

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum
Internationales Büro



W I P O I P C T

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
13. Juni 2013 (13.06.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/083249 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 25/163 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
C08K3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/004907

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2012 (28. 11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 201 1 120218. 1
5. Dezember 201 1 (05. 12.201 1) DE

(71) Anmelder: CLARIANT INTERNATIONAL LTD
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: HÖROLD, Sebastian; Schmutterstrasse 8c,
86420 Diedorf (DE). BAUER, Harald; Rauschgraben 36,
50170 Kerpen (DE). SICKEN, Martin; Mainstrasse 40 a,
51149 Köln (DE).

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus et al; Clariant Produkte
(Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-
Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
V



WO 2013/083249 A1

(54) Title: MXED ALKALI-ALUMINUM PHOSPHITES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung : ALKALI-ALUMINIUM-MISCHPHOSPHITE, VERFAHREN ZUR IHRER HERSTELLUNG SOWIE DEREN
VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to mixed alkali-aluminum phosphites of the formula (I) $Al_{200}M_z(HP0_3)_y(OH)_v x (H_2O)_w$ (I), where M is alkali metal ions, z is 0.01 to 1.5, y is 2.63 to 3.5, v is 0 to 2, and w is 0 to 4. The invention also relates to a method for producing said phosphites and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Alkali-Aluminium-Mischphosphite der Formel (I) $Al_{200}M_z(HP0_3)_y(OH)_v x (H_2O)_w$ (I) in der M Alkalimetallionen, z 0,01 bis 1,5, y 2,63 bis 3,5, v 0 bis 2, w 0 bis 4 bedeutet; ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Alkali-Aluminium-Mischphosphite, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Alkali-Aluminium-Mischphosphite, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Nach dem Stand der Technik sind reine Aluminiumphosphite bekannt. Diese sind mikroporöse Verbindungen ähnlich Zeolithen, in denen Aluminium-Ionen und Phosphit-Ionen ein dreidimensionales Netzwerk von mehrgliedrigen Ringen bilden.

10 Sie können Kristallwasser enthalten oder unter Verlust der Kristallstruktur Kristallwasser abgeben und Anhydrate bilden. Nach dem Stand der Technik erfolgt die Kristallisation hydrothermal, d. h. oberhalb des Siedepunktes von Wasser unter dessen Eigendruck. Zur Erleichterung der Kristallisation (Yang. Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong (2006), 22(Suppl.), 79-81) werden 15 Polystickstoffverbindungen als strukturdirezierende Agenzien - auch Template genannt - zugesetzt. Diese verbleiben nachteilig im Produkt und stören bei der späteren Verwendung desselben.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft, im Gegensatz zum Stand der Technik, Alkali-Aluminium-Mischphosphite. Diese enthalten Alkali-Ionen in erheblichen molaren Anteilen in der Substanz gebunden.

25 Die Erfindung betrifft auch Mischungen der vorgenannten erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite mit Alkalosalzen. Diese Mischungen von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten mit Alkalosalzen sind nicht mit physikalischen Mischungen vergleichbar, allein schon weil die Alkalosalze nicht durch Mischen zugesetzt werden, sondern aus der Reaktionsmischung des Herstellungsverfahrens im Produkt verbleiben, nach dem die nicht erwünschten Mengen an Alkalosalzen durch übliche Reinigungsverfahren entfernt wurden.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, templatfreie Alkali-Aluminium-Mischphosphite und Gemische dieser Alkali-Aluminium-Mischphosphite mit Alkalosalzen zur Verfügung zu stellen. Weiterhin bestand die

Aufgabe ein Kristallisierungsverfahren zur Verfügung zu stellen, welches ohne den Einsatz von Templayen auskommt.

Es wurde darüber überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Alkali-

- 5 Aluminium-Mischphosphite sowie die Mischungen derselben mit Alkalosalzen als Synergisten zu Flammenschutzmitteln verwendbar sind. Die Flammenschutzmittelsynergisten müssen selbst nicht flammeschutzaktiv sein, können aber die Wirksamkeit von Flammenschutzmitteln wesentlich steigern. Diese Flammenschutzmittelsynergisten werden zusammen mit Flammenschutzmitteln in
- 10 Flammenschutzmittel-Mischungen eingesetzt. Üblicherweise werden die Flammenschutzmittel-Mischungen mit weiteren Polymeradditiven durch Kneten und Extrusion mit dem flammzuschützenden Polymer vermischt. Das entstehende Polymergemisch ist dann flammgeschützt und wird später typischerweise zu Polymerformmassen oder Polymerformkörpern etc. weiterverarbeitet. Diese
- 15 Verarbeitung geschieht bei Temperaturen, bei denen das Polymer geschmolzen vorliegt und die für kurze Zeit 320 °C deutlich überschreiten können. Synergisten müssen diese Temperaturen unzersetzt überstehen können. Überraschend wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite deutlich thermostabiler als reine Aluminiumphosphite sind, d. h. sie zersetzen sich
- 20 erst bei höheren Temperaturen und unterdrücken die schädliche Phosphinbildung.

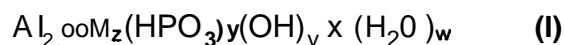
Bei den bekannten Mischungen von Aluminiumphosphiten mit Aluminiumhydroxid ist der Aktivgehalt an Aluminiumphosphit wegen der gleichzeitigen Anwesenheit des Aluminiumhydroxids herabgesetzt. Die erfindungsgemäße Aufgabe eines

- 25 möglichst hohen Aktivgehaltes an Aluminiumphosphit wird auch durch die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite gelöst.

Weiterhin sind nach dem Stand der Technik Aluminiumphosphithydrate bekannt.

- Nachteilig ist die bei Erhitzung eintretende Wasserabspaltung, die bei der
- 30 Verarbeitung des Synergisten zum flammgeschützten Polymer hinderlich ist. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite gelöst, indem diese weitgehend Kristallwasserfrei sind.

Die Erfindung betrifft daher Alkali-Aluminium-Mischphosphite der Formel (I)



5 in der

M Alkalimetallionen,

z 0,01 bis 1,5,

y 2,63 bis 3,5,

v 0 bis 2,

10 w 0 bis 4

bedeutet.

Bevorzugt sind Alkali-Aluminium-Mischphosphite, in denen

M Na oder K,

15 z 0,10 bis 1,2,

y 2,75 bis 3,1 ,

v 0,05 bis 0,5,

w 0 bis 1

bedeutet.

20

Besonders bevorzugt sind Alkali-Aluminium-Mischphosphite, in denen

M Na,

z 0,15 bis 0,4,

y 2,80 bis 3 ,

25 v 0,1 bis 0,4,

w 0,01 bis 0,1

bedeutet.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite eine

30 Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μm ,

eine Löslichkeit in Wasser von 0,01 g/l bis 10 g/l,

eine Schüttdichte von 80 bis 800 g/l,

eine Restfeuchte von 0,1 bis 5 %

und eine thermische Stabilität hinsichtlich PH₃-Bildung von 325 bis 450 °C auf.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch 5 gekennzeichnet, dass man eine Aluminiumquelle und eine Phosphitquelle in einem Lösungsmittel zur Kristallisation bringt, in dem ein stickstofffreies Lösungsmittel vorgelegt wird und die wässrige Lösung der Aluminiumquelle und eine wässrige Lösung von Alkaliphosphit gleichzeitig zugegeben werden und die wässrige Lösung von Alkaliphosphit in einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 % 10 der eingesetzten Phosphitmenge pro Stunde und die wässrige Lösung der Aluminiumquelle in einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 % der eingesetzten Aluminiummenge pro Stunde zu dosiert werden.

Bevorzugt handelt es sich bei der Aluminiumquelle um Aluminiumsalze, 15 Aluminiumchloride, -bromide, -hydroxide, -peroxide, -peroxidhydrate, -sulfite, -sulfate, -sulfathydrate, -hydrogensulfate, -peroxosulfate, -peroxodisulfate, -nitrate, -carbonate, -percarbonate, -stannate, -borate, -perborate, -perborathydrate, -formate, -acetate, -Propionate, -lactate und/oder -ascorbate und bei der Phosphitquelle um Alkalimetallphosphite, Erdalkalimetallphosphite, phosphorige 20 Säure, Phosphortrioxid, Phosphortrichlorid und/oder Hypophosphite.

Bevorzugt wird das Verfahren zur Herstellung von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten bei Temperaturen von 0 bis 300 °C, Reaktionszeiten von 10⁻⁷ bis 10² h und Drücken von 1 bis 200 MPa ausgeführt und die Kristallisationslösung 25 weist einen pH von 0 bis 7 und eine Konzentration von 1 bis 50 Gew.-% Feststoff in der Suspension auf.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Zwischenprodukt für weitere 30 Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxidharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel, als

Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen und in Elektronikanwendungen.

Bevorzugt ist die Verwendung von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten nach einem

- 5 oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Synergist; als Synergist in Flammschutzmittel-Mischungen und in Flammschutzmitteln, insbesondere in Flammschutzmitteln für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, in Flammschutzmitteln für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, in reaktiven und/oder nicht reaktiven Flammschutzmitteln für Polymere, zur Herstellung von 10 flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung.

Die Erfindung betrifft weiterhin flammgeschützte thermoplastische oder

- 15 duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern, enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw.
- 20 Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

Insbesondere betrifft die Erfindung flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden

- 25 und/oder -Fasern, enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% einer Flammschutzmittel-Mischung aus 0,1 bis 50 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 50 bis 99,9 Gew.-% Flammschutzmittel, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff 30 bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt enthält hierbei das Alkali-Aluminium-Mischphosphit bis zu 20 Gew.-% an Alkalalisalzen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Flammschutzmittel in den flammgeschützten

- 5 thermoplastischen oder duroplastischen Polymerformmassen, Polymer-
Formkörpern, -Filmen, -Fäden und/oder -Fasern um Dialkylphosphinsäuren
und/oder deren Salze; um Kondensationsprodukte des Melamins und/oder
Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder um
Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit
10 Polyphosphorsäure oder Gemischen davon; um stickstoffhaltige Phosphate der
Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{P}_0 \text{O}_4$ bzw. $(\text{NH}_4\text{P}_0\text{O}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis
10.000; um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril,
Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin; um Magnesiumoxid,
Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid,
15 Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid,
Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat,
basisches Zink-Silikat und/oder Zinkstannat.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Flammschutzmittel um Melam,

- 20 Meiern, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat,
Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder Melempolyphosphat und/oder
gemischte Polysalze davon und/oder um Ammoniumhydrogenphosphat,
Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat.

- 25 Bevorzugte Flammschutzmittel sind auch Aluminumhypophosphit,
Zinkhypophosphit, Calciumhypophosphit, Natriumphosphit,
Monophenylphosphinsäure und deren Salze, Mischungen von
Dialkylphosphinsäuren und deren Salzen mit Monoalkylphosphinsäuren und deren
Salzen, 2-Carboxyethyl-alkylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-
30 methylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-arylphosphinsäure und
deren Salze, 2-Carboxyethylphenyl-phosphinsäure und deren Salze, Oxa-10-
phosphaphenanthrene (DOPO) und dessen Salze und Addukte an
para-Benzochinon bzw Itaconsäure und deren Salze.

Die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite weisen bevorzugt eine Teilchengröße von 1 bis 500 μm und eine Schüttdichte von 200 bis 700 g/l auf.

- 5 Die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite weisen bevorzugt einen L-Farbwerte von 85 bis 99,9, besonders bevorzugt von 90 bis 98 auf.

Die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite weisen bevorzugt einen a-Farbwerte von -4 bis +9, besonders bevorzugt von -2 bis +6, auf.

10

Die erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphite weisen bevorzugt einen b-Farbwerte von -2 bis +6, besonders bevorzugt von -1 bis +3, auf.

- Die Farbwerte werden im System nach Hunter (CIE-LAB-System, Commission Internationale d'Eclairage) angegeben. L-Werte gehen von 0 (schwarz) bis 100 (weiß), a-Werte von -a (grün) bis +a (rot) und b-Werte von -b (blau) bis +b (gelb).

- Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Alkali-Aluminium-Mischphosphit 20 zusätzlich bis zu 20 Gew.-% an Alkalosalzen enthalten.

- Bevorzugte Alkalosalze sind Salze mit Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der siebten Hauptgruppe, mit Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der sechsten Hauptgruppe, mit Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der fünften Hauptgruppe, Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der vierten Hauptgruppe, mit Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der dritten Hauptgruppe und/oder Anionen von Carbonsäuren.

- Bevorzugte Aluminiumquellen sind Aluminiumsalze wie Salze mit Anionen bzw. 30 Oxoanionen der Elemente der siebten Hauptgruppe, mit Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der sechsten Hauptgruppe, mit Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der fünften Hauptgruppe, Anionen bzw. Oxoanionen

der Elemente der vierten Hauptgruppe, mit Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der dritten Hauptgruppe und / oder Anionen von Carbonsäuren.

Bevorzugte Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der siebten Hauptgruppe

5 sind Chloride, komplexe Chloride und Bromide.

Bevorzugte Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der sechsten Hauptgruppe sind Hydroxide, Peroxide, Peroxidhydrate, Sulfite, Sulfate, Sulfathydrate, saure Sulfate, Hydrogensulfate, Peroxosulfate und Peroxodisulfate.

10

Bevorzugte Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der fünften Hauptgruppe sind Nitrate.

Bevorzugte Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der vierten Hauptgruppe sind

15 Carbonate, Percarbonate und Stannate.

Bevorzugte Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der dritten Hauptgruppe sind Borate, Perborate und Perborathydrate.

20 Bevorzugte Anionen von Carbonsäuren sind Formiate, Acetate, Propionate, Lactate und Ascorbate.

Bevorzugte Phosphitquelle sind Alkalimetallphosphite, Erdalkalimetallphosphite, Phosphorige Säure oder Vorstufen davon.

25

Bevorzugte Alkalimetallphosphite sind (Di-)Natriumphosphite, Natriumhydrogenphosphite und Kaliumphosphite.

Bevorzugte Erdalkalimetallphosphite sind Calciumphosphite.

30

Vorstufen sind Substanzen, die unter den Bedingungen des Verfahrens Phosphitionen bilden können, z. B. Phosphortrioxid (P_2O_6), das unter Hydrolyse

phosphorige Säure bilden kann, Phosphortrichlorid und Hypophosphit, das durch Oxidation in Phosphit umgewandelt werden kann.

Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind Temperaturen von 0 bis 300 °C,

5 besonders bevorzugt von 50 bis 170 °C und Reaktionszeiten von 10⁻⁷ bis 10² h.

Der Druck kann sich zwischen 1 Pa bis 200 MPa (= 0,00001 bis 200 bar),

bevorzugt zwischen 10 Pa bis 10 MPa bewegen. Bevorzugt ist ein Energieeintrag von 0,083 bis 10 kW/m³, besonders bevorzugt von 0,33 bis 1,65 kW/m³.

10 Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Wasser mit pH von 0 bis 7, insbesondere mit pH von 1 bis 5, Essigsäure und protische organische Lösungsmittel.

Bevorzugte Reaktionsführung ist die Aluminiumquelle in einem Lösungsmittel vorzulegen und die Phosphitquelle zuzudosieren. Alternativ bevorzugte

15 Reaktionsführung ist Lösungsmittel vorzulegen und Aluminiumquelle und Phosphitquelle gleichzeitig zuzudosieren.

Die Reaktionsführung bestimmt die Konzentrationen der Reaktionspartner bei der Kristallisation. Dadurch werden beispielsweise Teilchengrößen und thermische

20 Stabilität der Produkte bestimmt.

Bevorzugt ist die Verwendung der Alkali-Aluminium-Mischphosphite und/oder deren Mischungen mit Alkalosalzen als Flammenschutzmittelsynergist.

25 Bevorzugt sind dabei Flammenschutzmittel-Mischungen enthaltend 5 bis 40 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 60 bis 95 Gew.-% Flammenschutzmittel.

30 Bevorzugt sind dabei auch Flammenschutzmittel-Mischungen enthaltend 10 bis 30 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 70 bis 90 Gew.-% Flammenschutzmittel.

Für die vorgenannte Verwendung werden insbesondere Flammschutzmittel-Mischungen enthaltend 0,1 bis 50 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 50 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze eingesetzt.

5

Bevorzugt enthalten die Flammschutzmittel-Mischungen für die vorgenannte Verwendung 5 bis 40 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 60 bis 95 Gew.-% Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze.

10

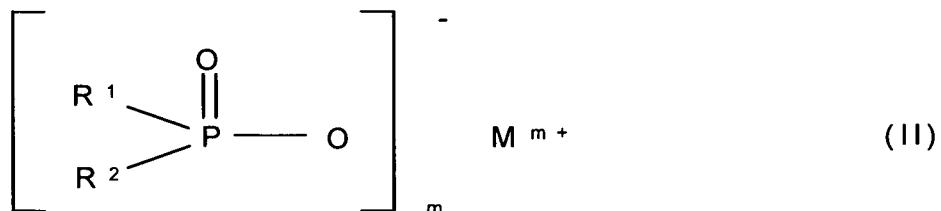
Besonders bevorzugt enthalten die Flammschutzmittel-Mischungen für die vorgenannte Verwendung 10 bis 30 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 70 bis 90 Gew.-% Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze.

15

Bevorzugt ist eine Verwendung, bei der die Flammschutzmittel-Mischung 5 bis 99,8 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite der Formel (I), 0,1 bis 94,8 Gew.-% Dialkylphosphinsäuren oder deren Salze und 0,1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrere Polymeradditive enthält.

20

Bevorzugte Dialkylphosphinsäuren oder deren Salze sind Dialkylphosphinsäure-Salze der Formel (II)



25

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt;

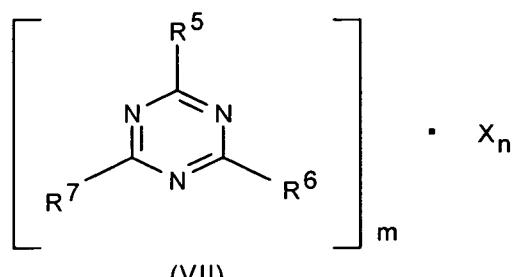
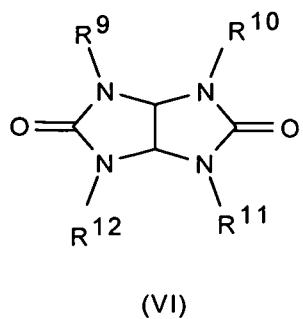
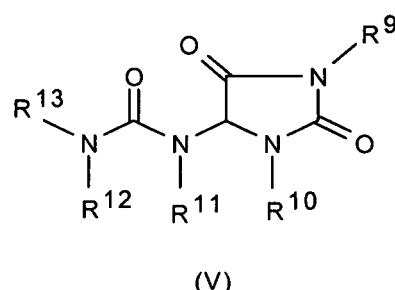
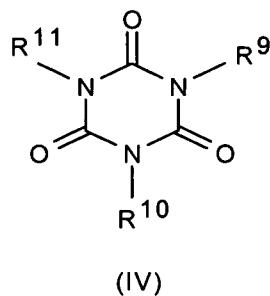
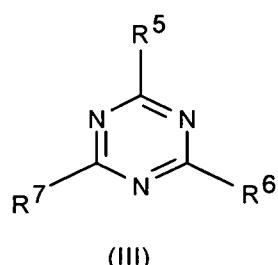
- M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, eine protonierte Stickstoffbase oder Wasserstoff;
 m 1 bis 4 bedeutet.

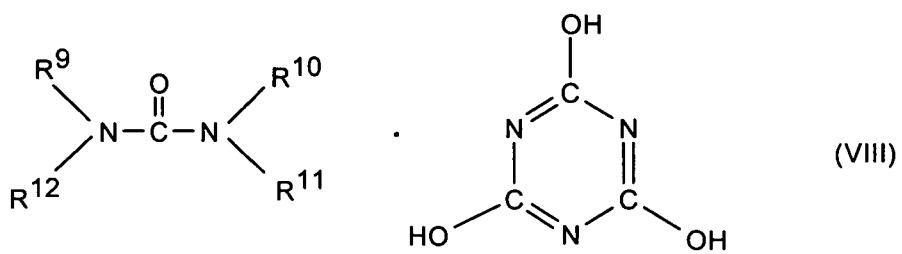
- 5 Bevorzugte Dialkylphosphinsäure-Salze sind Aluminiumtrisdiethylphosphinat, Aluminiumtrismethylethylphosphinat, Titanylbisdiethylphosphinat, Titantetrakisdiethylphosphinat, Titanylbis(methylethyl)phosphinat, Titantetrakis(methylethyl)phosphinat, Zinkbisdiethylphosphinat, Zinkbis(methylethyl)phosphinat und Mischungen davon.

10

Geeignet als weitere Flammeschutzmittel sind auch bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen (DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727). Bevorzugt handelt es sich hierbei um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon

15





worin

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, **Ci-C₈**-Alkyl, C₅-**Ci₆**-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl,

5 möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer
C₁-C^AHydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, **CrCs**-Alkoxy, -Acyl,
-Acyloxy, C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie
N-alicyclisch oder N-aromatisch,

R⁸ Wasserstoff, **CrC** ₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl,

10 möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer
C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, **C₁-C₈**-Alkoxy, -Acyl,
-Acyloxy oder C₆-**Ci₂**-Aryl oder Arylalkyl,

R⁹ bis R¹³ die gleichen Gruppen wie R⁸ sowie -O-R⁸,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

15 X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten; oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren.

Besonders geeignete sind dabei sind Benzoguanamin,

20 Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin.

Geeignete Polymer-Additive für flammgeschützte Polymerformmassen und Polymerformkörper sind UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel,

25 Antistatika, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, Synergisten, Verstärkungsmittel und andere.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymerformkörper als Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und

Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

Die Erfindung betrifft auch eine Intumeszenz-Flammschutz-Beschichtung,

- 5 enthaltend 1 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Alkali-Aluminium-Mischphosphiten der Formel (I), sowie 50 bis 99 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, Bindemittel, Schaumbildner, Füllstoffe und Polymeradditive.
- 10 Bevorzugt enthält die Intumeszenz-Flammschutz-Beschichtung 1 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten der Formel (I) mit Alkalosalzen, sowie 50 bis 99 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, Bindemittel, Schaumbildner, Dialkylphosphinsäuresalze, Füllstoffe und Polymeradditive.
- 15 Bevorzugt entstammen die Polymere aus der Gruppe der thermoplastischen Polymere wie Polyester, Polystyrol oder Polyamid und/oder der duroplastischen Polymere.
Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polymere von Mono- und
- 20 Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-Methyl-penten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher
- 25 Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE), sowie Mischungen davon.
- 30 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-

Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1 -Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-

- 5 Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylenidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander, z. B. Polypropylen/Ethylen-
10 Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

15

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Kohlenwasserstoffharze (z. B. C₅ bis C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polystyrol (Polystyrol 143E (BASF)), Poly-(p-Methylstyrol), Poly-(alpha-Methylstyrol).

- Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Copolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien,
25 Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie
30 z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Ppropfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-

Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw.

Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf

5 Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol 10 und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymeren bekannt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den Styrol-Polymeren um eher grobporigen Schaum wie EPS (expandiertes Polystyrol), z. B. Styropor (BASF) und/oder feinporigeren

15 wie XPS (Extrudierter Polystyrol-Hartschaum), z. B. Styrodur® (BASF). Bevorzugt sind Polystyolschaumstoffe wie z. B. Austrotherm® XPS, Styrofoam® (Dow Chemical), Floormate®, Jackodur®, Lustron®, Roofmate®, Sagex® und Telgopor®.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Halogenhaltige Polymere, wie

20 z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfonierte Polyethylen, Copolymeren von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymeren, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid,

25 Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymeren, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polymere, die sich von alpha-,

30 beta-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile und Copolymeren der genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-

Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren auch um Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit Olefinen.
- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.
- 15 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxyethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
- 25 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyester und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
- 30 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 2/12, Polyamid 4 (Poly-4-aminobuttersäure, Nylon[®] 4, Fa. DuPont), Polyamid 4/6 (Poly(tetramethylen-adipamid), Poly-(tetramethylen-adipinsäurediamid), Nylon[®] 4/6, Fa. DuPont), Polyamid 6 (Polycaprolactam, Poly-6-aminohexansäure,

Nylon[®] 6, Fa. DuPont, Akulon K122, Fa. DSM; Zytel[®] 7301, Fa. DuPont; Durethan[®] B 29, Fa. Bayer), Polyamid 6/6 ((Poly(N,N'-hexamethyleneadipinediamid), Nylon[®] 6/6, Fa. DuPont, Zytel[®] 101, Fa. DuPont; Durethan A30, Durethan[®] AKV, Durethan[®] AM, Fa. Bayer; Ultramid[®] A3,

5 Fa BASF), Polyamid 6/9 (Poly(hexamethylen nonanediamid), Nylon[®] 6/9, Fa. DuPont), Polyamid 6/10 (Poly(hexamethylen sebacamid), Nylon[®] 6/10, Fa. DuPont), Polyamid 6/12 (Poly(hexamethylendodecanediamid), Nylon[®] 6/12, Fa. DuPont), Polyamid 6/66 (Poly(hexamethylenadipamid-co-caprolactam), Nylon[®] 6/66, Fa. DuPont), Polyamid 7 (Poly-7-aminoheptansäure, Nylon[®] 7,

10 Fa. DuPont), Polyamid 7,7 (Polyheptamethylenpimelamid, Nylon[®] 7,7, Fa. DuPont), Polyamid 8 (Poly-8-aminoctansäure, Nylon[®] 8, Fa. DuPont), Polyamid 8,8 (Polyoctamethylensuberamid, Nylon[®] 8,8, Fa. DuPont), Polyamid 9 (Poly-9-aminononansäure, Nylon[®] 9, Fa. DuPont), Polyamid 9,9 (Polynonamethylenazelamid, Nylon[®] 9,9, Fa. DuPont), Polyamid 10 (Poly-10-

15 amino-decansäure, Nylon[®] 10, Fa. DuPont), Polyamid 10,9 (Poly(decamethylenazelamid), Nylon[®] 10,9, Fa. DuPont), Polyamid 10,10 (Polydecamethylensebacamid, Nylon[®] 10,10, Fa. DuPont), Polyamid 11 (Poly-1,1-aminoundecansäure, Nylon[®] 11, Fa. DuPont), Polyamid 12 (Polylauryllactam, Nylon[®] 12, Fa. DuPont, Grillamid[®] L20, Fa. Ems Chemie), aromatische

20 Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure (Polyhexamethylenisophthalamid, Polyhexamethylenterephthalamid) und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid.

25 Blockcopolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) oder ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) modifizierte

30 Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyhamstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

5

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat (Celanex® 2500, Celanex® 2002, Fa Celanese; Ultradur®,

10 Fa. BASF), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

15 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polycarbonate und Polyestercarbonate sowie um Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-

20 Formaldehydharze.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.

25 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.

30 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.
- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM (Polypropylen/ Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), Polyamid/EPDM oder ABS (Polyamid/Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Acrylnitril-Butadien-Styrol), PVC/EVA (Polyvinylchlorid/Ethylenvinylacetat), PVC/ABS (Polyvinylchlorid/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PVC/MBS (Polyvinylchlorid/ Methacrylat-Butadien-Styrol), PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PBTP/ABS (Polybutylenterephthalat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PC/ASA (Polycarbonat/Acylester-Styrol-Acrylnitril), PC/PBT (Polycarbonat/Polybutylenterephthalat), PVC/CPE
- 15 20 (Polyvinylchlorid/chloriertes Polyethylen), PVC/Acrylate (Polyvinylchlorid/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR (Polyoxymethylen / thermoplastisches Polyurethan), PC/thermoplastisches PUR (Polycarbonat /thermoplastisches Polyurethan), POM/Acrylat (Polyoxymethylen/Acrylat), POM/MBS (Polyoxymethylen/Methacrylat-Butadien-Styrol), PPO/HIPS (Polyphenylenoxid /High impact polystyrol), PPO/PA 6.6 (Polyphenylenoxid/Polyamid 6.6) und Copolymere, PA/HDPE (Polyamid /High Density Polyethylen), PA/PP (Polyamid / Polyethylen), PA/PPO (Polyamid / Polyphenylenoxid), PBT/PC/ABS (Polybutylenterephthalat / Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol) und/oder PBT/PET/PC (Polybutylenterephthalat / Polyethylenterephthalat / Polycarbonat).
- 25 30 Zur Herstellung von Polymerformmassen einsetzbare Compounderaggregate sind Einwellenextruder bzw. Einschneckenextruder, z. B. der Fa. Berstorff GmbH, Hannover und der Fa. Leistritz, Nürnberg; ebenso Mehrzonenschnecken-Extruder

mit Dreizonenschnecken und/oder Kurzkompressionsschnecken und Doppelschneckenextruder z. B. der Fa. Coperion Werner & Pfeiderer GmbH & Co.KG, Stuttgart (ZSK 25, ZSK30, ZSK 40, ZSK 58, ZSK MEGAcompounder 40, 50, 58, 70, 92, 119, 177, 250, 320, 350, 380) und/oder der Fa. Berstorff GmbH, 5 Hannover, Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nürnberg.

Geeignet auch Ko-Kneter, z. B. von Fa. Coperion Buss Compounding Systems, CH-Pratteln, z. B. MDK/E46-1 1D und/oder Laborkneter (MDK 46 der Firma Buss, Schweiz) sowie Ring-Extruder, z. B. der Fa. 3+Extruder GmbH, Laufen mit einem

10 Ring von drei bis zwölf kleinen Schnecken, die um einem statischen Kern rotieren und/oder Planetwalzenextruder z. B. der Fa. Entex, Bochum und/oder Entgasungs-Extruder und/oder Kaskadenextruder und/oder Maillefer-Schnecken.

Geeignete Compoundieraggregate sind auch Compounder mit gegenläufiger

15 Doppelschnecke z. B. Compex 37- bzw. -70-Typen der Fa. Krauss-Maffei Berstorff.

Erfindungsgemäße wirksame Schneckenlängen (L) sind bei Einwellenextrudern bzw. Einschneckenextrudern 20 bis 40D; bei Mehrzonenschneckenextrudern z. B.

20 25D mit Einzugzone (L=1 OD), Übergangszone (L=6D), Ausstoßzone (L=9D) und bei Doppelschneckenextrudern 8 bis 48D.

Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten

Kunststoffformmassen und Kunststoff-Formkörpern.

25

Die Flammenschutzkomponenten wurden mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260 °C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 280 °C (PA 66-GV) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen,

30 im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) bei Massetemperaturen von 240 bis 270 °C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 290 °C (PA 66-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet.

- 5 An Prüfkörpern aus jeder Mischung wurden die Brandklasse UL 94 (Underwriter Laboratories) an Probekörpern der Dicke 1,5 mm bestimmt. Nach UL 94 ergeben sich folgende Brandklassen:
- V-0: Kein Nachbrennen länger als 10 sec, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammmungen nicht grösser als 50 sec, kein brennendes Abtropfen, kein 10 vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec nach Beflammmungsende.
- V-1: Kein Nachbrennen länger als 30 sec nach Beflammmungsende, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammmungen nicht grösser als 250 sec, kein Nachglühen der Proben länger als 60 sec nach Beflammmungsende, übrige 15 Kriterien wie bei V-0.
- V-2: Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen, übrige Kriterien wie bei V-1 .
- Nicht klassifizierbar (nkl): Erfüllt nicht die Brandklasse V-2.

20

Zusammensetzung der Mischungen von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten

- Der nach Analyse vorliegende Sulfatgehalt wird als Alkalosalzgehalt gerechnet (z. B. Natriumsulfat). Verbleibendes Rest-Alkali (hier Natrium), Aluminium und 25 Phosphor (wird als Phosphit gerechnet) werden zu einer Summenformel umgerechnet. Die Ionenbilanz wird in Form von Hydroxidionen hergestellt. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegeben.

30 Test der thermischen Stabilität und Phosphinbildung

Ein wichtiges Kriterium für die thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten ist die Temperatur bei der

Zersetzung eintritt und giftiges Phosphin (PH_3) gebildet wird. Dessen Freisetzung muss bei der Herstellung von flammgeschützten Polymeren absolut vermieden werden. Zur Bestimmung wird eine Materialprobe in einem Röhrenofen unter strömendem Stickstoff (30 l/h) erhitzt, indem die Temperatur stufenweise 5 angehoben wird. Die Zersetzungstemperatur ist erreicht, wenn mit einem Nachweisröhrchen der Fa. Dräger mehr als 1 ppm PH_3 (Kurzzeitröhrchen auf Phosphorwasserstoff) nachgewiesen werden kann.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert. Einsatzmengen, 10 Bedingungen, Ausbeuten und Analysen sind in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegeben.

Beispiel 1

15 1080 g Wasser werden im 4-Liter-Fünfhalskolben auf 100 °C erhitzt und gerührt. Dann pumpt man innerhalb von 2 Stunden gleichzeitig 2 mol Aluminiumsulfatlösung (Al-Gehalt 4,4 Gew.-%), der 349 g 25 %ige Schwefelsäure zugesetzt ist und 3 mol Natriumphosphit-Lösung (39 %ig) zu. Man röhrt 20 h bei 100 °C nach. Der Feststoff wird abfiltriert, mit heißem voll-entsalztem (VE)-Wasser gewaschen 20 und getrocknet. Nach weiterem Trocknen bei 220 °C unter Stickstoff enthält das Produkt noch 0,3 % Restfeuchte (Muffelofen bei 300 °C, 1 h). Das Produkt ist röntgenamorph. Das ^{31}P -NMR zeigt 100 % Phosphit-Gehalt an. In hoher Ausbeute wird ein erfindungsgemäßes Alkali-Aluminium-Mischphosphit mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 360 °C) erhalten.

25

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wird Wasser vorgelegt; Aluminiumsulfatlösung und Natriumphosphitlösung, der 25 %ige Natronlauge zugesetzt ist, werden bei 100 °C unter Rühren während 2 h zudosiert und 16 h nachgerührt. Der pH der 30 Suspension ist 4 und die nominelle Feststoffkonzentration beträgt 5,6 Gew.-%. In hoher Ausbeute wird ein erfindungsgemäßes Alkali-Aluminium-Mischphosphit mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 360 °C) erhalten.

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 werden 2 mol Aluminiumsulfatlösung und 3 mol festes Natriumphosphit bei 100 °C 6 h gerührt. Die Feststoffkonzentration ist 22,8 Gew.-%. In hoher Ausbeute wird ein erfindungsgemäßes Alkali-Aluminium-Mischphosphit mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH₃-Bildung ab 360 °C) erhalten.

Beispiel 4

3251 g Wasser werden in einem 16 l-Hochdruckrührbehälter vorgelegt, erhitzt und gerührt. Während 3 h werden gleichzeitig 6 mol (3694 g) Aluminiumsulfat-Lösung und 9 mol (3055 g) Natriumphosphit-Lösung zudosiert. Die Suspension wird abgelassen und bei 80 °C filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, redispergiert und nochmals gewaschen. Der Filterkuchen wird in einem Reaktortherm-Trockner bei 220 °C getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird ein erfindungsgemäßes Alkali-Aluminium-Mischphosphit mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH₃-Bildung ab 380 °C) erhalten.

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 1 wird bei 80 °C Wasser vorgelegt, Aluminiumsulfat- und Natriumphosphitlösung innerhalb 2 h gleichzeitig zudosiert und 22 h nachgerührt. In hoher Ausbeute wird ein erfindungsgemäßes Alkali-Aluminium-Mischphosphit mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH₃-Bildung ab 360 °C) erhalten.

Beispiel 6

Analog zu Beispiel 4 wird bei 120 °C Wasser vorgelegt und innerhalb 1 h Aluminiumsulfat- und Natriumphosphitlösung zudosiert. In 89 %-iger Ausbeute wird ein erfindungsgemäßes Alkali-Aluminium-Mischphosphit mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH₃-Bildung ab 360 °C) erhalten.

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 4 wird bei 155 °C Wasser vorgelegt und innerhalb 0,5 h Aluminiumsulfat- und Natriumphosphitlösung zudosiert. Die Ausbeute beträgt

85 % und die thermische Stabilität (PH_3 -Bildung ab 360 °C) des Produkts ist sehr hoch.

Beispiel 8

- 5 Analog zu Beispiel 1 wird bei 100 °C Wasser vorgelegt und innerhalb 2 h Aluminumsulfat- und Natriumphosphitlösung im Überschuss zudosiert und 22 h nachgerührt. In guter Ausbeute wird ein erfindungsgemäßes Alkali-Aluminium-Mischphosphit mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 360 °C) erhalten.

10

Beispiel 9 (Vergleich)

- Analog zu Beispiel 1 wird bei 100 °C Wasser vorgelegt und innerhalb 2 h Aluminumsulfatlösung im Überschuss und Natriumphosphitlösung zudosiert. Die Ausbeute und die thermische Stabilität (PH_3 -Bildung ab 340 °C) sind verringert, 15 die Zusammensetzung ist nicht erfindungsgemäß.

Beispiel 10 (Vergleich)

Nicht erfindungsgemäßes, käufliches Aluminumphosphit zeigt im Vergleich eine geringere thermische Stabilität (PH_3 -Bildung ab 320 °C).

20

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Einsatzmengen

Beispiel	Wasser [g]	Alumnum- Quelle [mol]	Phosphit- Quelle [mol]	$\text{H}_2\text{S0}_4$ 25 % [g]	NaOH 25 % [g]	Zeit [h]	Tem- peratur [°C]	pH	Fest- stoff- konzen- tration [%]
1	1080	2	3	349		22	100	1	10,0
2	1080	0,5	0,75		5	18	100	4	5,6
3	0	2	3			6	100	2,8	22,8
4	3251	6	9			3	155	3,1	11,0

5	1080	2	3			24	80	2,6	11,0
6	3251	6	9			1	120	2,8	11,0
7	3251	6	9			0,5	155	2,4	11,0
8	1080	2	3,3			24	100	-	11,8
9 (Vgl.)	1080	2	2,7			24	100	-	10,2
10 (Vgl.)	-	-	-						

Tabelle 2: Ausbeuten

Bei-spiel	Aus-beute [%]	PH ₃ -Bildungs-tempe-ratur [°C]	Rest-feuchte [Gew.%]	P-Gehalt [Gew.%]	Al-Gehalt [Gew.%]	Na-Gehalt [Gew.%]	S0 ₄ -Gehalt [Gew.%]
1	95	360	0,3	30,7	17,9	2,3	0,5
2	94	360	0,35	32,4	17,0	1,2	0,23
3	96	360	1,8	27,5	16,8	4,2	5,9
4	98	380	0,27	30,7	18,0	1,5	0,29
5	93	360	1,13	29,7	18,3	0,7	1,2
6	89	360	0,49	29,0	18,5	1,9	1,9
7	87	360	0,70	30,4	19,3	1,1	0,3
8	93	360	3,61	24,8	16,4	8,5	1,0
9 (Vgl.)	75	340	4,90	24,3	18,3	0,1	13,4
10 (Vgl.)		320	0,00	31,62	18,36	0,0	0,0

Tabelle 3: Zusammensetzungen der Endprodukte

Bei- spiel	Verhältnis P / Al [mol / mol]	Alkali-Aluminium-Mischphosphit Summenformel	A [Gew.%]	B [Gew.%]
1	1,50	$\text{Al}_{2,00}\text{Na}_{0,3}(\text{HPO}_3)_{2,99}(\text{OH})_{0,32}$	99,0	0,7
2	1,53	$\text{Al}_{2,00}\text{Na}_{0,14}(\text{HPO}_3)_{3,06}(\text{OH})_{0,02}$	99,3	0,3
3	1,42	$\text{Al}_{2,00}\text{Na}_{0,19}(\text{HPO}_3)_{2,85}(\text{OH})_{0,49}$	89,4	8,9
4	1,49	$\text{Al}_{2,0}\text{Na}_{0,18}(\text{HPO}_3)_{2,97}(\text{OH})_{0,24}$	99,3	0,4
5	1,41	$\text{Al}_{2,00}\text{Na}_{0,02}(\text{HPO}_3)_{2,83}(\text{OH})_{0,36}$	97,1	1,8
6	1,37	$\text{Al}_{2,00}\text{Na}_{0,13}(\text{HPO}_3)_{2,73}(\text{OH})_{0,66}$	96,7	2,8
7	1,37	$\text{Al}_{2,00}\text{Na}_{0,12}(\text{HPO}_3)_{2,74}(\text{OH})_{0,63}$	98,9	0,4
8	1,32	$\text{Al}_{2,00}\text{Na}_{1,15}(\text{HPO}_3)_{2,63}(\text{OH})_{1,88}$	94,9	1,5
9 (Vgl.)	1,16	-	-	-
10 (Vgl.)	1,50	$\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3$	-	-

A: Alkali-Aluminium-Mischphosphit und Alkalialsalz: AAP-Gehalt

5 B: Alkali-Aluminium-Mischphosphit und Alkalialsalz: Alkalialsalz-Gehalt (hier
Natriumsulfat)

Die sehr geringe Differenz (bei der Addition von A und B) zu 100 Gew.-% entspricht dem sehr geringen Restfeuchte- oder Kristallwassergehalt und geht in
10 die Summenformel (I) mit sehr kleinem Index w ein.

Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen und Polymerformkörpern

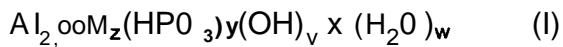
15 Mit 50 Gew.-% Polyamid 66-Polymer, 30 Gew.-% Glasfasern, 3,6 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphit nach Beispiel 4 und 16,4 Gew.-% Aluminumdiethylphosphinat Exolit® OP1230 (Fa. Clariant) werden nach den

genannten allgemeinen Vorschriften flammgeschützte Polymerformmassen und flammgeschützte Polymerformkörper in Form von UL-94-Probestäben hergestellt. Der UL-94-Test ergibt V-O-Klassifizierung.

- 5 Mit 50 Gew.-% Polybutylenterephthalat-Polymer, 30 Gew.-% Glasfasern, 3,6 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphit nach Beispiel 4 und 16,4 Gew.-% Aluminumdiethylphosphinat Exolit[®] OP1240 (Fa. Clariant) werden nach den genannten allgemeinen Vorschriften flammgeschützte Polymerformmassen und flammgeschützte Polymerformkörper in Form von UL-94-Probestäben hergestellt.
- 10 Der UL-94-Test ergibt V-O-Klassifizierung.

Patentansprüche

1. Alkali-Aluminium-Mischphosphite der Formel (I)



in der

M Alkalimetallionen,

z 0,01 bis 1,5,

10 y 2,63 bis 3,5,

v 0 bis 2,

w 0 bis 4

bedeutet.

15 2. Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, dass

M Na oder K,

z 0,10 bis 1,2,

y 2,75 bis 3,1 ,

20 v 0,05 bis 0,5,

w 0 bis 1

bedeutet.

3. Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

25 gekennzeichnet, dass

M Na,

z 0,15 bis 0,4,

y 2,80 bis 3,

v 0,1 bis 0,4,

30 w 0,01 bis 0,1

bedeutet.

4. Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μm , eine Löslichkeit in Wasser von 0,01 g/l bis 10 g/l,
- 5 eine Schüttdichte von 80 bis 800 g/l, eine Restfeuchte von 0,1 bis 5 % und eine thermische Stabilität hinsichtlich PH_3 -Bildung von 325 bis 450 °C aufweisen.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Aluminiumquelle und eine Phosphitquelle in einem Lösungsmittel zur Kristallisation bringt, in dem ein stickstofffreies Lösungsmittel vorgelegt wird und die Aluminiumquelle und die Phosphitquelle gleichzeitig zugegeben werden und
- 15 die Phosphitquelle in einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 % der eingesetzten Phosphitmenge pro Stunde und die Aluminiumquelle in einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 % der eingesetzten Aluminiummenge pro Stunde zu dosiert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der
- 20 Aluminiumquelle um Aluminiumsalze, Aluminiumchloride, -bromide, -hydroxide, -peroxide, -peroxidhydrate, -sulfite, -sulfate, -sulfathydrate, -hydrogensulfate, -peroxosulfate, -peroxodisulfate, -nitrate, -carbonate, -percarbonate, -stannate, -borate, -perborate, -perborathydrate, -formate, -acetate, -propionate, -lactate und/oder -ascorbate und bei der Phosphitquelle um Alkalimetallphosphite,
- 25 Erdalkalimetallphosphite, phosphorige Säure, Phosphortrioxid, Phosphortrichlorid und/oder Hypophosphit handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Temperaturen von 0 bis 300 °C, Reaktionszeiten von 10^{-7} bis 10^2 h und Drücken
- 30 von 1 bis 200 MPa ausgeführt wird und die Kristallisationslösung einen pH von 0 bis 7 und eine Konzentration von 1 bis 50 Gew.-% Feststoff in der Suspension aufweist.

8. Verwendung von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxidharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als

5 Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen und in Elektronikanwendungen.

9. Verwendung von Alkali-Aluminium-Mischphosphiten nach einem oder

10 mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Synergist; als Synergist in Flammschutzmittel-Mischungen und in Flammschutzmitteln, insbesondere in Flammschutzmitteln für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, in Flammschutzmitteln für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, in reaktiven und/oder nicht reaktiven Flammschutzmitteln für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten

15 Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung.

10. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische

20 Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe

25 der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

11. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische

Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% einer Flammschutzmittel-Mischung aus 0,1 bis

30 50 Gew.-% Alkali-Aluminium-Mischphosphite nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und 50 bis 99,9 Gew.-% Flammschutzmittel, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw.

Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

12. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische

5 Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkali-Aluminium-Mischphosphit bis zu 20 Gew.-% an Alkalosalze enthält.

13. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische

10 Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flammeschutzmittel um Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze; um Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von

15 Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemischen davon; um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_3-y \text{P}_0_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{P}_0_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000; um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin; um Magnesiumoxid, Calciumoxid,

20 Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat und/oder Zinkstannat handelt.

25 14. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische

Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach ein Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flammeschutzmittel um Melam, Meiern, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder

30 Melempolyphosphat und/oder gemischte Polysalze davon und/oder um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat handelt.

15. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme,- Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flamschutzmittel um Aluminumhypophosphit, Zinkhypophosphit,
5 Caicumhypophosphit, Natriumhypophosphit, Monophenylphosphinsäure und deren Salze, Mischungen von Dialkylphosphinsäuren und deren Salzen und Monoalkylphosphinsäuren und deren Salzen, 2-Carboxyethyl-alkylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure und deren Salze,
10 2-Carboxyethyl-arylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethylphenylphosphinsäure und deren Salze, Oxa-10-phosphaphenanthrene (DOPO) und dessen Salze und Addukte an para-Benzochinon bzw Itaconsäure und deren Salze handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/004907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B25/163 C08K3/00 C08K3/32
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
C01B 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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	WO 2004/048453 AI (BAERLOCHER GMBH [DE] ; FRISCHKEMUTH BERND [DE] ; HELBIG CHRISTIAN [DE]) 10 June 2004 (2004-06-10) page 38, paragraph 4; claim 1 ----- EP 0 896 023 AI (CLARIANT GMBH [DE]) 10 February 1999 (1999-02-10) the whole document ----- JP 2 175604 A (TAIHEI CHEM IND) 6 July 1990 (1990-07-06) abstract -----	1-8 1-15 5-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 18 January 2013	Date of mailing of the international search report 04/02/2013
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 Werner, Hakan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/004907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
wo 2004048453	AI 10-06-2004	AT AU CN DE EP ES RU US Wo	359318 T 2003288166 AI 1717442 A 10255155 AI 1565517 AI 2285219 T3 2309166 C2 2005288414 AI 2004048453 AI		15-05-2007 18-06-2004 04-01-2006 09-06-2004 24-08-2005 16-11-2007 27-10-2007 29-12-2005 10-06-2004
EP 0896023	AI 10-02-1999	AT AU AU CA DE EP ES JP JP NO TW US ZA	241667 T 735904 B2 7887198 A 2244603 AI 19734437 AI 0896023 AI 2201378 T3 3044209 B2 11124466 A 983633 A 446727 B 6207736 B1 9807111 A		15-06-2003 19-07-2001 18-02-1999 08-02-1999 11-02-1999 10-02-1999 16-03-2004 22-05-2000 11-05-1999 09-02-1999 21-07-2001 27-03-2001 07-02-2000
JP 2175604	A 06-07-1990	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/004907

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B25/163 C08K3/00 C08K3/32
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte MindestprUfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B C08K

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/048453 AI (BAERLOCHER GMBH [DE] ; FRISCHKEMUTH BERND [DE] ; HELBIG CHRISTIAN [DE]) 10. Juni 2004 (2004-06-10) Seite 38, Absatz 4; Anspruch 1 -----	1-8
A	EP 0 896 023 AI (CLARIANT GMBH [DE]) 10. Februar 1999 (1999-02-10) das ganze Dokument -----	1-15
A	JP 2 175604 A (TAIHEI CHEM IND) 6. Juli 1990 (1990-07-06) Zusammenfassung -----	5-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. Januar 2013

04/02/2013

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

Werner, Hakan

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/004907

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
wo 2004048453	AI	10-06-2004	AT 359318 T AU 2003288166 AI CN 1717442 A DE 10255155 AI EP 1565517 AI ES 2285219 T3 RU 2309166 C2 US 2005288414 AI Wo 2004048453 AI		15-05-2007 18-06-2004 04-01-2006 09-06-2004 24-08-2005 16-11-2007 27-10-2007 29-12-2005 10-06-2004
EP 0896023	AI	10-02-1999	AT 241667 T AU 735904 B2 AU 7887198 A CA 2244603 AI DE 19734437 AI EP 0896023 AI ES 2201378 T3 JP 3044209 B2 JP 11124466 A NO 983633 A TW 446727 B US 6207736 B1 ZA 9807111 A		15-06-2003 19-07-2001 18-02-1999 08-02-1999 11-02-1999 10-02-1999 16-03-2004 22-05-2000 11-05-1999 09-02-1999 21-07-2001 27-03-2001 07-02-2000
JP 2175604	A	06-07-1990	KEINE		