

Gemische aus Dialkylphosphinsäuren und Alkylphosphonsäuren, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische aus mindestens einer

- 5 Dialkylphosphinsäure und mindestens einer Alkylphosphonsäure, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

- Bei der Herstellung von Leiterplatten, die in zunehmenden Maß in verschiedenen Geräten, z. B. Computer, Kameras, Mobiltelefonen, LCD-, TFT-Bildschirmen und
10 anderen Elektronikgeräten Verwendung finden, werden unterschiedliche Materialien, insbesondere Kunststoffe eingesetzt. Hierzu gehören vor allem Duroplaste, glasfaserverstärkte Duroplaste und Thermoplaste. Besonders oft werden wegen ihrer guten Eigenschaften Epoxidharze genutzt.

- 15 Gemäß den entsprechenden Normen (IPC-4101, Specification for Base Materials for Rigid and Multilayer Printed Boards) müssen diese Leiterplatten flammwidrig bzw. flammfest ausgerüstet werden.

- Die thermische Expansion von Leiterplatten stellt bei deren Herstellung ein
20 Problem dar. Die Bedingungen der Elektronikfertigung von Leiterplatten verlangen, dass Leiterplatten hohe thermische Belastungen ohne Schädigungen oder Verformungen aushalten. Das Auftragen der Leiterbahnen (bleifreies Löten) auf Leiterplatten erfolgt bei Temperaturen bis ca. 260 °C.

- 25 Daher ist es von Bedeutung, dass sich Leiterplatten unter thermischem Stress nicht verziehen und die Produkte maßhaltig bleiben.

- Die thermische Expansion ist vor allem auch bereits bei Prepregs (Kurzform für preimpregnated fibres, das sind vorimprägnierte Fasern) und Laminaten von
30 Bedeutung, da diese die Rohformen bzw. Vorstufen von Leiterplatten darstellen.

Es ist somit wichtig die thermische Expansion von Prüfkörpern zu minimieren, um ein gutes, maßhaltiges Produkt (fertige Leiterplatte) zu erhalten.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Kunststoffe für Prepregs, Leiterplatten und Lamine so auszurüsten, dass diese – wenn überhaupt – nur einer sehr geringen thermischen Expansion unterliegen und die Maßhaltigkeit

5 erfüllt wird.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Gemische von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I)

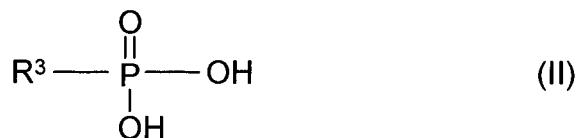


10

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_6 - C_{18} -Aryl, C_7 - C_{18} -Alkyl-Aryl bedeuten

15 mit mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II)



worin

20 R^3 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_6 - C_{18} -Aryl oder C_7 - C_{18} -Alkyl-Aryl bedeutet.

Bevorzugt sind R^1 und R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl und/oder Phenyl; R^3 bedeutet [unabhängig von R^1 und R^2] Methyl, Ethyl,

25 n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl und/oder Phenyl.

Bevorzugt enthalten die Gemische 0,1 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 99,9 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II).

Besonders bevorzugt enthalten die Gemische 40 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 60 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II).

5

Insbesondere enthalten die Gemische 60 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 40 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II).

10

Bevorzugt enthalten die Gemische auch 80 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 20 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II).

Bevorzugt sind ebenfalls Gemische, die 90 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 10 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.

15

Insbesondere bevorzugt sind Gemische, die 95 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 5 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.

20

Besonders vorteilhaft sind Gemische, die 98 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 2 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.

25

Bevorzugt handelt es sich bei der Dialkylphosphinsäure um Diethylphosphinsäure, Ethyl-propylphosphinsäure, Ethyl-butylphosphinsäure, Ethyl-pentylphosphinsäure, Ethyl-hexylphosphinsäure, Dipropylphosphinsäure, Propyl-butylphosphinsäure, Propyl-pentylphosphinsäure, Propyl-hexylphosphinsäure, Dibutylphosphinsäure, Butyl-pentylphosphinsäure, Butyl-hexylphosphinsäure, Dipentylphosphinsäure, Pentyl-hexylphosphinsäure und/oder Dihexylphosphinsäure; und bei der

30

Alkylphosphonsäure um Ethylphosphonsäure, Propylphosphonsäure, Butylphosphonsäure, Pentylphosphonsäure oder Hexylphosphonsäure.

Insbesondere bevorzugt sind Gemische, enthaltend 98 bis 99,9 Gew.-% Diethylphosphinsäure und 0,1 bis 2 Gew.-% Ethylphosphonsäure.

Bevorzugt enthält das Gemisch weiterhin mindestens einen Synergisten.

5

Bevorzugt handelt es sich bei dem Synergisten um Melem, Melam, Melon, Melaminborat, Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Pentamelamintriphosphat, Trimelamindiphosphat, Tetrakismelamintriphosphat, Hexakismelaminpentaphosphat, Melamindiphosphat, Melamintetraphosphat,

10 Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melempolyphosphat und/oder Melonpolyphosphat; um Aluminiumverbindungen, Magnesiumverbindungen, Zinnverbindungen, Antimonverbindungen, Zinkverbindungen, Siliziumverbindungen, Phosphorverbindungen, Carbodiimide, Phosphazene, Piperazine, Piperazin(pyro)phosphate, (Poly-)isocyanate und /oder
15 Styrol-Acryl-Polymere;

Bevorzugt handelt es sich bei dem Synergisten auch um Aluminiumhydroxid, Halloysite, Saphire-Produkte, Böhmit, Nano-Böhmit; um Magnesiumhydroxid; um Antimonoxide; um Zinnoxide; um Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinkoxidhydrat,
20 Zinkcarbonat, Zinkstannat, Zinkhydroxystannat, Zink-Silicat, Zinkphosphat, Zinkborphosphat, Zinkborat und/oder Zinkmolybdat; um Phosphinsäuren und ihre Salze, Phosphonsäuren und ihre Salze und/oder Phosphinoxide; um Carbonylbiscaprolactam; um stickstoffhaltige Verbindungen aus der Gruppe oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen

25 Polycarbinsäuren, oder Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Cyanurate, Cyanurate-Epoxidverbindungen, Harnstoffcyanurat, Dicyanamid, Guanidin, Guanidinphosphat und/oder -sulfat.

Bevorzugt enthalten die Gemische 99 bis 1 Gew.-% des Gemisches von

30 Dialkylphosphinsäuren der Formel (I) und Alkylphosphonsäure der Formel (II) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 und 1 bis 99 Gew.-% an Synergist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Gemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Phosphorquelle mit einem Alken und einem Radikalstarter umgesetzt und nach Zugabe einer Mineralsäure und Aufarbeitung in ein Gemisch von

5 Dialkylphosphinsäure nach Formel (I) mit Alkylphosphonsäure der Formel (II) überführt wird.

Bevorzugt handelt es sich bei der Phosphorquelle um Natriumhypophosphit, bei dem Alken um Ethylen und bei der Mineralsäure um Schwefelsäure.

10

Bevorzugt setzt man eine Lösung von Natriumhypophosphit mit einer Ethylen zu einem Salz der Diethylphosphinsäure um, welche man dann durch Umsetzung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und/oder Essigsäure und anschließendem Eindampfen, Filtrieren und Destillation in ein Gemisch von

15 Diethylphosphinsäure mit Ethylphosphonsäure überführt.

Bevorzugt beträgt die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 150 °C.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Gemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen und in

20

25 Elektronikanwendungen.

Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung von Gemischen von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis

30

13 als Flammenschutzmittel, insbesondere als Flammenschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, als Flammenschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammenschutzmittel 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.

- 5 Die Erfindung umfasst auch flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend 0,5 bis 45 Gew.-% Gemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, 55 bis 99,5 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 10 55 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

- Die Erfindung betrifft schließlich auch flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische Polymerformmassen, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden 15 und -Fasern, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% Gemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, 10 bis 95 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder Mischungen derselben, 2 bis 30 Gew.-% Additive und 2 bis 30 Gew.-% Füllstoff bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

20

Bevorzugte Zweier-Mischungen Gemische von mindestens einer Diphosphinsäure der Formel (I) und mindestens einer Dialkylphosphonsäure der Formel (II) setzen sich zusammen aus

- Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
25 Diethylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Diethylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Diethylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
Diethylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Ethyl-propylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
30 Ethyl-propylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Ethyl-propylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Ethyl-propylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
Ethyl-propylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,

- Ethyl-butylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Ethyl-butylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Ethyl-butylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Ethyl-butylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
5 Ethyl-butylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Ethyl-pentylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Ethyl-pentylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Ethyl-pentylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Ethyl-pentylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
10 Ethyl-pentylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Ethyl-hexylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Ethyl-hexylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Ethyl-hexylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Ethyl-hexylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
15 Ethyl-hexylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Dipropylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Dipropylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Dipropylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Dipropylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
20 Dipropylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Propyl-butylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Propyl-butylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Propyl-butylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Propyl-butylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
25 Propyl-butylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Propyl-pentylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Propyl-pentylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Propyl-pentylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Propyl-pentylphosphinsäure und Pentylphosphonsäure,
30 Propyl-pentylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Propyl-hexylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Propyl-hexylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
Propyl-hexylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,

- Propyl-hexylphosphinsäure und Pentyolphosphonsäure,
Propyl-hexylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Dibutylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Dibutylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
5 Dibutylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Dibutylphosphinsäure und Pentyolphosphonsäure,
Dibutylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Butyl-pentyolphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Butyl-pentyolphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
10 Butyl-pentyolphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Butyl-pentyolphosphinsäure und Pentyolphosphonsäure,
Butyl-pentyolphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Butyl-hexylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Butyl-hexylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
15 Butyl-hexylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Butyl-hexylphosphinsäure und Pentyolphosphonsäure,
Butyl-hexylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Dipentyolphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Dipentyolphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
20 Dipentyolphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Dipentyolphosphinsäure und Pentyolphosphonsäure,
Dipentyolphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Pentyl-hexylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Pentyl-hexylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
25 Pentyl-hexylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Pentyl-hexylphosphinsäure und Pentyolphosphonsäure,
Pentyl-hexylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure,
Dihexylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure,
Dihexylphosphinsäure und Propylphosphonsäure,
30 Dihexylphosphinsäure und Butylphosphonsäure,
Dihexylphosphinsäure und Pentyolphosphonsäure,
Dihexylphosphinsäure und Hexylphosphonsäure.

Daneben sind auch Dreier-Gemische, wie etwa Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure und Butylphosphonsäure, Diethylphosphinsäure und Butyl-ethylphosphinsäure und Butylphosphonsäure, oder Vierer-Gemische, wie z. B.

Diethylphosphinsäure und Octylphosphonsäure und Butyl-ethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure, und andere Mehrfach-Gemische möglich.

Besonders bevorzugt sind R^1 und R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Ethyl und/oder Butyl und R^3 bedeutet Ethyl oder Butyl.

Die Erfindung umfasst insbesondere Gemische bestehend aus 98 bis 99,9 Gew.-% Diethylphosphinsäure und 2 bis 0,1 Gew.-% Ethylphosphonsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Synergist um mindestens einen ausdehnungsneutralen Stoff. Der ausdehnungsneutrale Stoff verhindert die

Ausdehnung des Polymers oder reduziert diese auf äußerst geringe Werte.

Bevorzugte Mischungen mit einem oder mehreren Synergisten enthalten 50 bis 99 Gew.-% Gemische von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I) mit mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II) und 1 bis 50 Gew.-%

Synergist.

Bevorzugt ist die Verarbeitung des erfindungsgemäßen Gemisches von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II) durch Einmischen in ein Polymersystem.

Das Einmischen erfolgt durch Kneten, Dispergieren und/oder Extrudieren.

Bevorzugt erfolgt die Verwendung des erfindungsgemäßen Gemisches von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II) auch durch additive Einarbeitung in ein Polymersystem.

Besonders bevorzugt erfolgt die Verwendung Gemisches von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II) durch Einreaktion in ein Polymersystem. Die Einreaktion ist durch eine resultierende, permanente Bindung zu den Polymersträngen des

- 5 Polymersystems gekennzeichnet, wodurch das erfindungsgemäße Gemisch von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II) aus dem Polymer nicht herausgelöst werden kann.
- 10 Die erfindungsgemäßen Gemische von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II) können mit weiteren Flammenschutzmitteln und weiteren Synergisten eingesetzt werden. Zu den weiteren Flammenschutzmitteln gehören beispielsweise Phosphorverbindungen wie Phosphinate, Phosphonate, Phosphate, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren,
- 15 Phosphorsäuren, Phosphane, Phosphanoxide, Phosphoroxide und andere.

- Geeignete Polymer-Additive für flammgeschützte Polymerformmassen und Polymerformkörper sind UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Antistatika, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, Synergisten, Verstärkungsmittel und
- 20 andere.

- Bevorzugt stammen die Polymersysteme aus der Gruppe der thermoplastischen Polymere wie Polyamid, Polyester oder Polystyrol und/oder duroplastischen Polymere.
- 25

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um Epoxidharze.

- Besonders bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um
- 30 Epoxidharze, die mit Phenolen und/oder Dicyandiamid [allgemeiner: Phenolderivaten (Resole); Alkohole und Amine, insbesondere Phenolderivate und Dicyandiamid) gehärtet sind.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um Epoxidharze, die mit Phenolen und/oder Dicyandiamid und/oder einem Katalysator gehärtet sind.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Katalysatoren um Imidazolverbindungen.

Bevorzugt handelt es sich bei den Epoxidharzen um Polyepoxidverbindungen.

- 10 Bevorzugt stammen die Epoxidharze aus der Gruppe der Novolacke und der Bisphenol-A Harze.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polymere sind duroplastische und thermoplastische Polymere.

- 15 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),
20 Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher 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.

- 25 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-
30 Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-

Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner

- 5 Mischungen solcher Copolymere untereinander, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen
- 10 Polymeren wie z. B. Polyamiden.

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.

15

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polystyrol (Polystyrol[®] 143E (BASF), Poly-(p-methylstyrol), Poly-(alpha-methylstyrol).

- Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Copolymere von Styrol oder
- 20 alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, 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
- 25 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.

- Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Pfropfcopolymere von Styrol
- 30 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

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 sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere 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 sind Polystyrolschaumstoffe wie z. B. Austrotherm[®] XPS, Styrofoam[®] (Dow Chemical), Floormate[®], Jackodur[®], Lustron[®], Roofmate[®], Sagex[®] und Telgopor[®].

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chlórsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, 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 Copolymere der genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

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 Copolymere mit
5 Olefinen.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.

10

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

15

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyurethane, die sich von
20 Polyethern, Polyestern 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,
25 die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 2/12, Polyamid 4 (Poly-4-aminobuttersäure, Nylon[®] 4, Fa. DuPont), Polyamid 4/6 (Poly(tetramethylen-adipamid), Poly-(tetramethylen-adipinsäurediamid), Nylon[®] 4/6, Fa. DuPont), Polyamid 6 (Polycaprolactam, Poly-6-aminohexansäure,
30 Nylon[®] 6, Fa. DuPont, Akulon K122, Fa. DSM; Zytel[®] 7301, Fa. DuPont; Durethan[®] B 29, Fa. Bayer), Polyamid 6/6 ((Poly(N,N'-hexamethylenadipinediamid), Nylon[®] 6/6, Fa. DuPont, Zytel[®] 101, Fa. DuPont; Durethan A30, Durethan[®] AKV, Durethan[®] AM, Fa. Bayer; Ultramid[®] A3,

- Fa BASF), Polyamid 6/9 (Poly(hexamethylen nonanediamid), Nylon[®] 6/9 ,
 Fa. DuPont), Polyamid 6/10 (Poly(hexamethylen sebacamid), Nylon[®] 6/10 ,
 Fa. DuPont), Polyamid 6/12 (Poly(hexamethylendodecanediamid), Nylon[®] 6/12 ,
 Fa. DuPont), Polyamid 6/66 (Poly(hexamethylenadipamid-co-caprolactam),
 5 Nylon[®] 6/66 , Fa. DuPont), Polyamid 7 (Poly-7-aminoheptansäure, Nylon[®] 7,
 Fa. DuPont), Polyamid 7,7 (Polyheptamethylenpimelamid, Nylon[®] 7,7,
 Fa. DuPont), Polyamid 8 (Poly-8-aminooctansäure, 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
 10 (Polynonamethylenazeland, Nylon[®] 9,9, Fa. DuPont), Polyamid 10 (Poly-10-
 amino-decansäure, Nylon[®] 10, Fa. DuPont), Polyamid 10,9
 (Poly(decamethylenazeland), 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,
 15 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-
 20 trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid.
 Blockcopolymeren der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-
 Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften
 Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol,
 Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM (Ethylen-
 25 Propylen-Dien-Kautschuk) oder ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) modifizierte
 Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte
 Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

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

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

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

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

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.

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

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

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.
- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM (Polypropylen/ Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), Polyamid/EPDM oder ABS (Polyamid/Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk oder Acrylnitril-Butadien-Styrol), PVC/EVA (Polyvinylchlorid/ Ethylenvinylacetat), PVC/ABS (Polyvinylchlorid/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PVC/MBS (Polyvinylchlorid/ Methacrylat-Butadien-Styrol), PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), PBTP/ABS (Polybutylenterephthalat /Acrylnitril-Butadien-Styrol), PC/ASA (Polycarbonat/Acrylester-Styrol-Acrylnitril), PC/PBT (Polycarbonat/Polybutylen-terephthalat), PVC/CPE (Polyvinylchlorid/chloriertes Polyethylen), PVC/Acrylate (Polyvinylchlorid/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR (Polyoxymethylen / thermoplastisches Polyurethan), PC/thermoplastisches PUR (Polycarbonat / thermoplastisches Polyurethan), POM/Acrylat (Polyoxymethylen/Acrylat), POM/MBS (Polyoxymethylen/ Methacrylat-Butadien-Styrol), PPO/HIPS (Polyphenylenoxid /High impact polystyrol), PPO/PA 6.6 (Polyphenylenoxid /Polyamid 6.6) und Copolymere, PA/HDPE (Polyamid /High Density Polyethylen), PA/PP (Polyamid / Polyethylen), PA/PPO (Polyamid / Polyphenylenoxid), PBT/PC/ABS (Polybutylenterephthalat / Polycarbonat / Acrylnitril-Butadien-Styrol) und/ oder PBT/PET/PC (Polybutylenterephthalat / Polyethylenterephthalat / Polycarbonat).
- 25 Die Polymere können lasermarkierbar sein.
- 30

Bevorzugt weist die hergestellte Formmasse eine rechteckige Form mit regelmäßiger oder unregelmäßiger Grundfläche, Würfelform, Quaderform, Kissenform, Prismenform auf.

- 5 Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammgeschützten Polymerformmassen und flammgeschützten Polymerformkörpern.

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

- 15 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. Die Prüfkörper werden anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit (Flammschutz) geprüft und klassifiziert.

- 20 An Prüfkörpern aus jeder Mischung wurden die Brandklasse UL 94 (Underwriter Laboratories) an Probekörpern der Dicke 1,5 mm bestimmt.

Nach UL 94 ergeben sich folgende Brandklassen:

- 25 V-0: Kein Nachbrennen länger als 10 sec., Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 50 sec., kein brennendes Abtropfen, kein vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec. nach Beflammungsende.

- 30 V-1: Kein Nachbrennen länger als 30 sec. nach Beflammungsende, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 250 sec., kein Nachglühen der Proben länger als 60 sec. nach Beflammungsende, übrige Kriterien wie bei V-0.

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

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

Bei einigen untersuchten Proben wurde außerdem der LOI-Wert gemessen. Der LOI-Wert (Limiting Oxygen Index) wird nach ISO 4589 bestimmt. Nach ISO 4589 entspricht der LOI der geringsten Sauerstoffkonzentration in Volumenprozent, die in einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff gerade noch die Verbrennung des Kunststoffes unterhält. Je höher der LOI-Wert, desto schwerer entflammbar ist das geprüfte Material.

10	LOI	23	brennbar
	LOI	24-28	bedingt brennbar
	LOI	29-35	flammwidrig
	LOI	>36	besonders flammwidrig

- 15 Eingesetzte Chemikalien und Abkürzungen:
Phenolnovolak: Bakelite® PF 0790, Fa. Hexion

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert:

20

Beispiel 1

- Zunächst wird nach dem Beispiel 2 der EP-B-1544205 das Natriumsalz der Diethylphosphinsäure hergestellt, in dem 1500 g Natriumhypophosphit-Monohydrat in 7,5 kg Wasser gelöst wurden und nach Aufheizen der Reaktionsmischung auf 100 °C Ethylen bis zur Sättigung in den Reaktor eingeleitet wurde. Unter Ethylendruck wurde dann eine Lösung von 17 g Natriumperoxodisulfat in 300 g Wasser zudosiert. Man erhält eine wässrige Reaktionslösung vom Natriumsalz der Diethylphosphinsäure, die durch Behandeln mit Salpetersäure, Eindampfen, Filtrieren und Destillation (1 mbar, 184 °C) in ein Gemisch aus Diethylphosphinsäure (99,9 Gew.-%) und Ethylphosphonsäure (0,1 Gew.-%) überführt wird. (Ausbeute: 92 %).

Beispiel 2

Zunächst wird wie in Beispiel 1 eine wässrige Reaktionslösung des Natriumsalzes der Diethylphosphinsäure hergestellt. Diese wird anschließend durch Behandeln mit Salpetersäure, Eindampfen, Filtrieren und Destillation (1 mbar, 180 - 190 °C) in
5 ein Gemisch aus Diethylphosphinsäure (98 Gew.-%) und Ethylphosphonsäure (2 Gew.-%) überführt (Ausbeute: 92 %).

Beispiel 3

Zunächst wird wie ein Beispiel 1 eine wässrige Reaktionslösung des
10 Natriumsalzes der Diethylphosphinsäure hergestellt, allerdings wurden lediglich 95 % der benötigten Ethylenmenge eingesetzt. Diese Lösung wird anschließend durch Behandeln mit Salpetersäure, Eindampfen, Filtrieren und Destillation (1 mbar, 180 - 190 °C) in ein Gemisch aus Diethylphosphinsäure (90 Gew.-%) und Ethylphosphonsäure (10 Gew.-%) überführt (Ausbeute: 89 %).

15

Beispiel 4

Zunächst wird wie ein Beispiel 1 eine wässrige Reaktionslösung des Natriumsalzes der Diethylphosphinsäure hergestellt, allerdings wurden lediglich 80 % der benötigten Ethylenmenge eingesetzt. Diese Lösung wird anschließend
20 durch Behandeln mit Salpetersäure, Eindampfen, Filtrieren und Destillation (1 mbar, 175 - 195 °C) in ein Gemisch aus Diethylphosphinsäure (60 Gew.-%) und Ethylphosphonsäure (40 Gew.-%) überführt (Ausbeute: 93 %).

Beispiel 5

Zunächst wird wie ein Beispiel 1 eine wässrige Reaktionslösung des Natriumsalzes der Diethylphosphinsäure hergestellt, allerdings wurden lediglich 75 % der benötigten Ethylenmenge eingesetzt. Diese Lösung wird anschließend durch Behandeln mit Salpetersäure, Eindampfen, Filtrieren und Destillation (1 mbar, 175 - 195 °C) in ein Gemisch aus Diethylphosphinsäure (50 Gew.-%) und
30 Ethylphosphonsäure (50 Gew.-%) überführt (Ausbeute: 92 %).

Vorschrift zur Herstellung von Polymerformkörpern:

a) Herstellung von phosphormodifiziertem Epoxidharz

In einer 2 l-Fünfhalskolbenapparatur werden 1000 g des Epoxidharzes (z. B.

- 5 Beckopox EP 140) vorgelegt. Es wird über eine Stunde auf 110 °C geheizt und im Vakuum flüchtige Komponenten entfernt.

Danach wird das Reaktionsgemisch mit Stickstoff inertisiert und die Temperatur im Kolben auf 170 °C erhöht. Jeweils 118 g des Gemisches der

- 10 Phosphorverbindungen (ausgewählt aus den Beispielen 1 bis 5) werden unter Rühren und Stickstoffdurchfluss zugegeben wobei eine exotherme Reaktion beobachtet wird. Das erhaltene Harz ist gelb verfärbt und fließfähig.

b) Herstellung von Epoxidharz Probekörpern

100 Teile des phosphormodifizierten Epoxidharzes werden mit einem

- 15 entsprechenden OH Äquivalent Phenolnovolak (Hydroxidäquivalente 105 g/mol, Schmelzpunkt 85 - 95 °C) gemischt und auf 150 °C aufgeheizt. Hierbei verflüssigen sich die Komponenten. Man rührt langsam bis eine homogene Mischung entsteht und lässt auf 130 °C abkühlen. Nun gibt man 0,03 Teile 2-Phenylimidazol zu und rührt nochmals 5 - 10 min. Im Anschluss wird der Ansatz
20 warm in eine Schale gegossen und für 2 h bei 140 °C und 2 h bei 200 °C ausgehärtet.

c) Herstellung Epoxidharz Laminat

In 63 Teilen Aceton und 27 Teilen Dowanol® PM werden 100 Teile

- 25 phosphormodifiziertes Epoxidharz nach b) gegeben und mit der entsprechenden Menge Phenolharz versetzt. Man lässt den Ansatz 30 Min. rühren und gibt nun 2-Phenylimidazol zu. Danach wird der Ansatz über ein 400 µm Sieb filtriert um überschüssige Harzpartikel zu entfernen. Nun wird ein Glasgewebe (Typ 7628, 203 g/m²) in die Lösung eingetaucht, bis eine vollständige Benetzung des
30 Gewebes stattgefunden hat. Das benetzte Gewebe wird aus der Mischung gezogen und überschüssiges Harz entfernt. Im Anschluss wird das benetzte Gewebe stufenweise im Trockenschrank für kurze Zeit bei Temperaturen bis auf

165 °C vorgehärtet und danach in einer Heizpresse ausgehärtet. Der Harzanteil der ausgehärteten Lamine beträgt 30 - 50 %.

- 5 Von dem hergestellten Formkörper, einem Laminat, wird die thermische Ausdehnung nach ASTM E831-06 bestimmt.

Beispiel 6

- 10 Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird mit 100 % eines Bisphenol-A Harzes, ohne Anteile der erfindungsgemäßen Mischung aus Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure ein Laminat hergestellt.

Beispiel 7

- 15 Nach dem Beispiel 3 der EP-B-1544205 werden 1500 g Natriumhypophosphit-Monohydrat in 7,5 kg Wasser gelöst wurden und nach Aufheizen der Reaktionsmischung auf 100 °C Ethylen bis zur Sättigung in den Reaktor eingeleitet wurde. Unter Ethylendruck wurde dann eine Lösung von 32 g Ammoniumperoxodisulfat in 300 g Wasser zu dosiert. Das erhaltene Produkt wurde dann mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert und in
- 20 Diethylphosphinsäure überführt und entsprechend gereinigt.
- Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird mit einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Bisphenol-A Harz mit Härter und Katalysator und 10 Gew.-% der vorgenannten Diethylphosphinsäure ein Formkörper hergestellt.

25

Beispiel 8

- Nach EP-A-2178891 wird aus Phosphinsäure mittels Katalystor und Ethylen Ethylphosphinsäure erhalten, die mittels Veresterung und Destillation gereinigt wird. Durch anschließende Oxidation mit Sauerstoff wird reine
- 30 Ethylphosphonsäure erhalten.
- Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird dann mit einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Bisphenol-A Harz mit Härter

und Katalysator und 10 Gew.-% der erhaltenen Ethylphosphonsäure ein Formkörper hergestellt

Beispiel 9

- 5 Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird mit einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Bisphenol-A Harz mit Härter und Katalysator und 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Gemisches aus Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure nach Beispiel 1 ein Formkörper hergestellt.

10

Beispiel 10

- Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird mit einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Bisphenol-A Harz mit Härter und Katalysator und 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Gemisches aus
- 15 Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure nach Beispiel 2 ein Formkörper hergestellt.

Beispiel 11

- Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird
- 20 mit einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Bisphenol-A Harz mit Härter und Katalysator und 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Gemisches aus Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure nach Beispiel 3 ein Formkörper hergestellt.

25 Beispiel 12

- Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird mit einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Bisphenol-A Harz mit Härter und Katalysator und 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Gemisches aus
- 30 Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure nach Beispiel 4 ein Formkörper hergestellt.

Beispiel 13

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung eines Polymerformkörpers wird mit einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Bisphenol-A Harz mit Härter und Katalysator und 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Gemisches aus

- 5 Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure nach Beispiel 5 ein Formkörper hergestellt.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben:

Beispiel	Zusammensetzung Polymersystem / Stoffgemisch	Stoffgemisch Dialkylphosphinsäure / Alkylphosphonsäure	Thermischer Ausdehnungskoeffizient 0° - 100° [ppm/°C]		
			Z	X	Y
6	100 : 0		69	20	7
7	90 : 10	100 : 0	68	20	7
8	90 : 10	0 : 100	70	21	7
9	90 : 10	99,9 : 0,1	66	18	5
10	90 : 10	98 : 2	63	16	5
11	90 : 10	90 : 10	60	16	5
12	90 : 10	60 : 40	58	14	4
13	90 : 10	50 : 50	58	13	4

10

Im Vergleich zum reinen Laminat (Beispiel 6) nehmen die Werte des Laminats mit dem erfindungsgemäßen Stoffgemisch aus Diethylphosphinsäure und Ethylphosphonsäure ab, die thermische Ausdehnung ist somit sehr gering. Eine Erhöhung des Ethylphosphonsäureanteils bewirkt eine weitere Verbesserung.

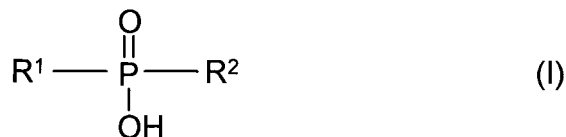
15

Im Vergleich zum Stand der Technik (Beispiel 6) zeigen die erfindungsgemäßen Mischungen geringere Werte für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, d. h. dass die erfindungsgemäßen Produkte zu einer geringeren Ausdehnung der

hergestellten Formkörper führen und somit den Anforderungen an die Maßhaltigkeit genügen.

Patentansprüche

1. Gemische von mindestens einer Dialkylphosphinsäure der Formel (I)

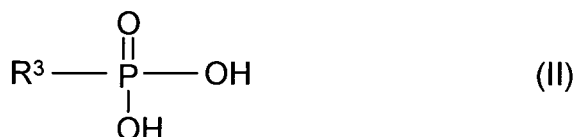


5

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Alkyl-Aryl bedeuten

- 10 mit mindestens einer Alkylphosphonsäure der Formel (II)



worin

- 15 R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Aryl oder $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -Alkyl-Aryl bedeutet.

2. Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1, R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl und/oder Phenyl
20 bedeuten.

3. Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch 0,1 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 0,1 bis 99,9 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthält.

25

4. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 60 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.

5. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 60 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 40 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.
- 5 6. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie 80 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 20 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.
7. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
10 gekennzeichnet, dass sie 90 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 10 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.
8. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
15 gekennzeichnet, dass sie 95 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I) und 5 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.
9. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, dass sie 98 bis 99,9 Gew.-% Dialkylphosphinsäure der Formel (I)
und 2 bis 0,1 Gew.-% Alkylphosphonsäure der Formel (II) enthalten.
20
10. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich bei der Dialkylphosphinsäure um
Diethylphosphinsäure, Ethyl-propylphosphinsäure, Ethyl-butylphosphinsäure,
Ethyl-pentylphosphinsäure, Ethyl-hexylphosphinsäure, Dipropylphosphinsäure,
25 Propyl-butylphosphinsäure, Propyl-pentylphosphinsäure, Propyl-
hexylphosphinsäure, Dibutylphosphinsäure, Butyl-pentylphosphinsäure, Butyl-
hexylphosphinsäure, Dipentylphosphinsäure, Pentyl-hexylphosphinsäure und/oder
Dihexylphosphinsäure; und bei der Alkylphosphonsäure um Ethylphosphonsäure,
Propylphosphonsäure, Butylphosphonsäure, Pentylphosphonsäure oder
30 Hexylphosphonsäure handelt.

11. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie 98 bis 99,9 Gew.-% Diethylphosphinsäure und 0,1 bis 2 Gew.-% Ethylphosphonsäure enthalten.

- 5 12. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Gemische weiterhin mindestens einen Synergisten enthalten, wobei es sich bei dem Synergisten um Melem, Melam, Melon, Melaminborat, Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Pentamelamintriphosphat, Trimelamindiphosphat, Tetrakismelamintriphosphat, 10 Hexakismelaminpentaphosphat, Melamindiphosphat, Melamintetraphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melempolyphosphat und/oder Melonpolyphosphat; um stickstoffhaltige Verbindungen aus der Gruppe oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbinsäuren, oder Benzoguanamin, Acetoguanamin, 15 Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Cyanurate, Cyanurate-Epoxidverbindungen, Harnstoffcyanurat, Dicyanamid, Guanidin, Guanidinphosphat und/oder -sulfat ; um Aluminiumverbindungen, Magnesiumverbindungen, Zinnverbindungen, Antimonverbindungen, Zinkverbindungen, Siliziumverbindungen, Phosphorverbindungen, Carbodiimide, Phosphazene, 20 Piperazine, Piperazin(pyro)phosphate, (Poly-)isocyanate und /oder Styrol-Acryl-Polymere; um Aluminiumhydroxid, Halloysite, Saphire-Produkte, Böhmit, Nano-Böhmit; um Magnesiumhydroxid; um Antimonoxide; um Zinnoxide; um Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinkoxidhydrat, Zinkcarbonat, Zinkstannat, Zinkhydroxystannat, Zink-Silicat, Zinkphosphat, Zinkborphosphat, Zinkborat und/oder Zinkmolybdat; um 25 Phosphinsäuren und ihre Salze, Phosphonsäuren und ihre Salze und/oder Phosphinoxide; um Carbonylbiscaprolactam handelt.

13. Gemische nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 99 bis 1 Gew.-% an Gemisch von Dialkylphosphinsäuren 30 der Formel (I) und Alkylphosphonsäure der Formel (II) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 und 1 bis 99 Gew.-% an Synergisten enthalten.

14. Verfahren zur Herstellung der Gemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Phosphorquelle mit einem Alken und einem Radikalstarter umgesetzt und nach Zugabe einer Mineralsäure und Aufarbeitung in ein Gemisch von Dialkylphosphinsäure nach Formel (I) mit Alkylphosphonsäure der Formel (II) überführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Phosphorquelle um Natriumhypophosphit, bei dem Alken um Ethylen und bei der Mineralsäure um Schwefelsäure handelt.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung von Natriumhypophosphit mit Ethylen zu einem Salz der Diethylphosphinsäure umsetzt, welche man dann durch Umsetzung mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und/oder Essigsäure und anschließendem Eindampfen, Filtrieren und Destillation in ein Gemisch von Diethylphosphinsäure mit Ethylphosphonsäure überführt.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 150 °C beträgt.

18. Verwendung von Gemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 als Zwischenprodukt für weitere Synthesen, als Binder, als Vernetzer bzw. Beschleuniger beim Aushärten von Epoxyharzen, Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen, als Polymerstabilisatoren, als Pflanzenschutzmittel, als Sequestrierungsmittel, als Mineralöl-Additiv, als Korrosionsschutzmittel, in Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen und in Elektronikanwendungen.

19. Verwendung von Gemischen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 als Flammenschutzmittel, insbesondere als Flammenschutzmittel für Klarlacke und Intumeszenzbeschichtungen, als Flammenschutzmittel für Holz und andere cellulosehaltige Produkte, als reaktives und/oder nicht reaktives Flammenschutzmittel 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.

- 5 20. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische
Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend
0,5 bis 45 Gew.-% Gemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
55 bis 99,5 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder
10 Mischungen derselben, 0 bis 55 Gew.-% Additive und 0 bis 55 Gew.-% Füllstoff
bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-%
beträgt.

21. Flammgeschützte thermoplastische oder duroplastische
Polymerformmasse, Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern, enthaltend
15 1 bis 30 Gew.-% Gemische nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
10 bis 95 Gew.-% thermoplastisches oder duroplastisches Polymer oder
Mischungen derselben, 2 bis 30 Gew.-% Additive und 2 bis 30 Gew.-% Füllstoff
bzw. Verstärkungsmaterialien, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-%
beträgt.