

(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
30. August 2012 (30.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/113520 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/16 (2006.01) C08K 5/5313 (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000652

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2012 (14.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 011 928.0
22. Februar 2011 (22.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD**
[CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÖROLD, Sebastian**
[DE/DE]; Schmutterstrasse 8c, 86420 Diedorf (DE).
BAUER, Harald [DE/DE]; Rauschgraben 36, 50170
Kerpen (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, 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, 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.

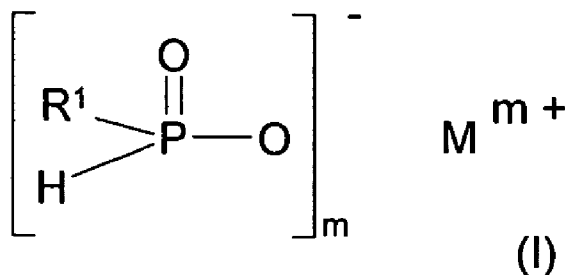
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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
3)

(54) Title: FLAME RETARDANT-STABILISER COMBINATION FOR THERMOPLASTIC POLYMERS

(54) Bezeichnung : FLAMMSCHUTZMITTEL-STABILISATOR-KOMBINATION FÜR THERMOPLASTISCHE POLYMERE



(57) Abstract: The invention relates to a novel flame retardant-stabiliser combination for thermoplastic polymers, containing as component A: 50 to 90% by weight of a monoaryl phosphinic acid salt of the general formula (I), where R¹ is an unsubstituted or substituted C₆-C₁₅ aryl group or a C₇-C₁₆ alkyl aryl group or a C₇-C₁₆ aryl alkyl group; M is Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K and/or a protonized nitrogen base; as component B: 5 to 50 wt % of a nitrogen-containing synergist and/or a phosphorus/nitrogen flame retardant; as component C: 0 to 10 wt % of magnesium oxide, calcium oxide, zinc oxide, manganese oxide, tin oxide, aluminium hydroxide, boehmite, magnesium hydroxide, hydrotalcite, hydrocalumite, calcium hydroxide, zinc hydroxide, tin oxide hydrate, manganese hydroxide, zinc borate, zinc hydroxystannate and/or zinc stannate; as component D: 0 to 3 wt % of a mixture of a phosphonite or a phosphonite/phosphate mixture, and as component E: 0 to 3 wt % of an ester or salt of long-chain aliphatic carbonic acids having 14 to 40 C atoms, wherein the sum of the components A to E is always 100 wt.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft eine neue Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 50 bis 95 Gew.-% eines Monoarylphosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel (I), worin R^1 eine unsubstituierte oder substituierte C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine C_7 - C_{16} -Alkylarylgruppe oder eine C_7 - C_{16} -Arylalkylgruppe; M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase; bedeuten, als Komponente B 5 bis 50 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten und/oder eines Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittels; als Komponente C 0 bis 10 Gew.-% Magnesiumoxid, Calciumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Magnesiumhydroxid, Hydrotalcit, Hydrocalumit, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, Zinkhydroxystannat und/oder Zinkstannat; als Komponente D 0 bis 3 Gew.-% einer Mischung aus einem Phosphonit oder einem Phosphonit/Phosphit-Gemisch und als Komponente E 0 bis 3 Gew.-% eines Esters oder Salzes von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen, wobei die Summe der Komponenten A bis E immer 100 Gew.-% beträgt.

Beschreibung

Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere

- 5 Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, sowie polymere Formmassen und Formkörper, die solche Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombinationen enthalten.

Die Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen, auch als Polymere
10 bezeichnet, erfolgt bis auf wenige Ausnahmen in der Schmelze. Die damit verbundenen Struktur- und Zustandsänderungen übersteht kaum ein Kunststoff, ohne sich in seiner chemischen Struktur zu verändern. Vernetzungen, Oxidation, Molekulargewichtsänderungen und damit auch Änderungen der physikalischen und technischen Eigenschaften können die Folge sein. Um die Belastung der
15 Polymere während der Verarbeitung zu reduzieren, setzt man je nach Kunststoff unterschiedliche Additive ein. Im Allgemeinen werden Stabilisatoren zugegeben, die die unerwünschten Veränderungsprozesse wie Vernetzungs- oder Abbaureaktionen unterbinden oder zumindest bremsen. Weiterhin werden den meisten Kunststoffen Gleitmittel beigemengt, die primär die Aufgabe haben, das
20 Fließverhalten der Schmelze zu verbessern.

In der Regel wird eine Vielzahl unterschiedlicher Additive gleichzeitig verwendet, von denen jedes für sich eine Aufgabe übernimmt. So werden Antioxidantien und Stabilisatoren eingesetzt, damit der Kunststoff ohne chemische Schädigung die
25 Verarbeitung übersteht und anschließend lange Zeit gegen äußere Einflüsse wie Hitze, UV-Licht, Witterung und Sauerstoff (Luft) stabil ist. Neben der Verbesserung des Fließverhaltens verhindern Gleitmittel ein zu starkes Kleben der Kunststoffschmelze an heißen Maschinenteilen und wirken als Dispergiermittel für Pigmente, Füll- und Verstärkungsstoffe.

30

Durch die Verwendung von Flammschutzmitteln kann die Stabilität von Kunststoffen bei der Verarbeitung in der Schmelze beeinflusst werden. Flammschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um

eine ausreichende Flammwidrigkeit des Kunststoffes nach internationalen Normen sicherzustellen. Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität, die für die FlammSchutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können FlammSchutzmittel die Verarbeitungsstabilität von Kunststoffen beeinträchtigen.

5 Es kann beispielsweise zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder zu Verfärbungen kommen. Effekte, die bei der Kunststoffverarbeitung ohne FlammSchutzmittel eventuell gar nicht oder nur in abgeschwächter Form auftreten.

10 Ohne den Zusatz von FlammSchutzmitteln werden Polyamide z. B. durch kleine Mengen von Kupferhalogeniden sowie aromatische Amine und sterisch gehinderten Phenole stabilisiert, wobei die Erzielung einer langfristigen Stabilität bei hohen Dauergebrauchstemperaturen im Vordergrund steht (H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, München, 2000, 15 Seiten 80 bis 84).

Insbesondere für thermoplastische Polymere wie Polyamide und Polyester haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen (DE-A-2 252 258 und DE-A-2 447 727). Calcium- und

20 Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders effektiv wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als z. B. die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708).

Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit 25 bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als FlammSchutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

Zur Stabilisierung von Polymerformmassen mit phosphorhaltigen

30 FlammSchutzmitteln haben sich Carbodiimide, Isocyanate und Isocyanurate als wirksam erwiesen (DE-A-199 20 276).

Insbesondere bei der Verwendung phosphorhaltiger Flammschutzmittel in Polyamiden erwies sich die Wirkung der bisher beschriebenen Stabilisatoren als unzureichend, speziell um die bei der Verarbeitung auftretenden Effekte wie Verfärbung und Molekulargewichtsabbau zu unterdrücken.

5

Die DE-A-196 14 424 beschreibt Phosphinate in Verbindung mit Stickstoffsynergisten in Polyestern und Polyamiden. Die DE-A-199 33 901 beschreibt Phosphinate in Kombination mit Melaminpolyphosphat als Flammschutzmittel für Polyester und Polyamide. Bei der Verwendung dieser sehr wirksamen Flammschutzmittel kann es aber zu partiellem Polymerabbau sowie zu Verfärbungen des Polymers, insbesondere bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb von 300 °C, kommen.

10

Die EP-A-0 794 189 beschreibt Phosphonigsäuresalze als Flammschutzmittel. Die Phosphonigsäure leitet sich ab von der allgemeinen Formel $RHP(O)(OH)$, bevorzugte Salze sind Aluminium- oder Calciumsalze, R ist ein Alkylrest mit 1 - 12 C-Atomen oder ein Arylrest oder ein Alkylarylrest. Die Dosierung ist allerdings mit 20 - 30 % in einem Polyester relativ hoch.

15

Die US-A-2008/0132619 beschreibt Phosphinsäuresalze, die sich ab 300 °C verflüchtigen, als wirksame Flammschutzadditive verglichen mit weniger flüchtigen Phosphinsäuresalzen.

20

Die PCT/US2006/045770 beschreibt flammwidrige thermoplastische Polymere, die eine Mischung aus Metallsalzen von Dialkylphosphinsäuren und Monoalkylphosphinsäuren enthalten. Der Gehalt an Monoalkylphosphinsäuresalz beträgt 0,5 bis 50 %. Beschrieben sind nur die Salze der Isobutylphosphinsäure.

25

Nachteilig bei Verwendung von Phosphinsäuresalzen mit höherer Flüchtigkeit ist aber die Bildung von Formbelägen beim Spritzguss, von Ausblühungen bei feuchtwarm Lagerungen und von Emissionen beim Compoundieren.

30

Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte Monoarylphosphinsäuresalze mit ausgewählten Synergisten und ggf. einem weiteren Stabilisator effektive Flammenschutzsysteme für Polymere darstellen und gleichzeitig keinen Polymerabbau und keine Beläge oder Ausblühungen zeigen.

5

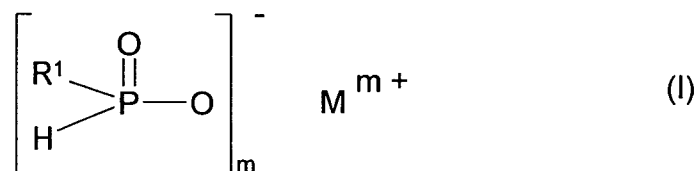
Die Erfindung betrifft daher eine Mischung aus einem Salz einer Monoarylphosphinsäure (Komponente A) mit stickstoffhaltigen Synergisten oder einem Phosphor-Stickstoff-Flammenschutzmittel (Komponente B) und gegebenenfalls einer weiteren (Komponente C) sowie gegebenenfalls weiteren

10

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 50 bis 95 Gew.-% eines Monoarylphosphinsäuresalzes der allgemeinen

15

Formel (I)



worin

20

R^1 eine unsubstituierte oder substituierte C_6 - C_{15} -Arylgruppe oder eine C_7 - C_{16} -Alkylarylgruppe oder eine C_7 - C_{16} -Arylalkylgruppe;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

bedeuten, als Komponente B 5 bis 50 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten

25

und/oder eines Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmittels; als Komponente C 0 bis 10 Gew.-% Magnesiumoxid, Calciumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Magnesiumhydroxid, Hydrotalcit, Hydrocalumit, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, Zinkhydroxystannat und/oder Zinkstannat; als Komponente D 0 bis 3 Gew.-%

30

einer Mischung aus einem Phosponit oder einem Phosponit/Phosphit-Gemisch

und als Komponente E 0 bis 3 Gew.-% eines Esters oder Salzes von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen, wobei die Summe der Komponenten A bis E immer 100 Gew.-% beträgt.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Kombinationen von Salzen dieser Monophosphinsäure mit stickstoffhaltigen Synergisten oder einem Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittel zusammen mit der Komponente C eine deutlich bessere Flammschutzwirkung und eine deutlich verbesserte Stabilität bei der Einarbeitung in Polymere aufweisen als die Verwendung von Salzen von
- 10 Monoalkyl- oder Monoarylphosphinsäuren als alleinige Flammschutzmittel, wie in der EP-A-0794 189 beschrieben.

- Durch den Zusatz von stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittels und einer bestimmten Metallverbindung
- 15 (Komponente C) kann die Flammschutzwirkung erheblich verbessert und der Polymerabbau verhindert werden. Darüber hinaus werden keine Formbeläge und keine Ausblühungen beobachtet.

- Die erfindungsgemäßen Kombinationen reduzieren die Verfärbung der Kunststoffe bei der Verarbeitung in der Schmelze und unterdrücken den Abbau der Kunststoffe zu Einheiten mit geringerem Molekulargewicht.
- 20

- Bevorzugt bedeutet R^1 Phenyl oder Naphthyl oder ein mono-, di- oder tri-methylsubstituiertes Phenyl wie 2,4,6-Trimethylphenyl.
- 25

- Bevorzugt enthält die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B, 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente C, 0 bis 3 Gew. % Komponente D und 0 bis 2 Gew.-% Komponente E
- 30

Besonders bevorzugt enthält die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 75 Gew.-% der Komponente A, 25 bis 50 Gew.-% der Komponente B und

2 bis 10 Gew.-% der Komponente C, 0,1 - 2 Gew. % Komponente D und
0 - 1 Gew.-% Komponente E.

5 Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins. Kondensationsprodukte des Melamins sind z. B. Melem, Melam oder Melon bzw. höher kondensierte Verbindungen dieses Typs sowie Gemische derselben und können z. B. durch ein Verfahren hergestellt werden, wie es in WO-A-96/16948 beschrieben ist.

10 Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln um Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren sowie Gemische der genannten Produkte.

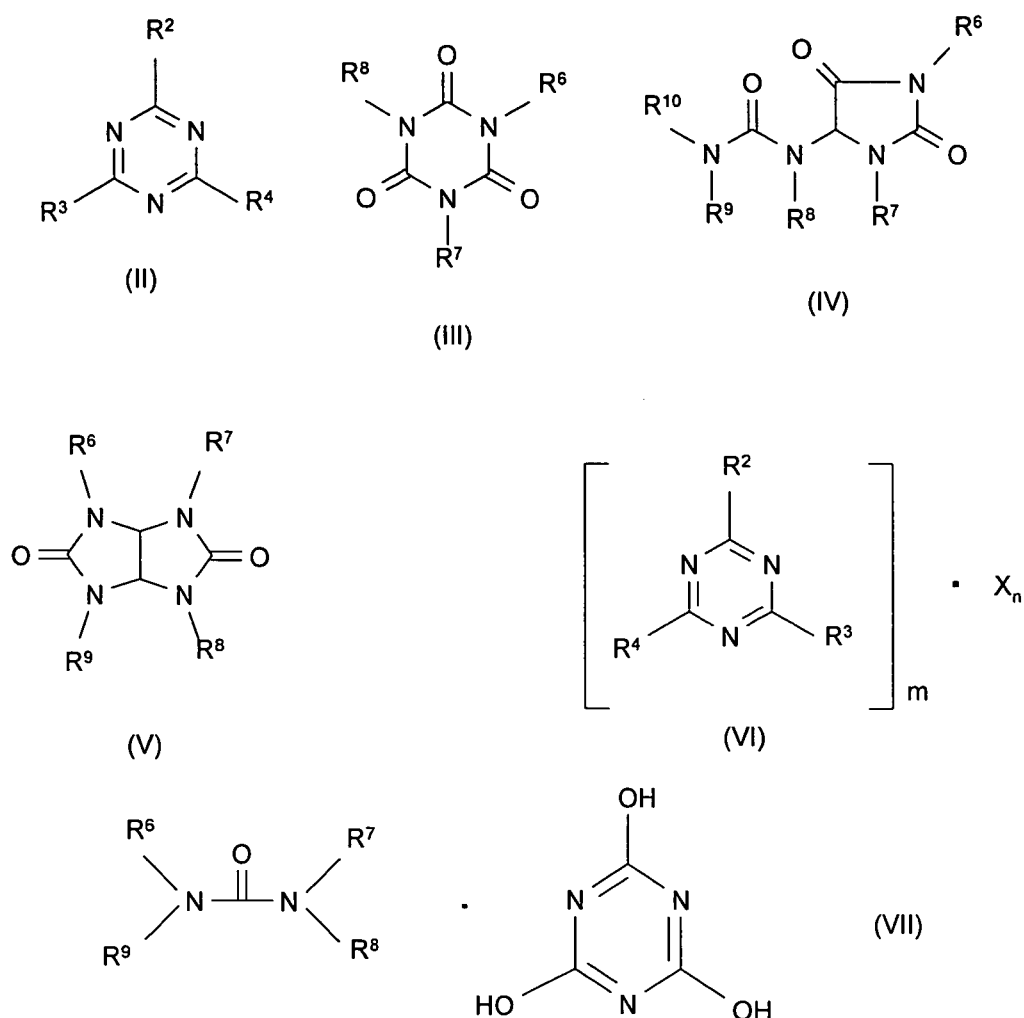
15

Unter den Umsetzungsprodukten mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren versteht man Verbindungen, die durch Umsetzung von Melamin oder den kondensierten Melaminverbindungen, wie Melam, Melem oder Melon etc., mit Phosphorsäure entstehen. Beispiele hierfür sind Dimelaminphosphat,

20 Dimelaminpyrophosphat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat bzw. gemischte Polysalze, wie sie z. B. in der WO-A-98/39306 beschrieben sind.

25 Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000.

30 Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um solche der Formeln (II) bis (VII) oder Gemische davon



5

worin

R^2 bis R^4 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-OR^5$ und $-N(R^5)R^6$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

R^5 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,

R^6 bis R^{10} die gleichen Gruppen wie R^5 sowie $-OR^5$,

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

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (II) bilden können,

10

15

bedeuten; oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren

Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um

- 5 Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid, Guanidin, Carbodiimide.

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphiten und Phosphoniten (Komponente D) um Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite,

- 10 Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Triocta-decylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-penta-erythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-
15 penta-erythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit und/oder
20 Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methyl-phenyl)-ethylphosphit.

Geeignet als Komponente E sind Ester oder Salze von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren (Fettsäuren), die typischerweise Kettenlängen von C₁₄ bis C₄₀ aufweisen. Bei den Estern handelt es sich um Umsetzungsprodukte der

- 25 genannten Carbonsäuren mit gebräuchlichen mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit. Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen vor allem Alkali- oder Erdalkalisalze bzw. Aluminium- und Zinksalze in Betracht.

- 30 Die Erfindung betrifft auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination, in einer Gesamtmenge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe.

Bevorzugt enthält die flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse
50 - 98 Gew.-% Kunststoff-Formmasse,
10 2 - 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination,
0 - 50 Gew.-% Additive.

Die Erfindung betrifft schließlich auch Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und
15 -Fasern enthaltend die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination.

Die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether,
20 Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt.

Bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die
25 Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

Bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern
50 - 98 Gew.-% Polymer,
30 2 - 50 Gew.-% der Flammschutz-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse nach Anspruch 13 oder 14,
0 - 50 Gew.-% Additive.

Der erfindungsgemäßen Kombination aus einem Salz einer Monoarylphosphinsäure und mit stickstoffhaltigen Synergisten oder Phosphor-Stickstoff-Flammschutzmitteln können weitere Additive zugesetzt werden, wie

5 z. B. Antioxidantien, UV Absorber, Lichtschutzmittel, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Gleit- und Formtrennmittel, Metalldesaktivatoren oder Nukleierungsmittel. Diese zusätzlichen Additive können vor, zusammen mit oder nach Zugabe der Flammschutzmittel den Polymeren zugegeben werden. Die Dosierung sowohl dieser Additive wie auch die der Flammschutzmittel kann dabei

10 als Feststoff, in Lösung oder Schmelze sowie auch in Form von festen oder flüssigen Mischungen oder Masterbatches/Konzentraten erfolgen.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Zinkborat oder Zinkstannat.

- 15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente C um Dihydrotalcit oder Böhmit.

Bevorzugt bedeutet M Calcium, Aluminium oder Zink.

- 20 Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, Melamin, Triethanolamin, insbesondere NH_4^+ , verstanden.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittel um Melaminpolyphosphat.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammschutzmitteln um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat oder Ammoniumpolyphosphat.

- 30 Die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination kann auch Carbodiimide enthalten.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente E um Ester oder Salze der Stearinsäure wie z. B. Glycerinmonostearat oder Calciumstearat.

5 Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente E um Umsetzungsprodukte von Montanwachssäuren mit Ethylenglykol.

10 Bevorzugt handelt es sich bei den Umsetzungsprodukten um eine Mischung aus Ethylenglykol-Mono-Montanwachssäureester, Ethylenglykol-Di-Montanwachssäureester, Montanwachssäuren und Ethylenglykol.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente E um Umsetzungsprodukte von Montanwachssäuren mit einem Calciumsalz.

15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Umsetzungsprodukten um eine Mischung aus 1,3-Budandiol-Mono-Montanwachssäureester, 1,3-Budandiol-Di-Montanwachssäureester, Montanwachssäuren, 1,3-Butandiol, Calciummontanat, und dem Calciumsalz.

20 Die Mengenverhältnisse der Komponenten A, B und C in der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination hängen wesentlich vom vorgesehenen Anwendungsgebiet ab und können in weiten Grenzen variieren. Je nach Anwendungsgebiet enthält die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 95 Gew.-% der Komponente A, 5 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente C. Die Komponenten D und E werden unabhängig
25 voneinander in 0 bis 3 % zugegeben.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends.

30 Besonders bevorzugt wird die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in der Kunststoff-Formmasse in einer Gesamtmenge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

Besonders bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

- 5 In einer besondern Ausführungsform enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 2 bis 30 Gew.-% der Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination, bestehend aus 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, aus 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B, aus 0,1 bis 10 Gew.-% der Komponente C, aus 0 bis 3 Gew.-% Komponente D und 0 bis 3 Gew.-% Komponente E, bezogen auf
10 den Polymergehalt

- Die vorgenannten Additive können in den verschiedensten Verfahrensschritten in den Kunststoff eingebracht werden. So ist es bei Polyamiden oder Polyestern möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polymerisation/Polykondensation
15 oder in einem folgenden Compoundierprozess die Additive in die Polymerschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse bei denen die Additive erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Additive auf das durch den
20 Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

Bevorzugt liegt die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination als Granulat, Schuppen, Feinkorn, Pulver und/oder Micronisat vor.

- 25 Bevorzugt liegt die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination als physikalische Mischung der Feststoffe, als Schmelzmischung, als Kompaktat, als Extrudat oder in Form eines Masterbatches vor.

- Bevorzugt wird die Mischung in einer Formmasse eines Polyamides oder eines
30 Polyesters verwendet. Geeignete Polyamide sind z. B. in der DE-A-199 20 276 beschrieben.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um solche vom Aminosäure-Typ und/oder vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 6.10, Polyamid 4.6, Polyamid 4T, Polyamid 6T/66, Polyamid 9T, Polyamid 10T, Polyamid 11, Polyamid 12 oder Polyamid MXD6.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

10

Bevorzugt sind die Polyamide bzw. Polyester unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

15 Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polymere (Granulate):

Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV): Ultramid[®] A27 (Fa. BASF AG, D)

- 20 Polybutylenterephthalat (PBT): Ultradur[®] B4500 (Fa. BASF AG, D)

Glasfasern Vetrotex[®] 983 EC 10 4,5 mm (Fa. Saint-Gobain-Vetrotex, D)

Glasfasern Vetrotex[®] 952 EC 10 4,5 mm (Fa. Saint-Gobain-Vetrotex, D)

Flammschutzmittel (Komponente A):

- 25 Aluminiumsalz der Monophenylphosphinsäure, im Folgenden als PHEPAL bezeichnet, hergestellt nach EP-A-0 794 189, Beispiel 2

Flammschutzmittelsynergist (Komponente B):

Melaminpolyphosphat (als MPP bezeichnet): Melapur[®] 200 (Fa. Ciba SC, CH)

- 30 Melamincyanurat (als MC bezeichnet): Melapur[®] MC50 (Fa. Ciba SC, CH)

Melem: Delacal[®] 420 (Fa. Delamin Ltd, UK)

Komponente C:

Zinkborat Firebrake® ZB und Firebrake® 500, Fa. Borax, USA

Böhmit Apyral® AOH 60, Fa. Nabaltec, Schwandorf, D

Zinkstannat Flamtard® S, William Blythe, GB

5

Phosphonite (Komponente D):

Sandostab® P-EPQ, Fa. Clariant, D

Wachskomponenten (Komponente E):

10 Licomont® CaV 102, Clariant, D (Ca-Salz der Montanwachssäure)

Licowax® E, Fa. Clariant, D (Ester der Montanwachssäure)

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-
Formmassen

15 Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem in der Tabelle angegebenen
Verhältnis mit dem Phosphonit, den Gleitmitteln und Stabilisatoren vermischt und
über den Seiteneinzug eines Doppelschnecken-Extruders (Typ Leistritz ZSE
27/44D) bei Temperaturen von 260 bis 310 °C in PA 6.6 bzw. bei 250 bis 275 °C
in PBT eingearbeitet. Die Glasfasern wurden über einen zweiten Seiteneinzug
20 zugegeben. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad
gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer
Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von
25 250 bis 300 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests
(Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde durch Ermittlung des
Schmelzvolumenindex (MVR) bei 275 °C/2,16 kg bestimmt. Ein starker Anstieg
30 des MVR-Wertes deutet auf einen Polymerabbau hin.

Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben
gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen

(Temperaturprogramme, Schneckengeometrien, Spritzgießparameter, etc.), durchgeführt.

Die Rezepturen V-1 bis V-2 sind Vergleichsbeispiele in Polyamid 66 GF, in denen PHEPAL ohne Synergisten, also allein verwendet wurde.

Die Ergebnisse, in denen eine Flammenschutzmittel-Mischung gemäß der Erfindung in Polyamid 66 GF eingesetzt wurde, sind in den Beispielen B-1 bis B-7 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben.

10

Tabelle 1: PA 66 GF 30 Versuchsergebnisse. V-1 und V-2 sind Vergleichsbeispiele, B-1 bis B-7 erfindungsgemäße Flammschutz-Mischungen

| | V-1 | V-2 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 |
|--|----------|----------|----------|-------|-------|--------|
| Polyamid 66 | 49,55 | 39,55 | 49,55 | 49,55 | 49,55 | 49,55 |
| Glasfasern 983 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| A: PHEPAL | 20 | 30 | 15 | 10 | 9 | 12 |
| B: Melem | | | | 10 | 9 | |
| B: MPP | | | 5 | | | 6 |
| C: Böhmit | | | | | | |
| C: Zinkborat | | | | | 2 | 2 |
| E: CaV 102 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| D: P-EPQ | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| UL 94 0,8 mm | V-2 | V-0 | V-0 | V-1 | V-0 | V-0 |
| MVR 275 °C/2,16 kg | 12 | 5 | 14 | 15 | 13 | 11 |
| Polymerstrang | rauh | rauh | rauh | glatt | glatt | glatt |
| Ausblühungen* | deutlich | deutlich | deutlich | keine | keine | gering |
| Farbe | grau | weiß | weiß | grau | weiß | weiß |
| Schlagzähigkeit [kJ/m ²] | 55 | 46 | 65 | 60 | 64 | 63 |
| Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²] | 7,5 | 6 | 11 | 10 | 14 | 14 |

15

* 14 Tage 100 % Feuchte 70 °C

| | B-5 | B-6 | B-7 |
|--|-------|-------|--------|
| Polyamid 66 | 49,55 | 49,55 | 49,55 |
| Glasfasern 983 | 30 | 30 | 30 |
| A: PHEPAL | 12 | 12 | 9 |
| B: Melem | 6 | 6 | |
| B: MPP | | | 9 |
| C: Böhmit | | 2 | |
| C: Zinkborat | 2 | | 2 |
| E: CaV 102 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| D: P-EPQ | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| UL 94 0,8 mm | V-0 | V-0 | V-0 |
| MVR 275 °C/2,16 kg | 12 | 15 | 17 |
| Polymerstrang | glatt | glatt | glatt |
| Ausblühungen* | keine | keine | gering |
| Farbe | weiß | weiß | weiß |
| Schlagzähigkeit [kJ/m ²] | 63 | 63 | 60 |
| Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²] | 13 | 12 | 11 |

* 14 Tage 100 % Feuchte 70 °C

- 5 Aus den Beispielen geht hervor, dass die erfindungsgemäße Mischung aus den Komponenten PHEPAL und MPP bzw. Melem und Zinkborat bzw. Böhmit ein verbessertes Brandverhalten (V-0 bei 20 % Zugabe erreicht), gute Verarbeitbarkeit (glatte Polymerstränge), keinen Polymerabbau (hohe Schlag- und Kerbschlagzähigkeiten) und keine Ausblühungen bei feucht-warm Lagerung zeigt
- 10 im Gegensatz zur alleinigen Verwendung von PHEPAL. Mit PHEPAL allein wird erst mit 30 % Zugabe UL 94 V-0 erreicht (V-2).

Die Einarbeitung der Flammschutzmittel PHEPAL und MPP in PA 6.6 führt zwar zu UL 94 V-0, aber auch zu Ausblühungen und rauen Polymersträngen,

- 15 Grau-Verfärbung der Formmassen, Ausblühungen und hohen Schmelzindizes

(B-1). Durch die Zugabe von Zinkborat kann die Grauverfärbung verhindert werden und die Ausblühungen gehen deutlich zurück.

5 Tabelle 2: PBT GF 25 Versuchsergebnisse. V-3 und V-4 sind
 Vergleichsbeispiele, B-8 bis B-11 erfindungsgemäße
 Flammschutz-Stabilisator-Mischung

| | V-3 | V-4 | B-8 | B-7 | B-8 | B-9 |
|--|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| PBT | 54,55 | 44,5 | 54,55 | 54,55 | 54,55 | 54,55 |
| Glasfasern 952 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| A: PHEPAL | 20 | 30 | 15 | 15 | 12 | 12 |
| B: MC | | | | 5 | 3 | 6 |
| B: MPP | | | 5 | | | |
| B: Melem | | | | | 3 | |
| C: Böhmit | | | | | 2 | |
| C: Zinkstannat | | | | | | 2 |
| E: Licowax E | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| D: P-EPQ | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| UL 94 0,8 mm | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| Farbe | weiß | gelb | weiß | weiß | weiß | weiß |
| Löseviskosität SV* | 1115 | 910 | 1377 | 1345 | 1376 | 1358 |
| Bruchdehnung [%] | 1,8 | 1,3 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Schlagzähigkeit [kJ/m ²] | 36 | 32 | 47 | 45 | 46 | 48 |
| Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²] | 5,3 | 4,2 | 6,4 | 7,8 | 7,3 | 7,5 |

* in Dichloressigsäure, reines PBT (uncompoundiert) hat 1450

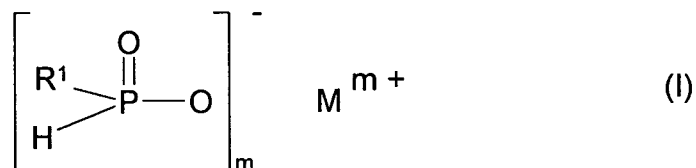
10

Die Einarbeitung von PHEPAL allein (Beispiele V-3, V-4) führt zu einem deutlichen Polymerabbau, erkenntlich an den niedrigen Löseviskositäten. Auch die mechanischen Werte sind im Vergleich zu nicht flammgeschütztem PBT niedrig. Durch die Kombination von PHEPAL mit den Stickstoffsynergisten und weiteren
 15 Additiven wird der Polymerabbau nahezu vollständig unterdrückt, es wird die Brandklasse V-0 erreicht und die mechanischen Werte werden verbessert.

Patentansprüche

1. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 50 bis 95 Gew.-% eines

5 Monoarylphosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel (I)



worin

R¹ eine unsubstituierte oder substituierte C₆-C₁₅-Arylgruppe oder eine
10 C₇-C₁₆-Alkylarylgruppe oder eine C₇-C₁₆-Arylalkylgruppe;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

bedeuten, als Komponente B 5 bis 50 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten und/oder eines Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittels; als Komponente C 0 bis

15 10 Gew.-% Magnesiumoxid, Calciumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Magnesiumhydroxid, Hydrotalcit, Hydrocalumit, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, Zinkhydroxystannat und/oder Zinkstannat; als Komponente D 0 bis 3 Gew.-% einer Mischung aus einem Phosponit oder einem Phosponit/Phosphit-Gemisch
20 und als Komponente E 0 bis 3 Gew.-% eines Esters oder Salzes von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen, wobei die Summe der Komponenten A bis E immer 100 Gew.-% beträgt.

2. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1, dadurch
25 gekennzeichnet, dass es sich bei R¹ um Phenyl oder Naphtyl oder ein mono-, di- oder tri-methylsubstituiertes Phenyl wie 2,4,6-Trimethylphenyl handelt.

3. Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A in 50 bis 79,9 Gew.-%,
30 Komponente B in 20 bis 50 Gew.-%, Komponente C in 0,1 bis 10 Gew.-%,

Komponente D in 0 bis 3 Gew.-% und Komponente E in 0 bis 3 Gew.-% enthalten ist.

4. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A in 50 bis 72,9 Gew.-%, Komponente B in 25 bis 50 Gew.-%, Komponente C in 2 bis 10 Gew.-%, Komponente D in 0,1 bis 2 Gew.-% und Komponente E in 0 bis 1 Gew.-% enthalten ist.

5. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins, wie Melem, Melam, Melon und/oder höherkondensierte Verbindungen davon, handelt.

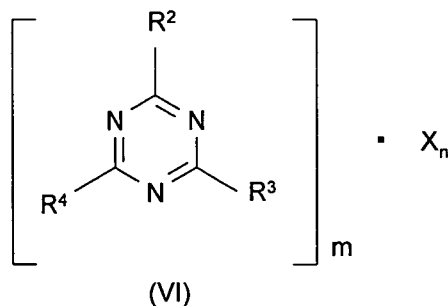
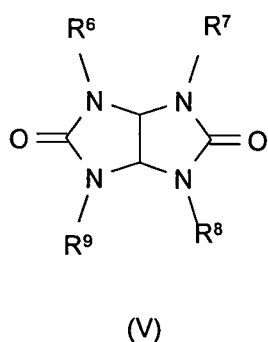
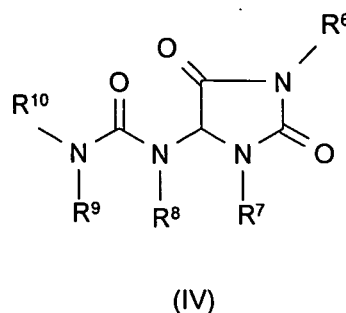
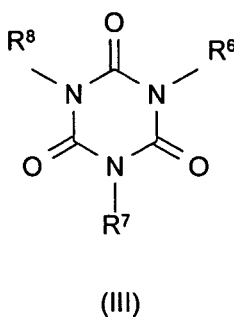
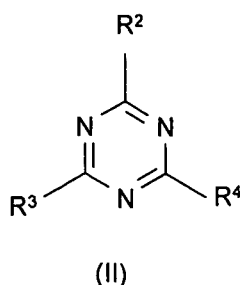
6. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Polyphosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemische davon handelt.

7. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Umsetzungsprodukten um Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder gemischte Polysalze dieses Typs handelt.

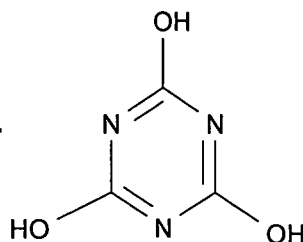
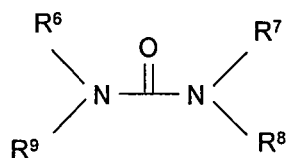
8. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es bei den Phosphor/Stickstoff Flamschutzmitteln um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000, handelt.

9. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den

stickstoffhaltigen Synergisten um solche der Formeln (II) bis (VII) oder Gemische davon handelt.



5



worin

R^2 bis R^4 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-OR^5$ und $-N(R^5)R^6$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

10

R^5 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,

15

R^6 bis R^{10} die gleichen Gruppen wie R^5 sowie $-OR^5$,

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

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

- 5 10. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)iso-cyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin handelt.

10

11. Flamschutzmittel-Stabilisatorkombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphiten und Phosphoniten um Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Triocta-
15 decylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit,
20 Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit und/oder Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methyl-phenyl)-ethylphosphit handelt.

25

12. Flamschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente E um Umsetzungsprodukte von langkettigen Fettsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen mit mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und/oder
30 Pentaerythrit und/oder um Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- und/oder Zinksalze von langkettigen Fettsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen handelt.

13. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact),
- 5 Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.
- 10 14. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse nach Anspruch 12 oder 13, enthaltend
- 50 - 98 Gew.-% Kunststoff-Formmasse,
- 2 - 50 Gew.-% Flammschutz-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
- 15 0 - 50 Gew.-% Additive.
15. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren
- 20 um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt.
- 25 16. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 15, enthaltend
- 50 - 98 Gew.-% Polymer,
- 2 - 50 Gew.-% der Flammschutz-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder eine flammfest
- 30 ausgerüstete Kunststoff-Formmasse nach Anspruch 13 oder 14,
- 0 - 50 Gew.-% Additive.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/16 C08K5/49 C08K5/5313
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)
C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | EP 1 602 685 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 7 December 2005 (2005-12-07) claims 6,12,30 ----- | 1-16 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

16 March 2012

Date of mailing of the international search report

23/03/2012

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

Siemens, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000652

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| EP 1602685 | A1 | 07-12-2005 | AT 497518 T 15-02-2011 |
| | | | DE 102004026799 A1 29-12-2005 |
| | | | EP 1602685 A1 07-12-2005 |
| | | | ES 2356918 T3 14-04-2011 |
| | | | JP 2005344113 A 15-12-2005 |
| | | | US 2005272839 A1 08-12-2005 |
| ----- | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08K5/16 C08K5/49 C08K5/5313
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | EP 1 602 685 A1 (CLARIANT GMBH [DE] CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 7. Dezember 2005 (2005-12-07) Ansprüche 6,12,30 ----- | 1-16 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. März 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/03/2012

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

Siemens, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000652

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1602685 | A1 | 07-12-2005 | AT 497518 T | 15-02-2011 |
| | | | DE 102004026799 A1 | 29-12-2005 |
| | | | EP 1602685 A1 | 07-12-2005 |
| | | | ES 2356918 T3 | 14-04-2011 |
| | | | JP 2005344113 A | 15-12-2005 |
| | | | US 2005272839 A1 | 08-12-2005 |
| ----- | | | | |