



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 035 417 A1** 2009.01.29

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 035 417.9**

(22) Anmeldetag: **28.07.2007**

(43) Offenlegungstag: **29.01.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08K 13/02** (2006.01)

**C08K 5/3492** (2006.01)

**C09K 21/02** (2006.01)

**C09K 21/10** (2006.01)

**C08J 3/20** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Chemische Fabrik Budenheim KG, 55257  
Budenheim, DE**

(74) Vertreter:

**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183  
Wiesbaden**

(72) Erfinder:

**Futterer, Thomas, Dr., 55218 Ingelheim, DE;  
Nägerl, Hans-Dieter, Dr., 67373 Dudenhofen, DE;  
Fibla, Vincens Mans, Badalona, ES; Mengel,  
Siegfried, 55257 Budenheim, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**EP 06 27 460 B1**

**JP 2003003017 A (Patent Abstracts of Japan und  
eng**

**lische Maschinenübersetzung); JP 09221567 A  
(Abstr**

**act 1997: 568839 CAPLUS auf STN);**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Halogenfreies Flammschutzmittel**

(57) Zusammenfassung: Halogenfreies Flammschutzmittel für die Einbettung in eine Polymermatrix, wobei das Flammschutzmittel wenigstens Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon und oligomeres oder polymeres 1,3,5-Triazinderivat oder Gemische von mehreren davon und wenigstens eine unter Phosphaten, Pyrophosphaten, Polyphosphaten, organischen und anorganischen Phosphonaten, organischen und anorganischen Phosphinaten, Stannaten, Molybdaten oder Boraten der Elemente der Hauptgruppen II, III, IV oder der Nebengruppenelemente Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo, vorkondensierten Melaminderivaten, Melaminsalzen und -addukten, Ethylendiaminphosphat, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat und Triallylisocyanurat ausgewählte Verbindung enthält.

## Beschreibung

### Gegenstand der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein halogenfreies Flammenschutzmittel zur Einbettung in eine Polymermatrix sowie das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel enthaltende Polymere, insbesondere thermoplastische Elastomere.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Thermoplastische Polymere, einschließlich thermoplastischer Elastomere, werden in zahlreichen Bereichen eingesetzt, beispielsweise im Elektrik- und Elektronikbereich, im Baubereich, in der Gebäudetechnik, beim KFZ-Bau und in öffentlichen Transportmitteln. Sie haben vorteilhafte mechanische Eigenschaften und besitzen gute Verarbeitbarkeit und chemische Beständigkeit. Eine Möglichkeit, derartige Polymere flammfest zu machen, ist der Zusatz halogenhaltiger Flammenschutzmittel mit Antimontrioxid. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von halogenfreien Substanzen, wie Metallhydroxiden, organischen oder anorganischen Phosphaten oder Phosphonaten, beispielsweise Ammoniumpolyphosphaten zusammen mit synergistisch wirkenden Substanzen, wie Kohlenstofflieferanten und Treibmitteln.

**[0003]** Insbesondere die halogenfreien Flammenschutzmittel gewinnen zunehmend an Bedeutung, da sie im Gegensatz zu Flammenschutzmitteln, die chlorierte oder bromierte organische Verbindungen enthalten, im Brandfall eine geringere Rauchgasentwicklung bewirken und in der Regel als umweltfreundlich eingestuft werden. Unter den brandhemmenden Substanzen werden vor allem Derivate der Phosphorsäure, der Pyrophosphorsäure und der Polyphosphorsäuren in halogenfreien Flammenschutzmitteln eingesetzt. Ammonium- und Melaminderivate der vorgenannten Substanzen sowie Piperazinphosphat und Ethylendiaminphosphat besitzen die Eigenschaft, sich bei hohen Temperaturen eingebettet in Formmassen zu voluminösen Schutzschichten aufzublähen und als Isolierschicht gegen eine Hitzequelle zu wirken. Diese Eigenschaft kann durch synergistisch wirkende Substanzen noch verstärkt werden. Das Aufblähen, die sogenannte Intumeszenz, verläuft im Gegensatz zur Wirkungsweise von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln ohne Entwicklung größerer Mengen an Rauchgasen.

**[0004]** Der Einsatz der oben genannten Flammenschutzmittel in Polyolefinen verleiht häufig keinen ausreichenden Schutz und es müssen zusätzlich synergistisch wirkende Substanzen, wie z. B. Kohlenstofflieferanten und Blähmittel, hinzugefügt werden. Um eine ausreichende Wirksamkeit derartiger Flammenschutzmittelzusammensetzungen zu gewährleisten, müssen dabei häufig dem Polymer 30 bis 60 Gew.-% an Flammenschutzmittel zugegeben werden, was zu einer Veränderung insbesondere der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Polymers führt.

**[0005]** Bisher gehören zu den besonders wirksamen Flammenschutzmitteln Mischungen aus Ammoniumpolyphosphat mit Aminen, wie z. B. Mischungen mit Melaminverbindungen und/oder Pentaerythrit. Weitere bekannte intumeszierende Mischungen basieren auf Ammoniumpolyphosphaten in Kombination mit THEIC (1,3,5-Tris-hydroxyethylisocyanursäure).

**[0006]** Der Nachteil dieser Mischungen besteht jedoch darin, daß sie auch nach dem Einbringen in ein Polymer eine sehr hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, so daß sie teilweise ausgewaschen werden und ihre Wirkung demzufolge nicht mehr entfalten können. Weiterhin haben sie eine niedrige Zersetzungstemperatur, die teilweise bereits beim Formen der Kunststoffgegenstände aus den zu schützenden Polymeren zu einer Zersetzung des Flammschutzzusatzes führt. Weiterhin müssen diese Mischungen trotz verbesserter Wirksamkeit in hohen Konzentrationen in einem Polymer eingesetzt werden, wodurch die Verarbeitbarkeit und Flexibilität des Polymers herabgesetzt wird.

### Aufgabe der Erfindung

**[0007]** Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein halogenfreies Flammenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, das gegenüber dem Stand der Technik verbesserte flammwidrige Wirkung besitzt, in geringeren Konzentrationen in einem Polymermaterial bei gleichzeitig guter flammwidriger Wirkung einsetzbar ist, eine geringe Wasserlöslichkeit aufweist und sich erst bei höheren Temperaturen als bekannte Flammenschutzmittel, vorzugsweise oberhalb der Verarbeitungstemperatur der Polymere, zersetzt. Weiterhin war es Aufgabe der Erfindung, ein Polymermaterial, insbesondere ein thermoplastisches und elastomeres Polymermaterial zu Verfügung zu stellen, welches gute Materialeigenschaften, gute Flammbeständigkeit und gleich-

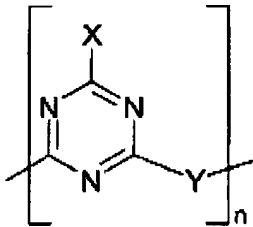
zeitig eine gute Wasserbeständigkeit aufweist.

### Beschreibung der Erfindung

**[0008]** Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Flammenschutzmittel gelöst, welches wenigstens folgende Komponenten A und B umfaßt:

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

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



wobei

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

Y eine zweiwertige, von Piperazin abgeleitete Gruppe ist und

n eine ganze Zahl größer als 1 ist,

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

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

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

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

**[0009]** Des weiteren wird die Aufgabe durch ein Polymer, insbesondere ein thermoplastisches Elastomer, gelöst, welches das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% enthält.

**[0010]** Komponente A umfaßt sowohl beschichtete(s) als auch unbeschichtete(s) Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon.

**[0011]** Dabei umfaßt der Begriff "beschichtete Ammoniumpolyphosphate" sowohl einfach beschichtetes Ammoniumpolyphosphat als auch beschichtetes und vernetztes Ammoniumpolyphosphat. Eine derartige Beschichtung bewirkt bei Zugabe des Flammenschutzmittels zu einem Polymer, daß im Gegensatz zu unbeschichtetem Ammoniumpolyphosphat eine erhöhte thermische Stabilität, eine geringere Wasserlöslichkeit sowie eine verbesserte Kompatibilität zu der Polymermatrix erreicht wird, in der das Flammenschutzmittel eingesetzt wird. Die beschichtete Form der Komponente A ist durch Beschichtung eines Pulvers oder Granulats von Ammoniumpolyphosphat oder einem Derivat davon erhältlich.

**[0012]** Die Komponente A wird dem Flammenschutzmittel als Pulver oder Granulat zugefügt und verursacht im Brandfall deutlich weniger Rauchgase als halogenhaltige Flammenschutzmittel.

**[0013]** Komponente B ist ein Oligomer oder Polymer eines 1,3,5-Triazinderivates oder ein Gemisch mehrerer davon und eine in Kombination mit Phosphaten ebenfalls flammwidrig wirkende Substanz. Komponente B wird durch hohe Hitzeeinwirkung oder Kontakt mit einer Flamme unter Erzeugung von nicht entflammenden Gasen, einschließlich Wasser, Kohlenstoffdioxid, Ammoniak und Stickstoff, unter Bildung eines kohlenstoffhaltigen Restes zersetzt. Die Komponente B wirkt als Kohlenstofflieferant in der erfindungsgemäßen intumeszierenden Mischung.

**[0014]** Das Gewichtsverhältnis der Komponenten A und B von 10:1 bis 1:1 bewirkt eine optimale flammwidrige Wirkung. Ein geringerer oder höherer Anteil der Komponente B würde die Wirksamkeit des Flammenschutzmittels herabsetzen. Bevorzugt beträgt in diesem Zusammenhang das Gewichtsverhältnis der Komponente A

zu der Komponente B von 6:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt von 5:1 bis 3:1. Weiterhin bevorzugt ist es, wenn die Komponenten A und B zusammen von 85 bis 99 Gew.-% und besonders bevorzugt von 90 bis 95 Gew.-% und die Komponenten C und D zusammen bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der Komponenten A, B, C und D ausmachen.

**[0015]** Komponente C enthält Stoffe, insbesondere Salze, die in dem erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel eine weitere Reduzierung der Rauchgasentwicklung bewirken. Dadurch wird die durch Rauchgas vermittelte Toxizität bei Bränden deutlich reduziert und gleichzeitig die Wirkung des Flammenschutzmittels verbessert. Diese Komponente bewirkt überdies eine höhere Effizienz des Flammenschutzmittels und verbesserte mechanische Eigenschaften des Polymers, in dem das Flammenschutzmittel eingesetzt wird.

**[0016]** Komponente D enthält vorkondensierte Melaminderivate und/oder Melaminsalze und -addukte, Ethylendiaminphosphat, Piperazinphosphat, Piperazinpolyphosphat, 1,3,5-Trihydroxyethylisocyanurat, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat, Triallylisocyanurat oder Gemische davon. Beispiele für vorkondensierte Melaminderivate sind Melem, Melon, Melam, Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphosphat.

**[0017]** Die Verbindungen der Komponente D wirken als Treibmittel. Die vorkondensierten Melaminderivate und/oder Melaminsalze und -addukte sind so stabil, daß während der Verarbeitung eines Kunststoffes, der das Flammenschutzmittel enthält, eine Kondensationsreaktion oder Zersetzungsreaktion nicht stattfindet und dadurch die Verarbeitbarkeit des Kunststoffes erheblich verbessert wird. Gleichzeitig bleibt die flammwidrige Wirkung erhalten.

**[0018]** Die Verbindungen der Komponente D besitzen eine mit Ammoniumpolyphosphat vergleichbare oder höhere Zersetzungstemperatur und unterstützen daher die Wirksamkeit des Ammoniumpolyphosphats oder seiner Derivate. Beim Einsatz in einem Kunststoff bleiben dessen Stabilität, Verarbeitbarkeit und mechanische Belastbarkeit erhalten.

**[0019]** Die genannten Bestandteile des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels tragen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auch zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines Polymers bei, in welchem das Flammenschutzmittel eingesetzt wird.

**[0020]** Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels ist, daß es im Vergleich zu herkömmlichen Flammenschutzmitteln bei gleich guter oder besserer Wirkung in geringeren Mengen eingesetzt werden kann und dadurch auch die Kosten eines derart ausgerüsteten Kunststoffes reduziert und dessen mechanische Eigenschaften weniger stark beeinflußt bzw. beeinträchtigt werden. Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel erzielen auch in einer Konzentration von weniger als 30% in einem dünnschichtigen Kunststoff, z. B. HDPE (High-Density-Polyethylen), eine sehr gute FlammSchutzwirkung. Bei Einsatz des erfindungsgemäßen FlammSchutzmittels in Polypropylenen (PP) können bereits Konzentrationen von weniger als 25% oder sogar weniger als 20% des FlammSchutzmittels in dem Kunststoff für eine gute FlammSchutzwirkung ausreichen, ohne daß die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt wird.

**[0021]** Bevorzugt ist oder umfaßt die Komponente A beschichtete(s) Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon. Die Beschichtung der Komponente A bewirkt nicht nur eine starke Reduzierung der Wasserlöslichkeit, sondern auch eine erhöhte Temperaturstabilität des Ammoniumpolyphosphats, eine reduziertere Aktivität des Ammoniumpolyphosphats mit anderen Komponenten des FlammSchutzmittels sowie eine erhöhte Kompatibilität mit dem Polymer, in welchem das FlammSchutzmittel eingesetzt wird.

**[0022]** Gemäß einer Ausführungsform ist in dem erfindungsgemäßen FlammSchutzmittel die Komponente A unter beschichteten Ammoniumpolyphosphaten der Kristallformen I, II oder V oder Gemischen davon ausgewählt.

**[0023]** Besonders bevorzugt umfaßt Komponente A beschichtetes und/oder unbeschichtetes Ammoniumpolyphosphat der Kristallform II, welche im Vergleich zu den anderen Kristallformen nahezu unlöslich in Wasser ist. Es handelt sich dabei um eine pulverförmige Substanz, die bereits ohne Beschichtung eine gute flammwidrige Wirkung bei gleichzeitig geringer Wasserlöslichkeit aufweist. Der Vorteil der Verwendung von beschichtetem Ammoniumpolyphosphat der Kristallform II besteht darin, daß dieses eine höhere thermische Stabilität und höhere Kompatibilität mit Polymeren aufweist, so daß dadurch eine verbesserte Dispergierung des FlammSchutzmittels in dem Polymer, ein verbessertes Verarbeitungsprofil des Polymers und ein effizienterer Brandschutz erzielt wird.

**[0024]** Vorzugsweise wird/werden dabei das Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivate davon mit Melamin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen beschichtet. Es bildet sich eine ionische Bindung zwischen dem partikelförmigen Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivat davon und dem Beschichtungsmaterial, wobei an das Ammoniumpolyphosphat gebundener Ammoniak durch das Beschichtungsmaterial ersetzt wird. Diese Verbindung ist sehr stabil, so daß bei der Verarbeitung des Kunststoffes die Beschichtung weitgehend beständig ist.

**[0025]** Die Herstellung von mit Melamin beschichtetem Ammoniumpolyphosphat erfolgt bei Temperaturen von mehr als 250°C. Dabei wird die Reaktionszeit so bemessen, daß eventuell überschüssiges Melamin vollständig mit der Oberfläche des Ammoniumpolyphosphates abreagiert, dabei Ammoniak ersetzt und besser gebunden wird.

**[0026]** Weiterhin bevorzugt ist eine Beschichtung der Ammoniumpolyphosphatpartikel mit Melamin, Melaminharz, Melminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen und anschließende Vernetzung. Die Vernetzung der Melaminbeschichtung bewirkt eine weitere Reduzierung der Wasserlöslichkeit des Ammoniumpolyphosphats und wird in der Regel mit Formaldehyd durchgeführt. Das Verfahren ist dem Fachmann bekannt.

**[0027]** Bevorzugt beträgt der Anteil der Beschichtung der Ammoniumpolyphosphate und/oder der Derivate davon 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Ammoniumpolyphosphate und/oder der Derivate davon. Bei einem derartigen Verhältnis von Ammoniumpolyphosphat zu Beschichtung ist ein optimaler Schutz des Ammoniumpolyphosphats gewährleistet, der auch zu einer optimalen Verbindbarkeit des Ammoniumpolyphosphats mit einem Polymer, in welchem das Flammenschutzmittel eingesetzt werden soll, führt. Gleichzeitig ist bei diesem Verhältnis die Beschichtung nicht in einem solchen Überschuß vorhanden, daß ein Ablösen von freiem Beschichtungsmaterial, das weniger stark an Ammoniumpolyphosphat gebunden ist, auftritt.

**[0028]** Besonders bevorzugt beträgt die mittlere Teilchengröße D50 der beschichteten Partikel aus Ammoniumpolyphosphat oder einem Derivat davon von 5 µm bis 30 µm, insbesondere von 5 µm bis 20 µm, besonders bevorzugt zwischen 7 µm und 18 µm, einschließlich der Beschichtung. Größere Teilchen ließen sich nicht ausreichend homogen in einem Polymer dispergieren und würden dadurch dessen Eigenschaften unter Umständen negativ beeinflussen. Kleinere Teilchen sind ebenfalls weniger bevorzugt, da sie nur schlecht dosierbar sind.

**[0029]** Bei dem beschichteten Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivat davon beträgt die mittlere Teilchengröße D50 der Partikel aus Ammoniumpolyphosphat und/oder der Derivate davon als Kern der beschichteten Partikel vorzugsweise etwa 7 µm. Dadurch wird insbesondere auch erreicht, daß die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel im Vergleich zu bisher bekannten Flammenschutzmitteln hohe Zersetzungstemperaturen und damit eine sehr hohe Temperaturstabilität aufweisen.

**[0030]** Vorzugsweise wird als Komponente B ein oligomeres oder polymeres 1,3,5-Triazinderivat eingesetzt, bei dem n eine ganze Zahl von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 2 bis 30, und insbesondere bevorzugt von 3 bis 9 ist. Bei der Herstellung derartiger Oligomere oder Polymere entstehen üblicherweise Mischungen mit unterschiedlichen Kettenlängen. Auch solche bei der Polymerisation entstehenden Mischungen können eingesetzt werden, wobei mehr als 70%, vorzugsweise mehr als 80%, und besonders bevorzugt mehr als 90% der eingesetzten Oligomere und Polymere eine Kettenlänge von n = 2 bis 50, vorzugsweise von n = 2 bis 30 und besonders bevorzugt von n = 3 bis 9 aufweisen. Es können dabei sowohl Heteropolymere als auch Homopolymere eingesetzt werden.

**[0031]** Bevorzugte Monomere des 1,3,5-Triazinderivats gemäß Komponente B sind 2-Piperazinylen-4-morpholino-1,3,5-Triazin und 2-Piperazinylen-4-piperidino-1,3,5-Triazin. Es können auch gemischte Oligomere oder Polymere der oben genannten Substanzen eingesetzt werden. Der synergistische Effekt der genannten Polymere oder Oligomere mit beschichtetem Ammoniumpolyphosphat und/oder Derivaten davon bewirkt insbesondere eine Steigerung der Effizienz des Flammenschutzmittels.

**[0032]** Bevorzugte Verbindungen gemäß Komponente C, die die Wirksamkeit des Flammenschutzmittels weiter verbessern und insbesondere eine geringe Zugabemenge des Flammenschutzmittels ermöglichen, sind Metallsalze, insbesondere Monozinkphosphat  $Zn(H_2PO_4)_2$ , Zinkborat, Trizinkphosphat  $Zn_3(PO_4)_2$ , Zinkpyrophosphat  $Zn_2P_2O_7$ , Zinkpolyphosphat der allgemeinen Formel  $oZnOpP_2O_3qH_2O$ , wobei o und p von 1 bis 7 betragen und q von 0 bis 7 beträgt, Zinkhydroxystannat  $ZnSn(OH)_6$ , Zinkstannat  $ZnSnO_3$ , Borphosphat  $BPO_4$ , Monoaluminiumphosphat  $Al(H_2PO_4)_3$ , Trialuminiumphosphat  $AlPO_4$ , Aluminiummetaphosphat  $[Al(PO_3)_3]_n$ , Ammoniumocta-

molybdat (AOM) und Gemische davon. Insbesondere bei diesen Salzen hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die Wechselwirkung mit den Komponenten A und B eine hervorragende Wirkung des Flammschutzmittels erzielt wird, die auch bei einer geringen Zugabemenge in Polymeren zu einer Klassifizierung in der höchsten Brandschutzklasse führt.

**[0033]** Unter den vorkondensierten Melaminderivaten, Melaminsalzen und Melaminaddukten der Komponente D sind Melem, Melon, Melam bevorzugt. Weitere bevorzugte Verbindungen der Komponente D sind Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphosphat. Der Zusatz dieser Substanzen bewirkt eine weitere Verbesserung des Flammschutzmittels, wobei diese Substanzen auch in geringen Mengen als Treibmittel wirken.

**[0034]** Die Erfindung umfaßt auch ein Polymermaterial, insbesondere ein thermoplastisches Elastomer, welches das erfindungsgemäße Flammschutzmittel in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-% enthält. Derart flammgeschützte Polymere erfüllen auch bei geringen Schichtdicken von z. B. nur 0,8 mm höchste Brandschutzanforderungen selbst bei hoch entflammaren Kunststoffen wie PP oder HDPE und anderen leicht entzündlichen Copolymeren. Dabei werden durch das erfindungsgemäße Flammschutzmittel gegenüber bekannten mit Flammschutzmitteln ausgerüsteten Kunststoffen die Flexibilität und Verarbeitbarkeit der flammwidrig ausgerüsteten Kunststoffe verbessert.

**[0035]** Bevorzugte Polymermaterialien sind ausgewählt unter gefüllten und ungefüllten Polyolefinen, Vinyl-Polymeren, Olefin-Copolymeren, thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, vernetzten thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, Urethanen, Polyestern und Copolyestern, Styrol-Blockcopolymeren, Polyamiden und Copolyamiden. Insbesondere werden bei Verwendung des erfindungsgemäßen Flammschutzmittels mit thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, vernetzten thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis und Styrol-Blockcopolymeren die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, insbesondere die Abriebfestigkeit in günstiger Art und Weise beeinflußt. Daher können derartige flammwidrig ausgerüstete thermoplastische Elastomere insbesondere als Ersatz von PVC in Kabeln, Leitungssystemen, Röhren für elektrische Kabel und Rohrleitungen von Abwassersystemen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Polymermaterialien in Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel sind die Styrol-Blockcopolymeren SBS, SEES, SEPS, SEEPS und MBS.

**[0036]** Weiterhin bevorzugt enthält das Polymermaterial neben dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel weitere Füllstoffe, die unter Calciumcarbonat, Silicaten, wie Talk, Ton oder Glimmer, Kieselerde, Calcium- und Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasern und Glaskugeln sowie Holzmehl, Cellulosepulver und Rußen und Graphiten ausgewählt sind. Diese Füllstoffe können weitere gewünschte Eigenschaften der Kunststoffe bewirken. Insbesondere kann dadurch der Preis des Kunststoffs herabgesetzt werden, der Kunststoff gefärbt werden oder gewünschte mechanische Eigenschaften des Kunststoffs verbessert werden, z. B. durch eine Verstärkung mit Glasfasern.

#### Beispiele

**[0037]** Im folgenden werden einige Beispiele angeführt, die sowohl erfindungsgemäße als auch nicht erfindungsgemäße Polymere bzw. die darin eingesetzten Flammschutzmittel umfassen.

**[0038]** Für die Beispiele wurden Prüfkörper für verschiedene Untersuchungen in einem Grabender Kunststoffknetter hergestellt. Dazu wurde zunächst ein Polymer ohne Flammschutzmittelzusatz unter Bewegung aufgeschmolzen. Anschließend wurden die Komponenten A, B, C und gegebenenfalls D in einem Schritt als Mischung oder nacheinander der Schmelze zugegeben. Nach einer Homogenisierungsphase von 10 bis 15 Minuten wurde das Kunststoffmaterial entnommen und mit Hilfe einer beheizbaren Presse zu Platten mit Dicken von 0,8 mm und 1,6 mm gepreßt. Die gepreßten Platten wurden mit Hilfe einer Säge zu geeigneten Prüfkörpern zurechtgeschnitten und den nachfolgend beschriebenen Tests unterzogen.

**[0039]** Die Zusammensetzung der unterschiedlichen Prüfkörper bzw. Vergleichsprüfkörper ist in Tabelle 1 angegeben. Das verwendete Triazinderivat ist ein Polymeres von 2-Piperazinyl-4-morpholino-1,3,5-Triazin. Weiterhin wurde ein unbeschichtetes Ammoniumpolyphosphat (FR CROS 484), ein mit Melamin beschichtetes Ammoniumpolyphosphat (FR CROS C40) oder ein mit Melamin beschichtetes und vernetztes Ammoniumpolyphosphat (FR CROS 498) eingesetzt (Hersteller jeweils Chemische Fabrik Budenheim). Als Melaminpolyphosphat wurden Budit 3141 (Hersteller: Budenheim Iberica) oder Melapur 200 (Hersteller CIBA) eingesetzt. Das verwendete Aluminiumphosphat ist Fabutit (Hersteller: Chemische Fabrik Budenheim), das Melamincyanurat ist als Budit 315 von Budenheim Iberica erhältlich. Die Abkürzung HDPE bedeutet High-Density-Polyethy-

len, PP bezeichnet Polypropylen.

**[0040]** Das mit V1 gekennzeichnete Beispiel ist ein Vergleichsbeispiel mit einem nicht dem erfindungsgemäßen Flammschutzmittel entsprechenden Flammschutzmittel.

#### UL94 Vertikal Test

**[0041]** Zur Durchführung des UL94 Vertikal Test, im nachfolgenden mit UL94 V bezeichnet, wurde je ein Set aus fünf Prüfkörpern mit einer Dicke von 1,6 mm bzw. 0,8 mm an einem Ende in einer vertikalen Position eingespannt. An das freie Ende des Prüfkörpers wurde zweimal für 10 s eine Bunsenbrennerflamme gehalten. Danach wurde jeweils die Zeit bis zum Erlöschen der Flamme oder des Glühens des Prüfkörpers gemessen. Gleichzeitig wurde festgestellt, ob entflammte Tropfen des Prüfkörpers darunterliegende Baumwolle entzünden konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

**[0042]** "TBT" bezeichnet jeweils die Summe der Brenndauern von insgesamt 5 Prüfkörpern in Sekunden.

**[0043]** Die Untersuchungen wurden gemäß den Vorgaben der Underwriter Laboratories, Standard UL94V durchgeführt. "UL94" bezeichnet die Brandschutzeinstufung des Prüfkörpers, wobei V0 bedeutet, daß die Gesamtbrenndauer von 5 getesteten Prüfkörpern weniger als 50 Sekunden betrug und Baumwolle nicht durch herabtropfende glühende oder brennende Bestandteile des Prüfkörpers entzündet wurde. Die Einstufung V2 bedeutet, daß die Gesamtbrenndauer von 5 getesteten Prüfkörpern insgesamt weniger als 250 Sekunden betrug, ein Baumwolltuch jedoch durch herabtropfende Prüfkörperbestandteile entzündet wurde.

#### LOI Test

**[0044]** Die kleinste Sauerstoffkonzentration in einer  $N_2/O_2$ -Mischung, bei der eine Probe nach dem Anzünden gerade noch von allein weiter brennt, ist der LOI-Wert (Limiting Oxygen Index). Je höher der LOI-Wert, desto flammbeständiger ist die Probe. Dabei sind LOI-Werte über 30% sehr gut. Ein hoher LOI ist besonders wichtig bei der Einhaltung von Normen, die in der Kabelindustrie gefordert werden.

**[0045]** Die Untersuchung wurde gemäß DIN EN ISO 4589 Teil 2 durchgeführt. Die Prüfkörper hatten die Maße 1,25 mm × 3,0 × 6,5 mm.

**[0046]** Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt, wobei jeweils der LOI in Prozent angegeben ist.

#### Untersuchung der Zersetzungstemperatur des Flammschutzmittels

**[0047]** Als weiterer Test wurde das Flammschutzmittel selbst ohne Einarbeitung in ein Polymer erhitzt und dabei festgestellt, ab welcher Temperatur eine Zersetzung stattfindet. Üblicherweise wird die Zersetzungstemperatur als die Temperatur angegeben, bei der ein Gewichtsverlust von 2% eintritt.

**[0048]** Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie durchgeführt. Dafür wurde jeweils eine Menge von 10 mg eines Flammschutzmittels in einen Tiegel gefüllt und bei einer Temperatursteigerung von 10 Kelvin/min auf Temperaturen über 350°C erhitzt. Während des Erhitzens wurde die Gewichtsveränderung der Probe gemessen.

**[0049]** Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

**[0050]** Insgesamt wurden 17 verschiedene erfindungsgemäße Zusammensetzungen (Beispiele Nr. 1 bis 17) und eine herkömmliche Zusammensetzung (Beispiel Nr. V1) als Vergleich untersucht.

**[0051]** Insbesondere bei Prüfkörpern mit Schichtdicken von 0,8 mm wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel bzw. erfindungsgemäße Flammschutzmittel enthaltende Polymere eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu ähnlichen bisher verwendeten Flammschutzmitteln erzielen. Erfindungsgemäße Polymere erreichen fast alle die höchste Brandklasse im UL94-Test von V0 bei einer Schichtdicke von 0,8 mm, während dies bei dem Vergleichsbeispiel nicht der Fall ist.

**[0052]** Selbst bei einem Anteil von lediglich 20% des Flammschutzmittels in dem Kunststoff, wie das bei den Beispielen 3 und 4 der Fall ist, wird bei dem UL94 Test immerhin noch eine Einstufung von V2 erreicht.

**[0053]** Insbesondere das Erreichen der höchsten Brandschutzklasse bei sehr geringen Schichtdicken und einem Anteil des Flammschutzmittels von weniger als 30% oder weniger als 25% und einer guten Brandschutzklassifizierung selbst bei weniger als 20% in einem Kunststoff, eröffnet die Möglichkeit, mit den hier beschriebenen Flammschutzmittelkombinationen auch Kunststoffe, insbesondere thermoplastische Polyolefine und Elastomere mit sehr geringen Schichtdicken flammfest auszurüsten und dadurch neue Anwendungsmöglichkeiten von halogenfreien intumeszierenden Flammschutzmitteln zu eröffnen. Dazu gehören Verkleidungen von Kabeln, Kabelkanäle, Folien, elektronische Bauteile, Gehäuse von elektrischen und elektronischen Geräten, etc. Bei der Herstellung solcher Materialien ist es weiterhin vorteilhaft, daß die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel eine ausgezeichnete Verfahrenswirkung bei den verwendeten Thermoplasten erzielen und dadurch die mechanischen Eigenschaften der so ausgerüsteten Polymere aufgrund der geringen Dosierung und der besonderen Zusammenwirkung der Komponenten A und B mit den Komponenten C und/oder D erhalten bleiben. Die erfindungsgemäßen Flammschutzmittel zeichnen sich auch durch eine sehr geringe Rauchgasentwicklung aus.

**[0054]** Die Beispiele 5, 6, 7 und 8 zeigen insbesondere, daß durch die Zugabe von Komponente D zwar die gesamte Brenndauer geringfügig verlängert wird, im Gegenzug jedoch die Zersetzungstemperatur oder der Sauerstoffindex (LOI) ebenfalls erhöht wird, d. h. daß erst bei höheren Sauerstoffkonzentrationen ein Weiterbrennen des Prüfkörpers bzw. des erfindungsgemäßen Polymers möglich ist.

**[0055]** Dabei enthält Beispiel Nr. 5 insgesamt nur 25% des Flammschutzmittels, welches sich aus 76% mit Melamin beschichtetem Ammoniumpolyphosphat, 16% der Triazinverbindung und je 4% Zinkpyrophosphat und Melamincyanurat zusammensetzt. Diese Komponente hat besonders ausgewogene Eigenschaften, die eine gute flammwidrige Wirkung, einen sehr hohen Sauerstoffindex und eine ebenfalls sehr hohe Zersetzungstemperatur umfassen.

**[0056]** Insbesondere Komponente D ist, wie durch die Beispiele 3 bis 8, 11 bis 13 und 15 und 16 gezeigt wird, in der Lage, die Zersetzungstemperatur eines erfindungsgemäßen Flammschutzmittels nach oben zu setzen. Je nach Anwendung kann daher durch Zugabe oder Weglassen der Komponente D eine bestimmte gewünschte Eigenschaft verstärkt werden. Zusammensetzungen, die nur die Komponenten A, B und D aufweisen, haben gegenüber Zusammensetzungen, die die Komponenten C enthalten, den Vorteil, daß sie eine geringere Löslichkeit aufweisen.

**[0057]** Alle erfindungsgemäßen Flammschutzmittel bzw. mit erfindungsgemäßen Flammschutzmitteln ausgerüstete Polymere und daher erfindungsgemäße Polymere haben sowohl eine kurze Brenndauer, als auch einen sehr hohen Sauerstoffindex und eine sehr hohe Zersetzungstemperatur. Überdies sind die Polymere verarbeitbar, so daß ein Ersatz von umweltbelastendem PVC durch erfindungsgemäße Polymere möglich ist.

Tabelle 1: Zusammensetzungen

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	V1
<b>Komponente</b>																		
A	19	19	15,2	15,2											19	19		
A					19	19	19	19	19	19	19	19	19				19	20
A														19				
B	4	4	3,2	3,2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5
C					1	1	1	1	1	1				2			2	
C	2	2	1	1														
C									1	1					1	1		
D			0,6		1					2					1			
D					1						2							
D							1											
D				0,6				1										
<b>Zusatz</b>									1									
<b>Kunststoff</b>	75																75	
<b>Kunststoff</b>		75	80	80	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75		75

**Tabelle 2: Ergebnisse von Flammstutztests**

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	V1	
<b>Test</b>																			
<b>Schichtdicke</b>																			
TBT	1,6 mm	9	5	17	13	12	11	10	13	17	23	20	19	7	12	13			25
UL 94	1,6 mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
TBT	0,8 mm	25	17	>50	>50	17	15	17	18	15	>50	>50	>50	8	>50	>50	9		>50
UL 94	0,8 mm	V0	V0	V2	V2	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V2	V2	V0	V2	V2	V0	V0	V2
LOI	1,25 mm	31	33	33	34	37	37	37	31	34	30	28	29	28	31	32	35		32

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

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	V1
<b>Temperatur in °C</b>	312	312	309	308	322	322	317	326	310	290	325	330	319	286	313	329	314	319

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

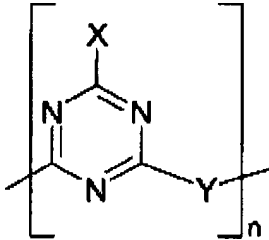
- DIN EN ISO 4589 [\[0045\]](#)

### Patentansprüche

1. Halogenfreies Flammschutzmittel für die Einbettung in eine Polymermatrix, wobei das Flammschutzmittel wenigstens die folgenden Komponenten A und B enthält:

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

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



wobei

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

Y eine zweiwertige, von Piperazin abgeleitete Gruppe ist und

n eine ganze Zahl größer als 1 ist,

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

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

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

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

2. Halogenfreies Flammschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A beschichtete(s) Ammoniumpolyphosphat(e) und/oder Derivate davon ist oder umfaßt.

3. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A beschichtetes und/oder unbeschichtetes Ammoniumpolyphosphat der Kristallform II ist oder umfaßt.

4. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon gemäß Komponente A mit Melamin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen beschichtete Partikel und/oder mit Melamin, Melaminharz, Melaminderivaten, Silanen, Siloxanen oder Polystyrolen beschichtete und vernetzte Partikel sind.

5. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Beschichtung der Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon gemäß Komponente A 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon, beträgt.

6. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die beschichteten Ammoniumpolyphosphate und/oder Derivate davon gemäß Komponente A einschließlich Beschichtung eine mittlere Teilchengröße D50 von 5 bis 30 µm, vorzugsweise 5 bis 20 µm aufweisen.

7. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Komponente B n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

8. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das 1,3,5-Triazinderivat gemäß Komponente B unter Oligomeren und Polymeren von 2-Piperazinyl-4-morpholino-1,3,5-triazin und 2-Piperazinyl-4-piperidino-1,3,5-triazin und Kombinationen der vorgenannten Verbindungen ausgewählt ist.

9. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C unter Monozinkphosphat, Zinkborat, Trizinkphosphat, Zinkpyrophosphat, Zinkpolyphosphat, Zinkhydroxystannat, Zinkstannat, Borphosphat, Monoaluminiumphosphat, Trialuminiumphosphat, Aluminiummetaphosphat und Gemischen davon ausgewählt ist.

10. Halogenfreies Flammschutzmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente D unter Melem, Melon, Melam, Melamincyanurat, Melaminborat, Melaminorthophosphat, Melaminpyrophosphat, Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphosphat ausgewählt ist.

11. Polymermaterial, insbesondere thermoplastisches Elastomer, welches das Flammschutzmittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% enthält.

12. Polymermaterial, insbesondere thermoplastisches Elastomer, nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymermaterial ausgewählt ist unter gefüllten und ungefüllten Polyolefinen, Vinyl-Polymeren, Olefin-Copolymeren, thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, vernetzten thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis, Urethanen, Polyestern und Copolyestern, Styrol-Blockcopolymeren, Polyamiden und Copolyamiden.

13. Polymermaterial, insbesondere thermoplastisches Elastomer, nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymermaterial Füllstoffe enthält, die vorzugsweise unter Calciumcarbonat, Silicat, Talk, Ton, Glimmer, Kieselerde, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumhydroxid, Glasfasern und -kugeln, Holzmehl, Cellulose-Pulver, Ruß und Graphit ausgewählt sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen