

WO 2013/083251 A1

**(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



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/083251 AI

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

(51) Internationale Patentklassifikation:

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/004909

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2012 (28.11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 201 1 120 191.6
5. Dezember 2011 (05.12.2011) DE

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

(72) Erfinder: BAUER, Harald; Rauschgraben 36, 50170 Kerpen (DE). HÖROLD, Sebastian; Schmutterstrasse 8c, 86420 Diedorf (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, FT, 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

(54) Title: MIXTURES OF ALUMINIUM PHOSPHITE WITH SPARINGLY SOLUBLE ALUMINIUM SALTS AND FOREIGN IONS, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung : MISCHUNGEN VON ALUMINIUMPHOSPHIT MIT SCHWERLÖSLICHEN ALUMINIUMSALZEN UND FREMDIONEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG



(I)

(57) Abstract: Mixtures of aluminium phosphite with sparingly soluble aluminium salts and foreign ions, process for the production thereof and the use thereof. The invention relates to mixtures of aluminium phosphite with sparingly soluble aluminium salts and nitrogen-free foreign ions, containing from 80 to 99.898% by weight of aluminium phosphite of the formula (I): $\text{Al}_2(\text{HPo}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (I) where x is from 0 to 4, from 0.1 to 10% by weight of sparingly soluble aluminium salts and from 0.002 to 10% by weight of nitrogen-free foreign ions; a process for the production thereof and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung. Die Erfindung betrifft Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, enthaltend 80 bis 99,898 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I): $\text{Al}_2(\text{HPo}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (I) worin x 0 bis 4 bedeutet, 0,1 bis 10 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und 0,002 bis 10 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen; ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Aluminiumphosphit mit

- 5 schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Nach dem Stand der Technik sind reine Aluminiumphosphite bekannt. Diese sind mikroporöse Verbindungen ähnlich Zeolithen, in denen Aluminium-Ionen und

- 10 Phosphit-Ionen ein dreidimensionales Netzwerk von mehrgliedrigen Ringen bilden. Sie können Kristallwasser enthalten oder unter Verlust der Kristallstruktur Kristallwasser abgeben und damit Anhydrate bilden. Üblicherweise werden sie durch hydrothermale Kristallisation hergestellt, d. h. oberhalb des Siedepunktes von Wasser unter dessen Eigendruck.

15

Als Rohstoffe dienen dabei Aluminiumquellen wie z. B. leichtlösliche Aluminiumsalze, als Phosphorquellen werden Alkaliphosphit oder phosphorige Säure eingesetzt.

- 20 Zur Erleichterung der Kristallisation (Yang, Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong (2006), 22(Suppl.), 79-81) werden Polystickstoffverbindungen als strukturdirezierende Agenzien - auch Template genannt - zugesetzt. Nachteilig ist, dass Template die Thermostabilität des Produktes herabsetzen können. Nachteilig ist auch, dass leichtlösliche Aluminiumsalze und Alkaliphosphite das Entfernen der 25 zwangsläufig anfallenden Alkalosalze erfordern.

Weiterhin sind Mischungen von Aluminiumphosphit und Aluminiumoxid bzw. Aluminiumhydroxid bekannt.

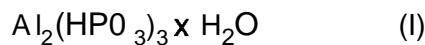
- 30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen zur Verfügung zu stellen, die frei von Templayen sind. Weiterhin bestand die Aufgabe,

ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das ohne die Template und ohne die Verwendung von leichtlöslichen Aluminium- bzw. Phosphitsalzen auskommt.

- Es wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen von
- 5 Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen als Synergisten zu Flammenschutzmitteln verwendbar sind. Diese Flammeschutzmittelsynergisten müssen selbst nicht flammeschutzaktiv sein, können aber die Wirksamkeit von Flammenschutzmitteln wesentlich steigern. Diese Flammeschutzmittelsynergisten werden zusammen mit den Flammenschutzmitteln
- 10 und weiteren Polymeradditiven durch Kneten und Extrusion mit dem flammzuschützenden Polymer vermischt. Das entstehende Polymergemisch ist dann flammgeschützt. Diese 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
- 15 überstehen können, um ihre Wirkung beizubehalten. Überraschend wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen deutlich thermostabiler als reine Aluminiumphosphite sind.
- 20 Weiterhin sind nach dem Stand der Technik Aluminiumphosphithydrate bekannt. Nachteilig ist die bei Erhitzung eintretende Wasserabspaltung. Letztere schadet bei der Verarbeitung des Synergisten zum flammgeschützten Polymer. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und Fremdionen gelöst,
- 25 da diese weitgehend kristallwasserfrei sind.

Die Erfindung betrifft daher Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, enthaltend 80 bis 99,898 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I)

30



worin x 0 bis 4 bedeutet,

0,1 bis 10 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,002 bis 10 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

Bevorzugt sind Mischungen, enthaltend

- 5 88 bis 99,79 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I),
worin x 0 bis 4 bedeutet,
0,2 bis 5 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,01 bis 7 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

- 10 Besonders bevorzugt sind Mischungen, enthaltend
94 bis 99,4 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I),
worin x 0 bis 0,1 bedeutet,
0,3 bis 3 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,3 bis 3 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

- 15 Bevorzugt handelt es sich bei den schwerlöslichen Aluminiumsalzen um
Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydroxychlorid,
Polyaluminiumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite
 $(Mg_6Al_2(OH)_6CO_3 \cdot nH_2O)$, Dihydroxyaluminiumnatriumcarbonat $(NaAl(OH)_2CO_3)$,
- 20 Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide,
basisches Aluminiumsulfat und/oder Alunit.

- 25 Bevorzugt handelt es sich bei den Fremdionen um Chloride, komplexe Chloride,
Bromide; um Hydroxide, Peroxide, Peroxidhydrate, Sulfite, Sulfate, Sulfathydrate,
saure Sulfate, Hydrogensulfate, Peroxosulfate, Peroxodisulfate; um Nitrate; um
Carbonate, Percarbonate, Stannate; um Borate, Perborate, Perborathydrate; um
Formiate, Acetate, Propionate, Lactate und/oder Ascorbate und/oder um Kationen
der Elemente Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Sn, Cu, Zn, La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe,
Co und/oder Ni.

- 30 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen von
Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien
Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch

gekennzeichnet, dass man im Verhältnis 2,5 bis 3,5 mol einer nichtsalzartigen Phosphorquelle mit 2 mol schwerlöslichem Aluminiumsalz in Gegenwart einer Hilfssäure bei 50 bis 180 °C in einem Lösungsmittel und einer Feststoffkonzentration von 2 bis 60 % kristallisiert.

5

Bevorzugt handelt es sich bei den schwerlöslichen Aluminiumsalzen um Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydroxychlorid, Polyaluminiumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times nH_2O$), Dihydroxyaluminumnatriumcarbonat ($NaAl(OH)_2CO_3$),

10 Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide, basisches Aluminiumsulfat und/oder Alunit und bei der nichtsalzartigen Phosphorquelle um phosphorige Säure, Phosphortrioxid, Phosphortrichlorid und/oder Hypophosphit.

15 Bevorzugt handelt es sich bei der Hilfssäure um Salzsäure, hypochlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure, Bromwasserstoff, Flusssäure, Jodwasserstoff, Periodsäure, Perchlorsäure, Schwefelsäure, Hydrogensulfat, schweflige Säure, Hydrogensulfite, Peroxoschwefelsäure, Peroxodischwefelsäure; Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Peroxophosphorsäure,

20 hypophosphorige Säure, Kohlensäure, Kieselsäure, Hexafluorokieselsäure, Borsäure und/oder Carbonsäuren.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, in Elektronikanwendungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien

Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Flammschutzmittel, insbesondere Flammschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives

- 5 Flammschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung sowie als Synergist und als Synergist in Flammschutzmittel-Mischungen .

10

Die Erfindung betrifft auch flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der

15 Ansprüche 1 bis 5, 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.

- 20 Die Erfindung betrifft ebenfalls flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% einer Flammschutzmittel-Mischung, welche 0,1 bis 50 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der
- 25 Ansprüche 1 bis 5 und 50 bis 99,9 Gew.-% Flammschutzmittel enthält, 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.

30

Bevorzugt handelt es sich bei dem Flammschutzmittel in der vorgenannten Verwendung um Dialkylphosphinsäuren und/oder deren Salze und/oder um Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des

Melamins mit Phosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemischen davon; 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; um Benzoguanamin,

- 5 Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin; um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat und/oder
10 Zinkstannat.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Flammschutzmittel in der vorgenannten Verwendung um Melam, Meiern, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder

- 15 Melempolyphosphat und/oder gemischte Polysalze davon und/oder um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Flammschutzmittel in der vorgenannten

- 20 Verwendung auch um Aluminiumhypophosphit, Zinkhypophosphit, Calciumhypophosphit, Natriumphosphit, Monophenylphosphinsäure und deren Salze, Mischungen von Dialkylphosphinsäuren und deren Salze und Monoalkylphosphinsäuren und deren Salze, 2-Carboxyethyl-alkylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure und deren Salze,
25 2-Carboxyethyl-arylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-phenylphosphinsäure und deren Salze, Oxa-10-phosphaphenanthrene (DOPO) und dessen Salze und Addukte an para-Benzochinon bzw. Itaconsäure und deren Salze.

- 30 Bevorzugt bedeutet x auch 0,01 bis 0,1.

Erfindungsgemäße Mischungen von Aluminiumphosphit und schwerlöslichen Aluminiumsalzen entstehen bei der Kristallisation als Zwangskristallisat. Bevorzugt

bilden die schwerlöslichen Aluminiumsalze den Kern der kristallisierten Körner im Sinne von Kern-Schale-Kristallisaten. Aluminiumphosphit bildet die Schale.

Bevorzugt enthält das Aluminiumphosphit Fremdionen. Die Fremdionen sind chemisch in das Aluminiumphosphit gebunden und über Reinigungsverfahren

- 5 nicht entfernbare. Sie unterscheiden sich damit auch von reinen physikalischen Mischungen, in denen die vorgenannten Komponenten nebeneinander vorliegen und ggf. getrennt werden können. Dies ist bei den erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nicht der Fall.

10

Bevorzugte Fremdionen sind Na, K, Ca, Mg.

Bevorzugte Fremdionen sind auch Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der siebten Hauptgruppe, wie Chloride, komplexe Chloride, Bromide, Chlorate und

- 15 Perchlorate.

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

20

Bevorzugte Fremdionen sind Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der fünften Hauptgruppe, wie Hydrogenphosphite, Phosphite, Hypophosphit, Phosphat, Hydrogenphosphate und Dihydrogenphosphate.

- 25 Bevorzugte Fremdionen sind Anionen bzw. Oxoanionen der Elemente der vierten Hauptgruppe, wie Carbonate, Percarbonate und Stannate.

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

30

Bevorzugte Fremdionen, wie Anionen von Carbonsäuren sind Formiate, Acetate, Propionate, Lactate, Ascorbate und Tartrate.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen eine Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm und eine Schüttdichte von 80 bis 800 g/l, besonders bevorzugt von 200 bis 700 g/l auf.

5

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen L-Farbwerte von 85 bis 99,9, besonders bevorzugt von 90 bis 98 auf.

10 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen a-Farbwerte von -4 bis +9, besonders bevorzugt -2 bis +6, auf.

15 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen b-Farbwerte von -2 bis +6, besonders bevorzugt -1 bis +3, auf.

20 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).

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Aluminiumquelle, bevorzugt sind dies schwerlösliche Aluminiumsalze, wie oben beschrieben, und eine nichtsalzartige Phosphorquelle in Gegenwart einer Hilfssäure kristallisiert.

25 Fakultativ kann die Hilfssäure mit Stickstofffreier Base neutralisiert werden.

Bevorzugte nichtsalzartige Phosphorquellen sind Phosphorige Säure oder Vorstufen, die unter den Bedingungen des Verfahrens Phosphitionen bilden können, z. B. Phosphortrioxid (**P₂O₆**), das unter Hydrolyse phosphorige Säure 30 bilden kann, Phosphortrichlorid oder Hypophosphit, das durch Oxidation in Phosphit umgewandelt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet die Verwendung von Templanen, die das Abwasser belasten oder aufwendig entfernt werden müssen oder beim Verbleib im Produkt die thermische Stabilität verschlechtern können.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet auch die Verwendung von leichtlöslichen Aluminiumsalzen bzw. Phosphitsalzen, es werden stattdessen schwerlösliche Aluminiumsalze und nicht salzartige Phosphorquellen eingesetzt. Nachteilig ist hierbei eigentlich die unzureichende Umsetzung, da das schwerlösliche Aluminiumphosphit auf dem Rohstoff schalenförmig aufkristallisiert
- 10 und so den Reaktionsfortschritt verhindert.

Überraschenderweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren dagegen den vollständigen Umsatz aller Edukte durch vollständiges oder partielles Auflösen der unlöslichen Aluminiumquelle. Das gelöste Aluminium kann mit der Phosphorquelle auskristallisieren. Partielles Auflösen erfolgt mit katalytischen bzw. unterstöchiometrischen Mengen von Hilfssäure. Dadurch werden weniger Rohstoffe (Säure) verbraucht und weniger Abfallstoffe (Salze) freigesetzt, als wenn die phosphorige Säure im Überschuss eingesetzt würde, um den gleichen Effekt zu erzielen.

20 Bevorzugte Hilfssäuren sind Säuren und Oxosäuren der Elemente der 7. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente, der 6. Hauptgruppe, der 5. Hauptgruppe, der 4. Hauptgruppe oder Carbonsäuren.

25 Besonders geeignet sind Salzsäure, Flusssäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, salpetrige Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure und Weinsäure.

30 Bevorzugt wird die Hilfssäure selbst dann mit unterstöchiometrischen Mengen Base neutralisiert.

Bevorzugte Basen hierfür sind Alkali- und Erdalkalihydroxide wie z. B. Natronlauge und Kalilauge unterschiedlicher Konzentrationen, Kalkmilch, gelöschter Kalk und/oder Barytwasser.

- 5 Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind Temperaturen von 0 bis 300 °C, besonders bevorzugt von 50 bis 170 °C und Reaktionszeiten von 10^{-7} bis 10^2 h. Der Druck kann sich zwischen 1 bis 200 MPa (=0,00001 bis 200 bar), bevorzugt zwischen 10 Pa bis 10 MPa bewegen.
- 10 Bevorzugt ist ein Energieeintrag von 0,083 bis 10 kW/m³, besonders bevorzugt 0,33 - 1,65 kW/m³.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und protische organische Lösungsmittel, insbesondere Ethanol, Methanol und Propanol.

- 15 Eine bevorzugte Reaktionsführung ist, die Aluminiumquelle, Phosphorquelle und die Hilfssäure vorzulegen und nach der Kristallisation die stickstofffreie Base nachzudosieren.
- 20 Eine bevorzugte Reaktionsführung ist die Aluminiumquelle und die Phosphorquelle vorzulegen und die Hilfssäure bei der Kristallisation zuzudosieren.

- 25 Eine bevorzugte Reaktionsführung ist die Aluminiumquelle und Phosphorquelle vorzulegen, Hilfssäure bei der Kristallisation zuzudosieren und stickstofffreie Base nach der Kristallisation nachzudosieren.

- 30 Bevorzugter pH-Wert bei der Kristallisation ist 0 bis 7, besonders bevorzugt 0,5 bis 6 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 5. Der verwendete pH-Wert bei der Kristallisation kann sich auf die thermische Stabilität der erfindungsgemäßigen Aluminiumphosphit-Mischungen auswirken.

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

- 5 Bevorzugte Feststoffkonzentration ist 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Bevorzugtes Verhältnis von Hilfssäure zu Phosphorquelle ist 0,1 bis 50 mol-% per mol Phosphor, besonders bevorzugt 1 bis 20 mol-%, ganz besonders bevorzugt 2

- 10 bis 10 mol-%.

Bevorzugtes Verhältnis von Stickstofffreier Base zu Phosphorquelle ist 0,1 bis 70 mol-% per mol Phosphor, besonders bevorzugt 1 bis 40 mol-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 30 mol-%.

15

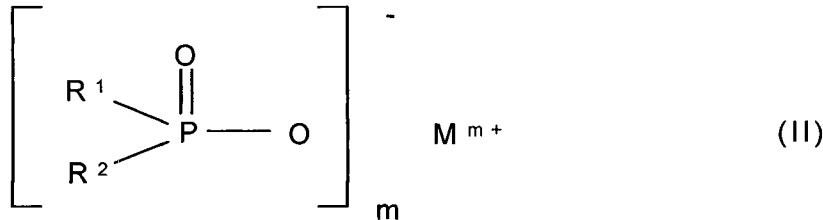
Bevorzugtes Verhältnis von Phosphorquelle zur Aluminiumquelle ist 3 mol / 1 mol bis 1 mol / 3 mol, besonders bevorzugt 2,5 mol / 2 mol bis 3,5 mol / 2 mol.

20 Bevorzugt ist die Verwendung der Mischungen von Aluminiumphosphit mit

schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen als

Flammschutzmittelsynergist.

Bevorzugte Dialkylphosphinsäuren oder deren Salze sind solche der Formel (II)



25

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt;

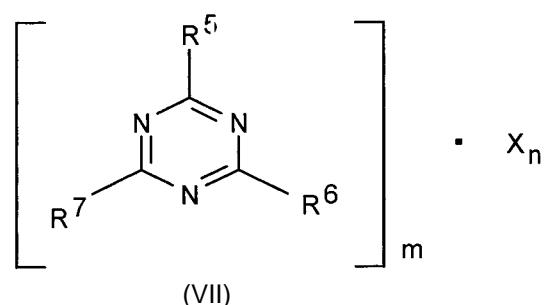
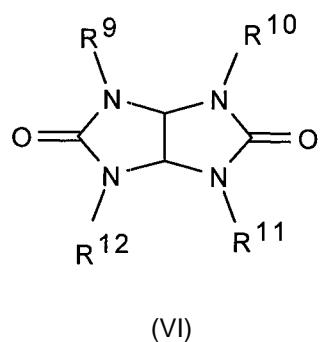
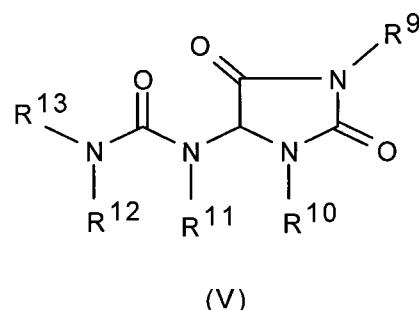
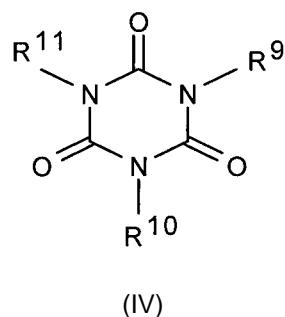
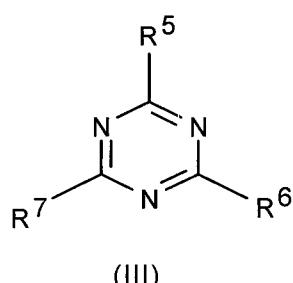
M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Zn, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K, H
und/oder eine protonierte Stickstoffbase ;
m 1 bis 4 bedeuten.

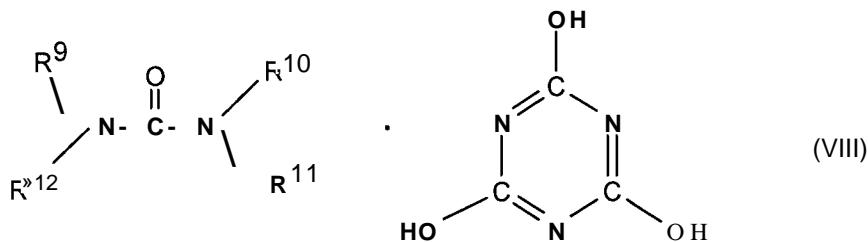
- 5 Bevorzugte Dialkylphosphinsäure-Salze sind Aluminiumtrisdiethylphosphinat, Aluminiumtrismethylethylphosphinat, Titanylbisdiethylphosphinat, Titanetrakisdiethylphosphinat, Titanylbismethylethylphosphinat, Titanetrakismethylethylphosphinat, Zinkbisdiethylphosphinat, Zinkbismethylethylphosphinat und Mischungen davon.

10

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

15





worin

- R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, Ci-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl,
5 möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer
C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, Ci-C₈-Alkoxy, -Acyl,
-Acyloxy, C₆-Ci₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie
N-alicyclisch oder N-aromatisch,
- R⁸ Wasserstoff, Ci-C₈-Alkyl, C₅-Ci₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl,
10 möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer
Ci-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, CrC₈-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.

Die verbleibende Feuchte der erfindungsgemäßen Mischungen von
20 Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien
Fremdionen beträgt 0,01 bis 9 %, bevorzugt 0,05 bis 0,5 %.

Bevorzugte Polymer-Additive für flammgeschützte Polymerformmassen und
flammgeschützte Polymer-Formkörper sind UV-Absorber, Lichtschutzmittel,
25 Gleitmittel, Farbmittel, Antistatika, Nukleierungsmittel, Verstärkungsmittel,
Füllstoffe und / oder Synergisten.

Die Erfindung betrifft auch Polymerformkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern,
enthaltend 1 bis 50 Gew.- % der erfindungsgemäßen Mischungen von

Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen

50 bis 99 Gew.-% polystyrolbasierendes Polymer oder Mischungen derselben

0 bis 60 Gew.-% Polymeradditive

5 0 bis 60 Gew.-% Füllstoff.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polymer-Formkörper als Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für

10 Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

Die Erfindung betrifft auch eine Intumeszenz-Flammschutz-Beschichtung enthaltend

15 1 bis 50 % der erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, sowie 50 bis 99 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, Bindemittel, Schaumbildner, Füllstoffe, Dialkylphosphinsäuresalze und/oder Polymeradditive.

20 Bevorzugt entstammen die Polymere aus der Gruppe der thermoplastischen Polymere wie Polyester, Polystyrol oder Polyamid und/oder der duroplastischen Polymere.

25 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polymere von Mono- und 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 30 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.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Copolymeren von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymeren, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und

- 5 Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1 - Copolymeren, Propylen-Isobutylens-Copolymeren, Ethylen-Buten-1 -Copolymeren, Ethylen-Hexen-Copolymeren, Ethylen-Methylpenten-Copolymeren, Ethylen-Hepten-Copolymeren, Ethylen-Octen-Copolymeren, Propylen-Butadien-Copolymeren, Isobutylens-Isopren-Copolymeren, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymeren, Ethylen-
10 Alkylmethacrylat-Copolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und deren Copolymeren mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymeren untereinander, z. B. Polypropylen/Ethylen-
15 Propylen-Copolymeren, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymeren und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

20

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

- 25 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 Copolymeren von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien,

- 30 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 z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

- 5 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 Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril
10 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 und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen, wie
15 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 wie XPS (Extrudierter Polystyrol-Hartschaum), z. B. Styrodur® (BASF). Bevorzugt
20 sind Polystyolschaumstoffe wie z. B. Austrotherm® XPS, Styrofoam® (Dow Chemical), Floormate®, Jackodur®, Lustron®, Roofmate®, Styropor®, Styrodur®, Styrofoam®, Sagex® und Telgopor®.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um halogenhaltige Polymere, wie
25 z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlorsulfonierte Polyethylen, Copolymeren von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid,
30 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-, beta-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile und Copolymeren der genannten Monomeren
- 5 untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymeren, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymeren, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymeren, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymeren oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymeren.
- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren 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 Copolymeren mit Olefinen.
- 15 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Homo- und Copolymeren von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglycole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymeren mit Bisglycidylethern.
- 20 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyacetale, wie Polyoxydimethylen, sowie solche Polyoxydimethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
- 25 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
- 30 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.

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
5 (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'-hexamethylenadipindiamid), Nylon® 6/6 , Fa. DuPont , Zytel® 101 , Fa. DuPont; Durethan® A30, Durethan®
10 AKV, Durethan® AM, Fa. Bayer; Ultramid® A3, Fa BASF), Polyamid 6/9 (Poly(hexamethylennonanediamid), Nylon® 6/9, Fa. DuPont), Polyamid 6/10 (Poly(hexamethylensebacamid), 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),
15 Polyamid 7 (Poly-7-aminoheptansäure, Nylon® 7, 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
20 (Polynonamethylenazelamid, Nylon® 9,9, Fa. DuPont), Polyamid 10 (Poly-10-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-11-aminoundecansäure, Nylon® 11, Fa. DuPont), Polyamid 12 (Polylauryllactam),
25 Nylon® 12 , Fa. DuPont, Grillamid ®L20, Fa. Ems Chemie), aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylen-diamin und Iso- und/oder Terephthalsäure (Polyhexamethylenisophthalamid, Polyhexamethylenterephthalamid) und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-
30 trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; Blockcopolymeren 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 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide;

5 sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und

10 Polybenzimidazole.

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,

15 Polybutylenterephthalat (Celanex® 2500, Celanex® 2002, Fa Celanese; Ultradur®, Fa. BASF), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

20 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polycarbonate und Polyestercarbonate.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

25 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-Formaldehydharze.

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

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.

5

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

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

15 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.

20 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),

25 PVC/MBS (Polyvinylchlorid/ Methacrylat-Butadien-Styrol), PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PBTP/ABS (Polybutylenterephthalat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PC/ASA (Polycarbonat/Acrolester-Styrol-Acrylnitril), PC/PBT (Polycarbonat/Polybutylen-terephthalat), PVC/CPE

(Polyvinylchlorid/chloriertes Polyethylen), PVC/Acrylate (Polyvinylchlorid/Acrylate,

30 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

5 (Polybutylenterephthalat / Polyethylenterephthalat / Polycarbonat).

Geeignete zur Herstellung von Polymerformmassen einsetzbare Compoundieraggregate sind Einwellenextruder bzw. Einschneckenextruder z. B. der Fa. Berstorff GmbH, Hannover und oder der Fa. Leistritz, Nürnberg sowie

10 Mehrzonenschnecken-Extruder mit Dreizonenschnecken und/oder Kurzkompressionsschnecken und Doppelschneckenextruder z. B. der Fa. Coperion Werner & Pfleiderer 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, Hannover, Leistritz Extrusionstechnik
15 GmbH, Nürnberg.

Wirksame Schneckenlängen (L) sind bei Einwellenextrudern bzw. Einschneckenextrudern 20 bis 40D und bei Mehrzonenschneckenextrudern z. B. 25D mit Einzugzone (L=10D), Übergangszone (L=6D), Ausstoßzone (L=9D);

20 bei Doppelschneckenextrudern 8 bis 48D.

Geeignete Compoundieraggregate sind 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 mit L=1 1D).

25 Einsetzbare Compoundieraggregate sind auch Compounder mit gegenläufiger Doppelschnecke z. B. Compex 37- bzw. -70-Typen der Fa. Krauss-Maffei Berstorff sowie Ring-Extruder z. B. der Fa. 3+Extruder GmbH, Laufen mit einem Ring von drei bis zwölf kleinen Schnecken, die um einem statischen Kern rotieren und/oder
30 Planetwalzenextruder z. B. der Fa. Entex, Bochum und/oder Entgasungs-Extruder und/oder Kaskadenextruder und/oder Maillefer-Schnecken.

Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten
Kunststoffformmassen und Kunststoff-Formkörpern

Die Flammschutzkomponenten wurden mit dem Polymergranulat und evtl.

- 5 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, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.
- 10 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.

An Prüfkörpern aus jeder Mischung wurden die Brandklasse UL 94 (Underwriter

- 15 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 vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec nach Beflammmungsende.
- 20 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 Kriterien wie bei V-0.

- 25 V-2: Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen, übrige Kriterien wie bei V-1 .

Nicht klassifizierbar (nkl): Erfüllt nicht die Brandklasse V-2.

- 30 Test der thermischen Stabilität und Phosphinbildung

Ein wichtiges Kriterium für die thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und

stickstofffreien Fremdionen 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

- 5 Stickstoff (30 l/g) erhitzt, indem die Temperatur stufenweise 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.

10

Bestimmung des Kristallwassergehaltes (Restfeuchte)

Eine Probe wird in einem auf 300 °C geheizten Muffelofen der Fa. Nabertherm 15 Minuten bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die Masse des Rückstandes

- 15 bezogen auf die Einwaage ergibt, in Prozent gerechnet und von 100 subtrahiert, den Gewichtsverlust.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert. Weitere Angaben (Einwaagen, Bedingungen, Ausbeuten und Analysen) finden sich in den Tabellen
20 1 und 2.

Beispiel 1

- 674 g Aluminiumhydroxid, 151 1 g 70 Gew.-%ige phosphorige Säure, 361 g 25 Gew.-%ige Schwefelsäure und 11.067 g vollentsalztes Wasser werden in einem 16 l-Hochdruckrührbehälter der Fa. Pfaudler vorgelegt, auf 150 °C erhitzt und 3 h gerührt. Die entstandene Suspension wird abgelassen und mittels beheizbarem Seitz-Druckfilter bei 80 °C filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewaschen, redispergiert und nochmals gewaschen, dann bei 220 °C getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von
30 Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH_3 -Bildung ab 360 °C) erhalten.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 werden Aluminiumhydroxid, 70 Gew.-%ige phosphorige Säure, 25 Gew.-%ige Schwefelsäure und 11.067 g vollentsalztes Wasser vorgelegt, auf 150 °C erhitzt und 23 h gerührt, dann 688 g 25 Gew.-%ige Natronlauge

- 5 zugegeben und 1 h gerührt. Wie in Beispiel 1 wird die Suspension abgelassen, filtriert, gewaschen und getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher thermischer Stabilität (PH₃-Bildung ab 380 °C) erhalten.

10

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 werden Aluminiumhydroxid, 70 Gew.-%ige phosphorige Säure und vollentsalztes Wasser vorgelegt, auf 120 °C erhitzt und 6 h gerührt. Während der Reaktionszeit wird der pH-Wert der Lösung durch Zudosierung von 1237 g

- 15 25 Gew.-%ige Schwefelsäure auf pH = 1 gehalten. Kurz vor Reaktionsende werden 1054 g 25 Gew.-%ige Natronlauge zugegeben. Wie in Beispiel 1 wird die Suspension abgelassen, filtriert, gewaschen und getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher
- 20 thermischer Stabilität (PH₃-Bildung ab 380 °C) erhalten.

Beispiel 4

Wie in Beispiel 1 werden Aluminiumhydroxid, 70 Gew.-%ige phosphorige Säure und vollentsalztes Wasser vorgelegt, auf 100 °C erhitzt und 24 h gerührt.

- 25 Während der Reaktionszeit wird der pH-Wert der Lösung durch Zudosierung von 361g 25 Gew.-%ige Schwefelsäure auf pH = 1,5 gehalten. Wie in Beispiel 1 wird die Suspension abgelassen, filtriert, gewaschen und getrocknet. In sehr hoher Ausbeute wird eine erfindungsgemäße Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen mit sehr hoher
- 30 thermischer Stabilität (PH₃-Bildung ab 380 °C) erhalten.

Beispiel 5 (Vergleich)

Ein nicht erfindungsgemäßes, käufliches Aluminiumphosphit zeigt im Vergleich eine geringere thermische Stabilität (PH₃-Bildung ab 320 °C).

5

Flammgeschützte Polymerformmassen und Polymerformkörper

Mit 50 Gew.-% Polyamid 66-Polymer, 30 Gew.-% Glasfasern, 3,6 Gew.-% erfindungsgemäß Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen

10 Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach Beispiel 3 und 16,4 Gew.-% Aluminiumdiethylphosphinat 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.

15

Mit 50 Gew.-% Polybutylenterephthalat-Polymer, 30 Gew.-% Glasfasern, 3,6 Gew.-% erfindungsgemäß Mischung von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach Beispiel 3 und 16,4 Gew.-% Aluminiumdiethylphosphinat Exolit® OP1240 (Fa. Clariant)

20 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.

25

30

Tabelle 1 Einwaagen und Reaktionsbedingungen

| Bei- spiel | Einwaagen | | | | | Bedingungen | |
|---------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| | Wasser [g] | phosph- horige Säure [g] | Aluminium- hydroxid [g] | Schwefel- säure 25 % [g] | Natron- lauge 25 % [g] | Tempe- ratur [°C] | Reak- tions- zeit [h] |
| 1 | 11067 | 1511 | 674 | 361 | - | 150 | 3 |
| 2 | 11067 | 1511 | 674 | 361 | 688 | 150 | 24 |
| 3 | 11067 | 1511 | 674 | 1237 | 1054 | 120 | 6 |
| 4 | 11067 | 1511 | 674 | 361 | - | 100 | 24 |
| 5 (Vgl.) | Aluminiumphosphit | | | | | | |

Aluminiumhydroxid: Hydrar[®] 710, Fa. Caldic

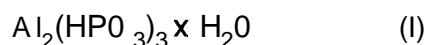
Tabelle 2 Analysenergebnisse, Zusammensetzungen der erfundungsgemäßien Produkte, Testergebnisse

| Bei-spiel | Analysen | | | | | Zus. der Aluminiumphosphit-Mischungen | | | Gewichts-verlust (Gew.-%, 300 °C) | PH ₃ -Bildung [°C] | Ausbeute [%] |
|-----------|------------------|-----------------|----------------|---------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------|---|----------------------------------|-----------------|
| | Aluminium [%] | Phosphor [%] | Natrium [%] | Sulfat [%] | Aluminium- phosphit [%] | Aluminium- hydroxid [%] | Natrium [%] | Sulfat [%] | | | |
| 1 | 18,3 | 30,6 | 0,007 | 0,993 | 96,7 | 1,4 | 0,007 | 0,093 | 1,27 | 360 | 95,3 |
| 2 | 18,7 | 30,3 | 0,340 | 0,087 | 95,8 | 3,0 | 0,340 | 0,087 | 0,60 | 380 | 97,8 |
| 3 | 17,2 | 29,5 | 5,000 | 0,190 | 93,2 | 0,1 | 5,000 | 0,190 | 0,82 | 380 | 95,1 |
| 4 | 18,4 | 29,2 | 0,003 | 3,000 | 92,3 | 4,0 | 0,003 | 3,000 | 0,60 | 360 | 94,7 |
| 5 (Vgl.) | | | | | 96,0 | 4,0 | | | | 320 | |

Patentansprüche

1. Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen, enthaltend

5 80 bis 99,898 Gew.-% Aluminiumphosphit der Formel (I)



worin x 0 bis 4 bedeutet,

10 0,1 bis 10 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,002 bis 10 Gew.-% stickstoffreie Fremdionen.

2. Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend 88 bis 99,79 Gew.-%
Aluminiumphosphit der Formel (I), worin x 0 bis 4 bedeutet,

15 0,2 bis 5 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,01 bis 7 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend 94 bis 99,4 Gew.-%
Aluminiumphosphit der Formel (I), worin x 0 bis 0,1 bedeutet,

20 0,3 bis 3 Gew.-% schwerlösliche Aluminiumsalze und
0,3 bis 3 Gew.-% stickstofffreie Fremdionen.

4. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich bei den schwerlöslichen Aluminiumsalzen um

25 Aluminiumhydroxid, Aluminiumhydroxychlorid,
Polyaluminiumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite
 $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{CO}_3)_x \text{H}_2\text{O}$, Dihydroxyaluminiumnatriumcarbonat $(\text{NaAl(OH)}_2\text{CO}_3)$,
Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide,
basisches Aluminiumsulfat und/oder Alunit handelt.

30

5. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich bei den Fremdionen um Chloride, komplexe
Chloride, Bromide; um Hydroxide, Peroxide, Peroxidhydrate, Sulfite, Sulfate,

Sulfathydrate, saure Sulfate, Hydrogensulfate, Peroxosulfate, Peroxodisulfate; um Nitrate; um Carbonate, Percarbonate, Stannate; um Borate, Perborate, Perborathydrate; um Formiate, Acetate, Propionate, Lactate und/oder Ascorbate; und/oder um Kationen der Elemente Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Pb, Sn, Cu, Zn, La,

5 Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co und/oder Ni handelt.

6. Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im
10 Verhältnis 2,5 bis 3,5 mol einer nichtsalzartige Phosphorquelle mit 2 mol schwerlöslichem Aluminiumsalz in Gegenwart einer Hilfssäure bei 50 bis 180 °C in einem Lösungsmittel und einer Feststoffkonzentration von 2 bis 60 % kristallisiert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den
15 schwerlöslichen Aluminiumsalzen um Aluminumhydroxid, Aluminumhydroxychlorid, Polyaluminumhydroxyverbindungen, Aluminiumcarbonate, Hydrotalcite ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \times nH_2O$), Dihydroxyaluminiumnatriumcarbonat ($NaAl(OH)_2CO_3$), Aluminiumoxide, Aluminiumoxid-Hydrat, gemischte Aluminiumoxidhydroxide, basisches
20 Aluminiumsulfat und/oder Alunit und es sich bei nichtsalzartigen Phosphorquelle um phosphorige Säure, Phosphortrioxid, Phosphortrichlorid und/oder Hypophosphit handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich
25 bei der Hilfssäure um Salzsäure, hypochlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure, Bromwasserstoff, Flusssäure, Jodwasserstoff, Periodsäure, Perchlorsäure, Schwefelsäure, Hydrogensulfat, schweflige Säure, Hydrogensulfite, Peroxoschwefelsäure, Peroxodischwefelsäure; Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Peroxophosphorsäure, hypophosphorige
30 Säure, Kohlensäuree, Kieselsäure, Hexafluorokieselsäure, Borsäure und/oder Carbonsäuren handelt.

9. Verwendung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen, ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, in Elektronikanwendungen.
- 10 10. Verwendung von Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Flammeschutzmittel, insbesondere Flammeschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, Flammeschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammeschutzmittel für Polymere, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformmassen, zur Herstellung von flammgeschützten Polymerformkörpern und/oder zum flammhemmend Ausrüsten von Polyester und Cellulose-Rein- und Mischgeweben durch Imprägnierung sowie als Synergist und als Synergist in Flammeschutzmittel-Mischungen .
- 20 11. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, 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.
- 30 12. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,1 bis 45 Gew.-% einer Flammeschutzmittel-Mischung, welche 0,1 bis 50 Gew.-% Mischungen von Aluminiumphosphit mit schwerlöslichen Aluminiumsalzen und

stickstofffreien Fremdionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und 50 bis 99,9 Gew.-% Flammschutzmittel enthält, 55 bis 99,9 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff bzw.

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

13. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach

- 10 Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flammschutzmittel 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 Polyphosphorsäure oder Gemischen 15 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, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, 20 Dihydrottaicit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Caicumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat und/oder Zinkstannat handelt.

14. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische

- 25 Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flammschutzmittel um Melam, Meiern, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder Melempolyphosphat und/oder gemischte Polysalze davon und/oder um 30 Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat handelt.

15. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Flamschutzmittel um Aluminumhypophosphit, Zinkhypophosphit,
- 5 Calciumhypophosphit, Natriumphosphit, Monophenylphosphinsäure und deren Salze, Mischungen von Dialkylphosphinsäuren und deren Salze und Monoalkylphosphinsäuren und deren Salze, 2-Carboxyethyl-alkylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethyl-arylphosphinsäure und deren Salze, 2-Carboxyethylphenyl-
- 10 phosphinsäure 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/EP2012/004909

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 | R. E. MORRIS, M. P. ATTFL ELD & A. K. CHEETHAM: "Synthesis and structures of two isostructural phosphites, Al ₂ (HP03)3 and Ga ₂ (HP03)3", ACTA CRYST. C, vol. c50, 1994, pages 473-476, XP009166285 , page 473 - page 474 ----- | 1-15 |
| A | EP 0 344 321 A1 (FERRO CORP [US]) 6 December 1989 (1989-12-06) page 8 - page 9, line 6 ----- | 1-15 |
| A | EP 0 896 023 A1 (CLARIANT GMBH [DE]) 10 February 1999 (1999-02-10) the whole document ----- | 1-15 |



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

"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

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

"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

"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)

"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

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

"&" document member of the same patent family

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

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

21 January 2013

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/EP2012/004909

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|---|--|--|
| EP 0344321 | AI 06-12-1989 | AU 2557988 A EP 0344321 AI US 5025051 A Wo 8903855 AI | | 23-05-1989 06-12-1989 18-06-1991 05-05-1989 |
| 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 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/004909

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 | R. E. MORRIS, M. P. ATTFL ELD & A. K. CHEETHAM: "Synthesis and structures of two isostructural phosphites, Al ₂ (HP03)3 and Ga ₂ (HP03)3", ACTA CRYST. C, Bd. c50, 1994, Seiten 473-476, XP009166285 , Seite 473 - Seite 474 ----- | 1-15 |
| A | EP 0 344 321 A1 (FERRO CORP [US]) 6. Dezember 1989 (1989-12-06) Seite 8 - Seite 9, Zeile 6 ----- | 1-15 |
| A | EP 0 896 023 A1 (CLARIANT GMBH [DE]) 10. Februar 1999 (1999-02-10) das ganze Dokument ----- | 1-15 |



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 Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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 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 Rechercheberichts

21. 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/EP2012/004909

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| EP 0344321 | AI 06-12-1989 | AU | 2557988 A | 23-05-1989 |
| | | EP | 0344321 AI | 06-12-1989 |
| | | US | 5025051 A | 18-06-1991 |
| | | Wo | 8903855 AI | 05-05-1989 |
| <hr/> | | | | |
| EP 0896023 | AI 10-02-1999 | AT | 241667 T | 15-06-2003 |
| | | AU | 735904 B2 | 19-07-2001 |
| | | AU | 7887198 A | 18-02-1999 |
| | | CA | 2244603 AI | 08-02-1999 |
| | | DE | 19734437 AI | 11-02-1999 |
| | | EP | 0896023 AI | 10-02-1999 |
| | | ES | 2201378 T3 | 16-03-2004 |
| | | JP | 3044209 B2 | 22-05-2000 |
| | | JP | 11124466 A | 11-05-1999 |
| | | NO | 983633 A | 09-02-1999 |
| | | TW | 446727 B | 21-07-2001 |
| | | US | 6207736 B1 | 27-03-2001 |
| | | ZA | 9807111 A | 07-02-2000 |
| <hr/> | | | | |