) 20 January 2000 (2000-01-20) examples	1-14
A	EP 0 764 683 A (BAYER AG) 26 March 1997 (1997-03-26) claims; example 9	1-14
A	US 6 706 785 B1 (FU GUOYI) 16 March 2004 (2004-03-16) claims	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

18 January 2006

Date of mailing of the international search report

03/02/2006

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/055282

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0002869	A	20-01-2000	AU 758311 B2	20-03-2003
			AU 4804399 A	01-02-2000
			BR 9911939 A	27-03-2001
			CA 2336705 A1	20-01-2000
			CN 1314898 A	26-09-2001
			EP 1095030 A1	02-05-2001
			IL 140755 A	25-07-2004
			JP 2002520322 T	09-07-2002
			NL 1009588 C2	11-01-2000
			NO 20010077 A	02-03-2001
			PL 345386 A1	17-12-2001
			TW 457269 B	01-10-2001
			US 2001005745 A1	28-06-2001
EP 0764683	A	26-03-1997	CA 2185877 A1	22-03-1997
			JP 9124951 A	13-05-1997
			US 5717018 A	10-02-1998
US 6706785	B1	16-03-2004	AU 3835301 A	27-08-2001
			WO 0160628 A2	23-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C09K21/14 C09K3/24 C08K5/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09K 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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/02869 A (DSM N.V.; KERSJES, JOHANNA, GERTRUDA; KIERKELS, RENIER, HENRICUS, MARIA) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Beispiele	1-14
A	EP 0 764 683 A (BAYER AG) 26. März 1997 (1997-03-26) Ansprüche; Beispiel 9	1-14
A	US 6 706 785 B1 (FU GUOYI) 16. März 2004 (2004-03-16) Ansprüche	1-14



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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Januar 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0002869	A	20-01-2000	AU	758311 B2	20-03-2003
			AU	4804399 A	01-02-2000
			BR	9911939 A	27-03-2001
			CA	2336705 A1	20-01-2000
			CN	1314898 A	26-09-2001
			EP	1095030 A1	02-05-2001
			IL	140755 A	25-07-2004
			JP	2002520322 T	09-07-2002
			NL	1009588 C2	11-01-2000
			NO	20010077 A	02-03-2001
			PL	345386 A1	17-12-2001
			TW	457269 B	01-10-2001
			US	2001005745 A1	28-06-2001
EP 0764683	A	26-03-1997	CA	2185877 A1	22-03-1997
			JP	9124951 A	13-05-1997
			US	5717018 A	10-02-1998
US 6706785	B1	16-03-2004	AU	3835301 A	27-08-2001
			WO	0160628 A2	23-08-2001