

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 876/2010
(22) Anmeldetag: 28.05.2010
(43) Veröffentlicht am: 15.12.2011

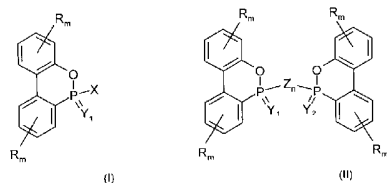
(51) Int. Cl. : **C09K 21/12** (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(73) Patentanmelder:
SUNPOR KUNSTSTOFF GES.M.B.H.
A-3100 ST. PÖLTEN (AT)

(54) **FLAMMGESCHÜTZTE EXPANDIERBARE POLYMERISATE**

(57) Die Erfindung betrifft flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate und Polymerschaumstoffe sowie Verfahren zur Herstellung derselben, wobei als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der folgenden allgemeinen Formel (I) oder (II), bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon,

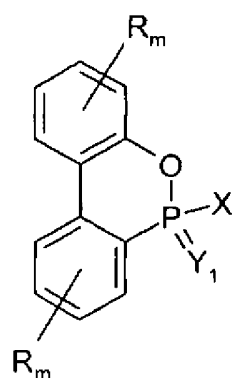
guanidiniumsalz ("DOPS-OGua"),
Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid ("DOPS-S-DOPS"),
Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid ("DOPS-S₂-DOPS") und/oder
Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid ("DOPS-S₄-DOPS") handelt.



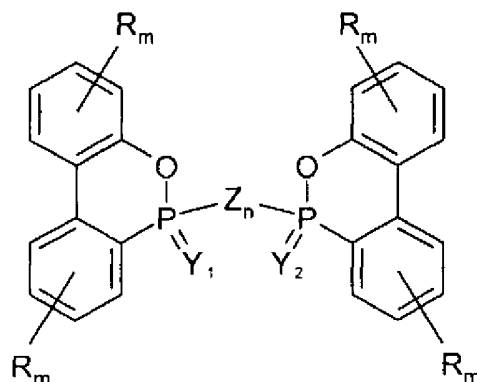
enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um
9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-
triethylammoniumsalz ("DOPS-SNH(Et)₃"),
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-
triethylammoniumsalz ("DOPS-ONH(Et)₃"),
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-
melaminiumsalz ("DOPS-OMel"),
9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate und Polymerschaumstoffe sowie Verfahren zur Herstellung derselben, wobei als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der folgenden allgemeinen Formel (I) oder (II), bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon,



(I)



(II)

enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um

9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-
triethylammoniumsalz ("DOPS-SNH(Et)₃"),

9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-
triethylammoniumsalz ("DOPS-ONH(Et)₃"),

9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-
melaminiumsalz ("DOPS-OMel"),

9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-
guanidiniumsalz ("DOPS-OGua"),

Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid ("DOPS-S-DOPS"),

Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid ("DOPS-S₂-
DOPS") und/oder

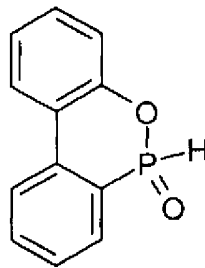
Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid ("DOPS-S₄-
DOPS") handelt.

Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate, die als Flammenschutzmittel zumindest ein neues Derivat von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid enthalten.

Die Erfindung betrifft weiters mit diesen Flammenschutzmitteln geschützte Polymerschaumstoffe, Verfahren zur Herstellung derselben, sowie die besondere Verwendung obenstehender Flammenschutzmittel in expandierbaren Polymerisaten sowie Polymerschaumstoffen.

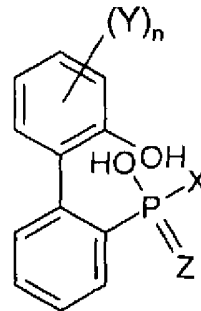
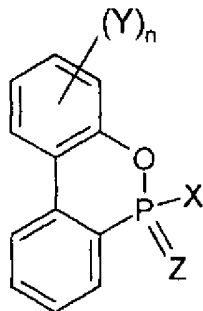
STAND DER TECHNIK

9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO)



DOPO

ist ein seit den frühen 1970er-Jahren bekanntes und gebräuchliches Flammenschutzmittel und wurde erstmals von Sanko Chemical Co. Ltd. in der DE 20 34 887 beschrieben. In diesem Dokument wird allgemein eine Gruppe von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-Derivaten der folgenden Formeln offenbart:



wobei die Verbindungen der letzteren Formel die Produkte ringöffnender Hydrolyse sind und worin die Symbole folgende Bedeutung haben:

Z ist Sauerstoff, Schwefel oder nicht vorhanden;

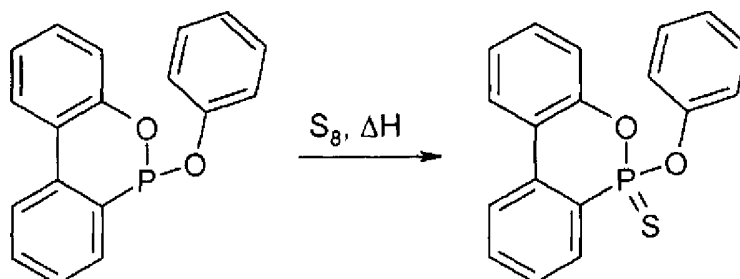
X ist Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Phenoxy;

Y ist Wasserstoff, Chlor oder C₁₋₄-Alkyl; und

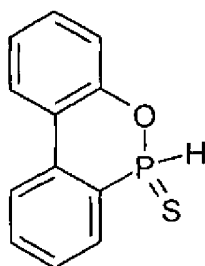
n = 0, 1 oder 2.

NACHGEREICHT

Weiters wird in diesem Dokument die Darstellung der Verbindungen durch Umsetzung von o-Phenylphenol-Derivaten mit Phosphortrichlorid, Triphenylphosphit, Phenoxydichlorphosphin oder Diphenoxychlorphosphin sowie ihre Verwendung (unter anderem) als Flammenschutzmittel offenbart. Als einziges schwefelhaltiges Derivat wird in den Beispielen "DOPS-OPh" gemäß folgender Reaktion hergestellt und analysiert:



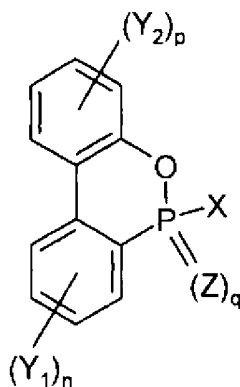
Dabei steht die Abkürzung "DOPS" für das Schwefelanalogue von DOPO, d.h. für 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-sulfid bzw. -10-thion:



DOPS

Seitdem wurde eine Vielzahl von Derivaten auf Basis des Oxaphosphaphenanthren-Ringsystems zur Verwendung als Brandschutzmittel in der Patentliteratur beschrieben.

So offenbaren Shinichi et al. in US 4.198.492 (an Asahi Dow) die Verwendung von DOPO-Derivaten der nachstehenden Formel als Brandschutzmittel in Polyphenylenether-Harzen:



NACHGEREICHT

worin die Symbole die folgende Bedeutung haben:

Z ist Sauerstoff oder Schwefel;

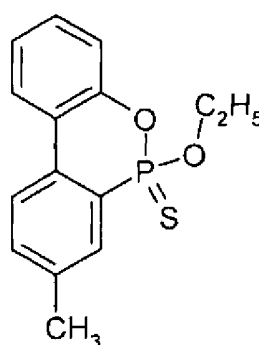
q = 0 oder 1;

X ist Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, ein Halogenatom, C₁₋₁₀-Alkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy, C₁₋₁₀-Alkylthio oder gegebenenfalls hydroxysubstituiertes C₆₋₁₀-Aryloxy;

Y₁ und Y₂ stehen für C₁₋₈-Alkyl, C₁₋₈-Alkoxy oder eine Arylgruppe; und

n und p sind ganze Zahlen von 0 bis 4.

Als konkrete Beispiele für Verbindungen mit Z = Schwefel werden Derivate mit X = H, Alkoxy und Aryloxy genannt, darunter explizit auch DOPS. Als einziges schwefelhaltiges Derivat wird jedoch die folgende Verbindung erwähnt:



Diese Substanz wird jedoch nicht näher charakterisiert, sondern lediglich in eine Harzmischung eingearbeitet, deren Eigenschaften untersucht wurden, wobei unter anderem ein durchschnittliches Ergebnis bei der Flammzeitmessung erzielt wurde.

Die WO 2009/035881 von Dow Global Technologies beschreibt flammhemmende Polymer-Zusammensetzungen, in denen diverse phosphorhaltige Verbindungen als wirksame Bestandteile zum Einsatz kommen. In diesem Zusammenhang wird hauptsächlich die Struktur einer großen Anzahl an Verbindungen mit vier an Phosphor gebundenen Heteroatomen, die entweder Sauerstoff oder Schwefel sind, d.h. genauer gesagt Salze und Ester von Phosphorsäure sowie diverser Thio- und Thionphosphorsäuren, mitunter in polymerer Form, beschrieben.

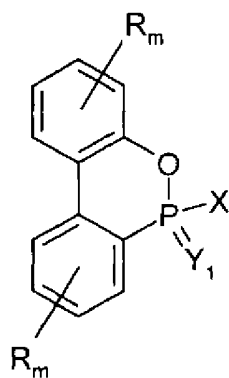
Darunter findet sich auch die Struktur von Dimeren von DOPS, in der zwei DOPS-Moleküle anstelle des Wasserstoffs über eine Sulfid- oder Disulfidbrücke miteinander verknüpft sind (d.h. "DOPS-S-DOPS" bzw. "DOPS-S₂-DOPS"), sowie Analoge davon, in denen der Sauerstoff des Dihydrooxaphosphaphenanthrens (DOP) durch Schwefel ersetzt ist, d.h. Dihydrophosphasulfaphenanthren- (DPS-) Derivate (sozusagen "DPSS-S-DPSS" bzw. "DPSS-S₂-DPSS").

In der WO 2009/035881 wurde jedoch kein einziges DOPO-Derivat tatsächlich hergestellt und somit auch nicht charakterisiert oder nacharbeitbar offenbart, sondern ausschließlich nichtaromatische Verbindungen.

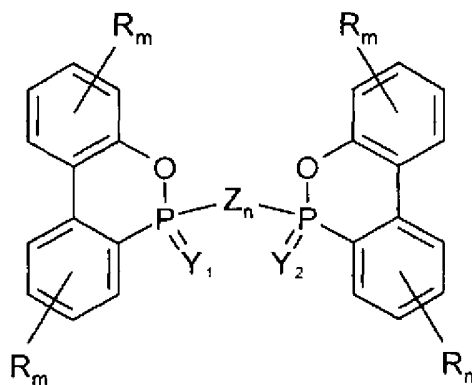
NACHGEREICHT

Auch in der österreichischen Patentanmeldung AT AM 1044/09 wurden vorteilhafte schwefelhaltige DOPO- und DOPS-Derivate vorgeschlagen und nacharbeitbar hergestellt und herausgefunden, dass diese Verbindungen, alleine oder in Kombination miteinander bzw. anderen schwefelhaltigen Verbindungen, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte FlammSchutzwirkung zeigen.

Konkret werden in AT AM 1044/09 neue Verbindungen der folgenden Formeln I und II, Syntheseverfahren dafür und ihre Verwendung als FlammSchutzmittel offenbart:



I



II

worin: X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist;

Y_1 , Y_2 und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;

mit der Maßgabe, dass in Formel I zumindest eines von X und Y_1 und in Formel II zumindest eines von Y_1 , Y_2 und Z ein Schwefelatom darstellt;

n eine ganze Zahl von zumindest 1 ist, wobei, wenn Z ein Sauerstoffatom ist, $n = 1$ ist, und wenn Z ein Schwefelatom ist, $n = 1$ bis 8 ist;

die Reste R jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellen; und

die m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen; sowie ringgeöffnete Hydrolysate dieser Verbindungen.

Die verbesserte Wirkung als FlammSchutzmittel wird erhöhter Gasphasenaktivität der neuen Verbindungen zugeschrieben.

In der nachfolgenden österreichischen Patentanmeldung AT AM 570/10 wurden weitere neue schwefelhaltige DOPO- und DOPS-Derivate, nämlich vier neue Ammoniumsalze von Verbindungen der Formel I und drei neue Dimere der Formel II, erstmalig synthetisiert und offenbart.

NACHGEREICHT

Die Ausrüstung von Polymerschäumen mit Flammenschutzmitteln ist für eine Vielzahl von Anwendungen von Bedeutung, beispielsweise für Polystyrol-Partikelschaumstoffe aus expandierbarem Polystyrol (EPS) oder für Polystyrol-Extrusionsschaumstoffplatten (XPS) zum Isolieren von Gebäuden. Dabei werden für Polystyrol-Homo- und Copolymere bisher überwiegend halogenhaltige, insbesondere bromierte organische Verbindungen wie Hexabromcyclododecan (HBCD), eingesetzt. Eine Reihe dieser bromierten Substanzen ist jedoch auf Grund ihrer potentiellen Umwelt- und Gesundheitsgefährdung in Diskussion bzw. bereits verboten.

Als Alternative existieren zahlreiche halogenfreie Flammenschutzmittel. Halogenfreie Flammenschutzmittel müssen jedoch zur Erreichung der gleichen Flammenschutzwirkung von halogenhaltigen Flammenschutzmitteln in der Regel in deutlich höheren Mengen eingesetzt werden.

Unter anderem aus diesem Grund können halogenfreie Flammenschutzmittel, die in kompakten thermoplastischen Polymeren einsetzbar sind, häufig nicht in gleicher Weise in Polymerschäumen eingesetzt werden, da sie entweder den Schäumprozess stören oder die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Polymerschäumstoffes beeinflussen. Bei der Herstellung von expandierbarem Polystyrol durch Suspensionspolymerisation können die hohen Flammenschutzmittelmengen außerdem die Stabilität der Suspension verringern und somit das Herstellungsverfahren stören bzw. beeinträchtigen.

Die Wirkung der bei kompakten Polymeren eingesetzten Flammenschutzmittel in Polymerschäumen ist häufig aufgrund der Besonderheiten derartiger Schaumstoffe und des unterschiedlichen Brandverhaltens bzw. wegen unterschiedlicher Brandtests nicht vorhersagbar.

Aus dem Stand der Technik sind diesbezüglich in der WO 2006/027241 halogenfreie Flammenschutzmittel für Polymerschäume beschrieben, die den Schäumprozess und die mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich beeinflussen und auch die Herstellung von überwiegend geschlossenzelligen Polymerschäumen ermöglichen. Bei diesen Flammenschutzmitteln handelt es sich um seit den frühen 1970er-Jahren bekannte und gebräuchliche Phosphorverbindungen, die beispielsweise gemäß der JP-A 2004-035495, der JP-A 2002-069313 oder der JP-A 2001-115047 herzustellen ist. Besonders bevorzugt wird das eingangs bereits erwähnte Phosphoroxid 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenantren-10-oxid (6H-Dibenz[c,e]-oxaphosphorin-6-oxid, DOP-O, CAS [35948-25-5]) erwähnt.

Auch bei diesem Flammenschutzmittel sind jedoch noch relativ hohe Konzentrationen an Flammenschutzmittel erforderlich, um zu einem qualitativ

entsprechenden Produkt zu gelangen und beeinflussen diese hohen Konzentrationen die Schaumstruktur und die Stabilität der Matrix relativ stark. Außerdem kann die europäische Brandklasse E getestet nach EN 11925 bzw. B1 getestet nach DIN 4102 nicht erfüllt werden.

Weiters wurde in der österreichischen Patentanmeldung AT 1058/2009 der Einsatz von den, in der AT AM 1044/09 beschriebenen, Verbindungen der obigen Formeln I und II, als Flammenschutzmittel in Polymerschaumstoffen und flammgeschützten, zumindest ein Treibmittel enthaltenden, expandierbaren Polymerisaten beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein halogenfreies flammgeschütztes, jedoch qualitativ entsprechendes, expandierbares Polymerisat zu schaffen, das ein besonderes Flammenschutzmittel enthält, das nur in geringen Mengen eingesetzt werden muss bzw. das den nachfolgenden Schäumprozess und die mechanischen Eigenschaften des Schaums nicht wesentlich beeinflusst.

Weiters ist es Aufgabe der Erfindung, ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung derartiger Polymerisate zu schaffen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen halogenfrei flammgeschützten, jedoch qualitativ entsprechenden, Polymerschaumstoff mit vorteilhaftem Brandverhalten sowie guten mechanischen Eigenschaften sowie ein vorteilhaftes Herstellungsverfahren dafür zu schaffen

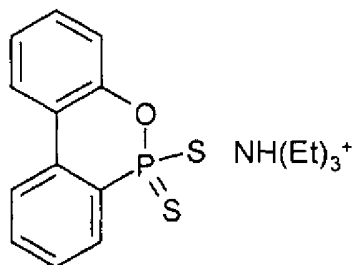
Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale der unabhängigen Ansprüche der Erfindung gelöst.

In Fortführung der Forschungen gelang es damit erstmalig, vier neue Ammoniumsalze von Verbindungen der Formel I und drei neue Dimere der Formel II zu synthetisieren und in expandierbaren Polymerisaten oder Polymerschaumstoffen einzusetzen und damit vorteilhafte Polymerisate und Polymerschaumstoffe zu erhalten, die gut flammgeschützt und einfach herzustellen waren und gute mechanische Eigenschaften aufwiesen.

Konkret betrifft die vorliegende Erfindung daher in einem ersten Aspekt neue flammgeschützte, treibmittelhaltige, expandierbare bzw. expandierfähige bzw. aufschäumbare Polymerisate, die als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der folgenden allgemeinen Formel (I) oder (II), bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon, enthalten und zwar:

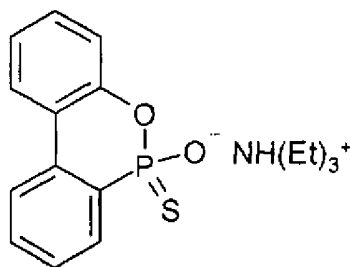
NACHGEREICHT

1) eine Verbindung der obigen Formel I, worin X und Y₁ beide Schwefel sind und der Schwefel an X als Ammoniumsalz von Triethylamin (TEA, N(Et)₃) vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz ("DOPS-SNH(Et)₃")

DOPS-SNH(Et)₃

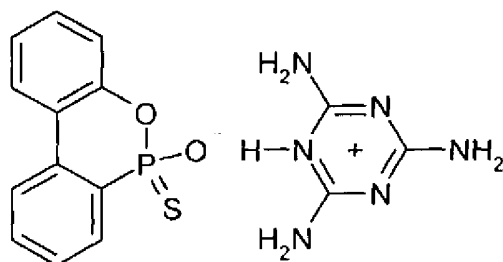
und/oder

2) eine Verbindung der obigen Formel I, worin X Sauerstoff ist, Y₁ Schwefel ist und der Sauerstoff an X als Ammoniumsalz von Triethylamin ("TEA", "N(Et)₃") vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz ("DOPS-ONH(Et)₃")

DOPS-ONH(Et)₃

und/oder

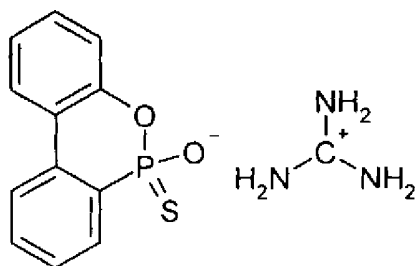
3) eine Verbindung der obigen Formel I, worin X Sauerstoff ist, Y₁ Schwefel ist und der Sauerstoff an X als Ammoniumsalz von Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, "Mel") vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-melaminiumsalz ("DOPS-OMel")



DOPS-OMel

und/oder

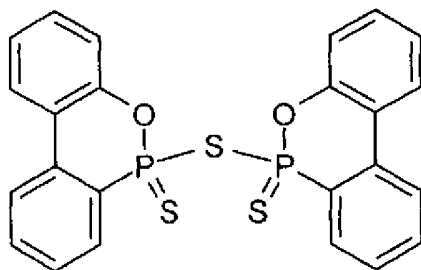
4) eine Verbindung der obigen Formel I, worin X Sauerstoff ist, Y, Schwefel ist und der Sauerstoff an X als Ammoniumsalz von Guanidin ("Gua") vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-guanidiniumsalz ("DOPS-OGua")



DOPS-OGua

und/oder

5) eine Verbindung der obigen Formel II, worin Y₁, Y₂ und Z jeweils Schwefel sind, n = 1 ist und kein Substituent R vorhanden ist, d.h. Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid ("DOPS-S-DOPS")

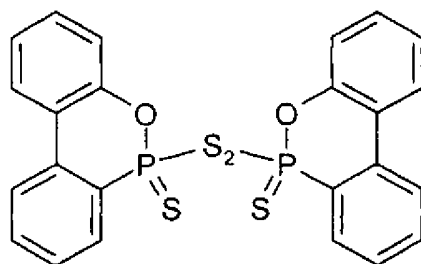


DOPS-S-DOPS

und/oder

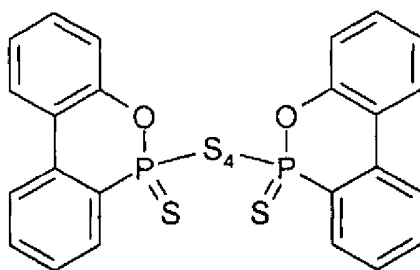
6) eine Verbindung der obigen Formel II, worin Y₁, Y₂ und Z jeweils Schwefel sind, n = 2 ist und kein Substituent R vorhanden ist, d.h. Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid ("DOPS-S₂-DOPS")

NACHGEREICHT

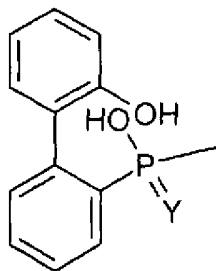
DOPS-S₂-DOPS

und/oder

7) eine Verbindung der obigen Formel II, worin Y₁, Y₂ und Z jeweils Schwefel sind, n = 4 ist und kein Substituent R vorhanden ist, d.h. Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid ("DOPS-S₄-DOPS")

DOPS-S₄-DOPS

Da der zyklische Thiophosphon- bzw. -phosphinsäureester von Verbindungen der Formel I oder II vom Fachmann unter geeigneten Bedingungen leicht hydrolysierbar ist, liegen auch "ringgeöffnete Hydrolysate" im Schutzzumfang der Erfindung. Darunter sind demzufolge Verbindungen zu verstehen, in denen die folgende Struktur enthalten ist:



wobei diese Struktur auch in einer oder in beiden der Monomereinheiten von Dimeren gemäß obiger Formel II vorkommen kann, so dass solche Dimere ebenfalls unter die Definition "ringgeöffnete Hydrolysate" fallen, da derartige Hydrolysate ebenfalls als Flammenschutzmittel wirksam sein können.

NACHGEREICHT

Wie einleitend erwähnt, sind die Strukturen DOPS-S-DOPS und DOPS-S₂-DOPS in der WO 2009/035881 zwar bereits formal beschrieben, allerdings wurden diese Verbindungen noch nicht synthetisiert oder näher charakterisiert. Dies ist erst jetzt gelungen, und es wurde auch erst jetzt herausgefunden, dass diese speziellen Verbindungen gegenüber anderen, verwandten Vertretern der offenbarten Verbindungsgruppen verbesserte Flammsechutzeigenschaften und dabei synergistische Wirkung mit elementarem Schwefel und anderen schwefelhaltigen Verbindungen aufweisen.

Wie in den späteren Ausführungsbeispielen gezeigt wird, weisen die obigen sieben neuen Verbindungen sehr gute Flammsechutzeigenschaften auf. Mit diesen Flammsechutzmitteln konnten Polymerisate und Polymerschäumstoffe mit verbesserter Flammsechutzwirkung und verbesserten Eigenschaften geschaffen werden. Zudem reichen bereits vergleichsweise geringere Mengen aus, um die gleiche Wirkung zu erzielen.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung wird dadurch gekennzeichnet, dass überraschend festgestellt wurde, dass die neuen Verbindungen in Kombination mit elementarem Schwefel und anderen schwefelhaltigen Verbindungen synergistische Wirkungen als Flammsechutzmittel aufweisen.

Auf diese Weise erhaltene expandierbare Polymerisate sind dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Flammsechutzmittel in Kombination mit elementarem Schwefel und/oder einer weiteren schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung eingesetzt wird, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew%, insbesondere in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 Gew%, vorzugsweise etwa 2 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers. Besonders vorteilhaft ist es, wenn diese weitere schwefelhaltige Verbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist, wobei zumindest eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt.

Als Schwefelverbindungen sind beispielsweise Sulfide, Sulfite, Sulfate, Sulfane, Sulfoxylate, Sulfone, Sulfonate, Thiosulfate, Thionite, Thionate, Disulfate, Sulfoxide, Schwefelnitride, Schwefelhalogenide und/oder Organoschwefelverbindungen wie Thiole, Thioether, Thiophene, etc. vorteilhaft einsetzbar.

Weiters haben sich Schwefelverbindungen als vorteilhaft erwiesen, die bei der Analyse mittels Thermogravimetrie (TGA) unterhalb von 115°C eine Gewichtsabnahme von kleiner 10 Gew.-% aufweisen, z.B. Ammoniumthiosulfat, Dicaprolactamdisulfid, Zinksulfid, Polyphenylensulfid, etc..

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist, wobei zumindest eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt, z.B. Disulfite, Dithionite, Cystin, Amylphenoldisulfid, Poly-tert-butylphenoldisulfid etc.

Vergleichsversuche belegen klar, dass die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung bei kombinierter Verwendung mit elementarem Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen, mit denen sie synergistische Wirkung zeigen, erheblich bessere Flammschutzwirkungen zeigen als das bekannte Additiv DOPO.

Bevorzugt enthalten die halogenfreien, flammgeschützten Polymerschäumstoffe ein thermoplastisches Polymer, insbesondere ein Styrolpolymer.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Polymerisate sind vorzugsweise expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) bzw. expandierbare Styrolpolymer Granulate (EPS). Diese bestehen vorteilhafterweise aus Homo- und Copolymeren von Styrol, vorzugsweise glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol-alpha-Methylstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE). Gerade für Polystyrol ist der Bedarf an qualitativ hochwertigen Produkten besonders hoch.

Die genannten Styrolpolymere können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyestern, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden.

Des weiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydienen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der expandierbaren Polymerisate besteht darin, dass die Verbindungen entweder alleine als Flammschutzadditiv, z.B. in Kunststoffmassen, eingesetzt werden können, wobei sie vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, vorliegen, oder aber als Bestandteil einer Flammschutzzusammensetzung, die darüber hinaus beliebige weitere, üblicherweise in solchen Zusammensetzungen enthaltene Komponenten umfassen kann. Dazu zählen beispielsweise organische Peroxide, z.B. Dicumylperoxid, Metallhydroxide, Stickstoffverbindungen, z.B. Melamine, Nanopartikel usw.

Die Wirksamkeit der Phosphorverbindungen kann durch den Zusatz geeigneter Flammschutzsynergisten, wie die thermischen Radikalbildner Dicumylperoxid, Diterbutylperoxid oder Dicumyl, noch weiter verbessert werden.

Auch können zusätzlich weitere Flammschutzmittel, wie Melamin, Melamincyanurate, Metalloxide, Metallhydroxide, Phosphate, Phosphinate oder Synergisten wie Sb_2O_3 oder Zn-Verbindungen, eingesetzt werden.

Wenn auf die vollständige Halogenfreiheit des Polymerisats oder des Polymerschaumstoffes verzichtet werden kann, können halogenreduzierte Schaumstoffe durch die Verwendung der Phosphorverbindungen und den Zusatz geringerer Mengen an halogenhaltigen, insbesondere bromierten Flammschutzmitteln, wie Hexabromcyclodecan (HBCD), bevorzugt in Mengen im Bereich von 0,05 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, hergestellt werden.

Die halogenfreien, flammgeschützten Polymerschaumstoffe weisen bevorzugt eine Dichte im Bereich von 8 bis 200 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 g/l auf und sind bevorzugt zu mehr als 80 %, besonders bevorzugt zu 95 bis 100%, geschlossen zellig.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Herstellung derartiger Polymerisate. Erfindungsgemäß können die eingangs erwähnten flammgeschützten, expandierbaren Polymerisate durch Beimischung der obenstehenden Flammschutzmittel und

NACHGEREICHT

gegebenenfalls von Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Eine vorteilhafte Verfahrensführung sieht dabei vor, dass das Flammschutzmittel und ein Treibmittel mit einer Styrolpolymerschmelze mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mischers gemischt und anschließend granuliert werden.

Alternativ kann vorgesehen werden, dass das Flammschutzmittel mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatförmigem Polystyrolpolymerisat zugemischt und aufgeschmolzen wird und die Schmelze anschließend imprägniert und granuliert wird.

Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass das Flammschutzmittel mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatförmigem EPS zugemischt wird und die Mischung anschließend aufgeschmolzen und granuliert wird.

Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass die Granulatherstellung durch Suspensions-Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart des Flammschutzmittels und eines Treibmittels erfolgt.

Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung wird dabei gleichzeitig mit dem Flammschutzmittel zugegeben.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen flammgeschützten expandierbaren Styrolpolymerisate (EPS) umfasst die Schritte:

- Gemeinsames Dosieren in einen Extruder von PS- oder EPS-Granulat mit einem Molekulargewicht von $M_w > 120\,000$ g/mol, bevorzugt von 150 000 bis 250 000 g/mol, besonders bevorzugt von 180 000 bis 220 000 g/mol, sowie von dem Flammschutzmittel und gegebenenfalls von einem oder mehreren weiteren Additiven,
- Gemeinsames Aufschmelzen aller Komponenten im Extruder
- Optionale Zudosierung zumindest eines Treibmittels
- Mischung aller Komponenten bei einer Temperatur $> 120^\circ\text{C}$
- Granulierung mittels druckbeaufschlagter Unterwassergranulierung, bei z.B. 1-20 bar, zu einer Granulatgröße < 5 mm, bevorzugt 0,2 bis 2,5 mm, bei einer Wassertemperatur von 30 bis 100°C , insbesondere 50 bis 80°C ,
- gegebenenfalls oberflächliche Beschichtung mit Coatingmitteln, z.B. Silikate, Metallsalze von Fettsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide.

Die erfindungsgemäßen halogenfrei flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymere (EPS) und Styrolpolymerextrusionschaumstoffe (XPS) können durch

NACHGEREICHT

Einmischen eines Treibmittels und einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder des Hydrolyseproduktes oder eines Salzes davon, und gegebenenfalls von Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung, in die Polymerschmelze und anschließende Extrusion zu Schaumstoffplatten, Schaumstoffsträngen, oder expandierbaren Granulaten hergestellt werden.

Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht > 120.000 , besonders bevorzugt im Bereich von 180.000 bis 220.000 g/mol auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbaus durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrezyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymere (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze. Als Treibmittel eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalischen Treibmittel, wie aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt. Für XPS werden bevorzugt CO_2 oder Mischungen mit Alkoholen oder Ketonen eingesetzt.

Die zugesetzte Treibmittelmenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen von 7 bis 200 g/l, bevorzugt 10 bis 50 g/l aufweisen.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis 660 g/l auf.

Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Füllstoffe,

Weichmacher, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Russ, Graphit oder Aluminiumpulver, gemeinsam oder räumlich getrennt, z.B. über Mischer oder Seitenextruder, zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein, ein Dispergierhilfsmittel, z.B. Organosilane, epoxygruppenhaltige Polymere oder Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, Phthalate, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft einen Polymerschaumstoff, insbesondere ein Styrolpolymer-Partikelschaumstoff oder einen extrudierten Polystyrol-Hartschaum (XPS), enthaltend als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon.

Vorteilhafterweise kann zusätzlich Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung enthalten sein.

Dieser Polymerschaumstoff ist erhältlich aus den erfindungsgemäßen flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, insbesondere aus expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS), insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Polymerisate oder durch Extrusion.

Ein besonders vorteilhafter Polymerschaumstoff hat eine Dichte zwischen 7 und 200 g/l und besitzt eine überwiegend geschlossenzellige Zellstruktur mit mehr als 0,5 Zellen pro mm³.

Erfindungsgemäß wird zumindest eine der genannten Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon, als Flammenschutzmittel in expandierbaren Polymerisaten, insbesondere in expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) bzw. expandierbaren Styrolpolymer Granulaten (EPS) oder in Polymerschaumstoffen, insbesondere in Styrolpolymer-Partikelschaumstoffen, erhältlich durch Aufschäumen aus expandierbaren Polymerisaten, oder in extrudierten Polystyrol-Hartschäumen (XPS), eingesetzt.

Zur Herstellung von flammgeschütztem extrudierten Polystyrol-Hartschaum (XPS) werden das Flammenschutzmittel und ein Treibmittel, und gegebenenfalls Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung, mit einer Styrolpolymerschmelze mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mixers gemischt

NACHGEREICHT

und anschließend geschäumt oder das Flammenschutzmittel wird mittels eines dynamischen bzw. statischen Mixers zu noch granulartförmigem Polystyrolpolymerisat zugemischt und aufgeschmolzen, und die Schmelze anschließend imprägniert und geschäumt.

Um dem Fachmann die Nacharbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate und Schaumstoffe zu gewährleisten, wird folgendes angeführt:

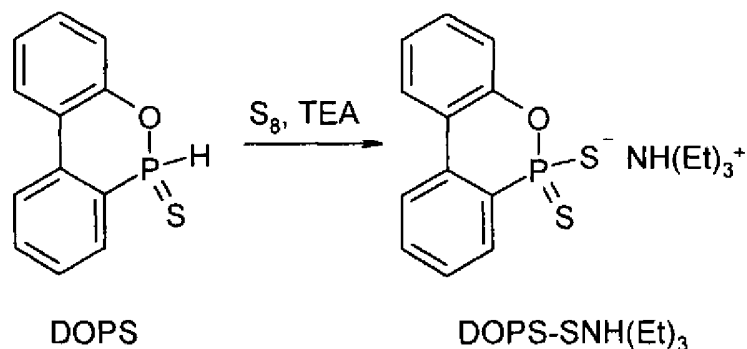
a) Herstellung der Flammenschutzmittel und ihrer Derivate:

Die genannten Flammenschutzmittel und ihre Derivate können beispielsweise hergestellt werden, indem ein 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren- (DOP-) Derivat, ausgewählt aus DOPS, DOPS-SH, DOPS-OH und DOPS-SNH(Et)₃ mit elementarem Schwefel, einer schwefelhaltigen Verbindung oder einem Amin zur gewünschten erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I oder II umgesetzt wird.

Mittels derartiger Synthesen können die neuen Verbindungen in sehr guten Ausbeuten und ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten wie Hydrolysaten oder Zersetzungsprodukten erhalten werden. Darüber hinaus sind weniger aufwändige Reinigungsschritte vonnöten, da Reste der bei der Herstellung eingesetzten Reaktionspartner, d.h. Reste von elementarem Schwefel oder Schwefelverbindungen, die FlammSchutzwirkung nicht beeinträchtigen, sondern im Gegenteil sogar synergistisch verstärken.

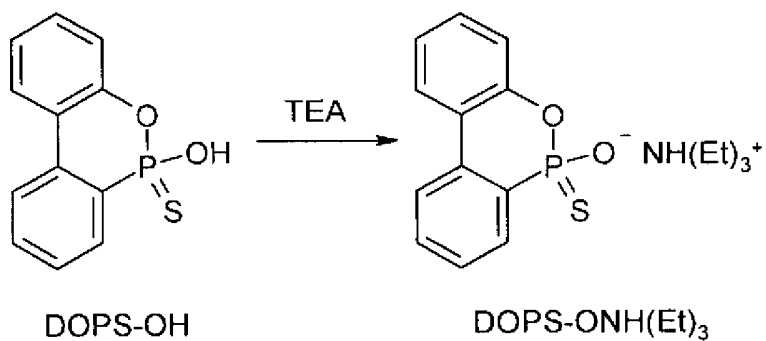
Besonders bevorzugte Reaktionen zum Erhalt der erfindungsgemäßen Verbindungen sind nachstehend angegeben:

Die Umsetzung von DOPS mit Schwefel und Triethylamin zu DOPS-SNH(Et)₃:

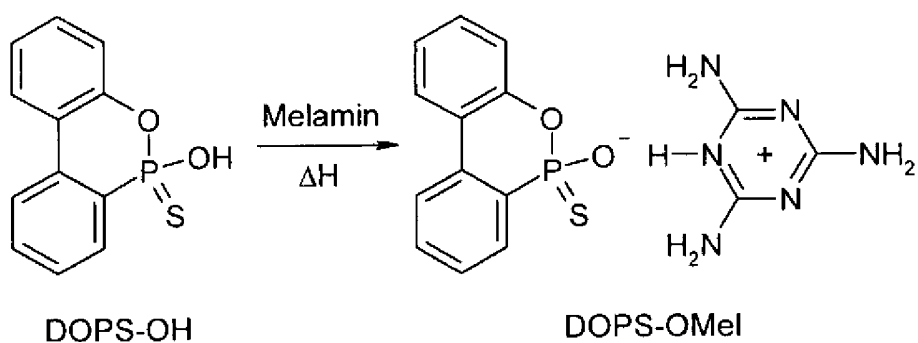


Die Umsetzung von DOPS-OH mit Triethylamin zu DOPS-ONH(Et)₃:

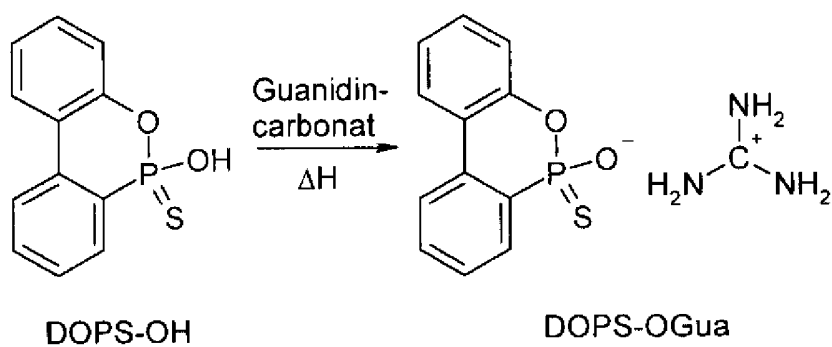
NACHGEREICHT



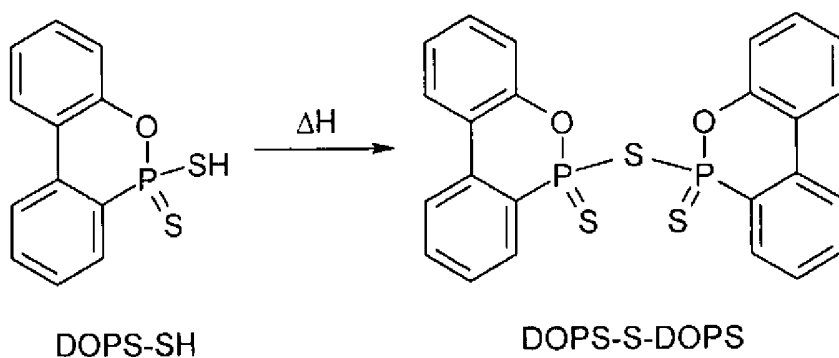
Die Umsetzung von DOPS-OH mit Melamin zu DOPS-OMel:



Die Umsetzung von DOPS-OH mit Guanidincarbonat zu DOPS-OGua:

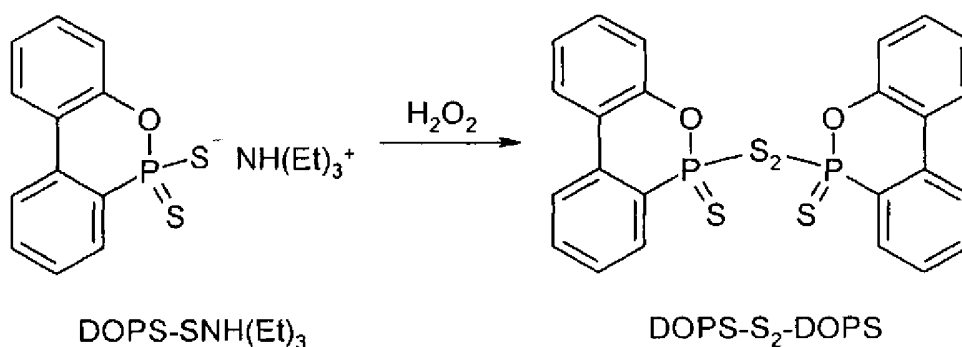


Die Dimerisierung von DOPS-SH zu DOPS-S-DOPS:

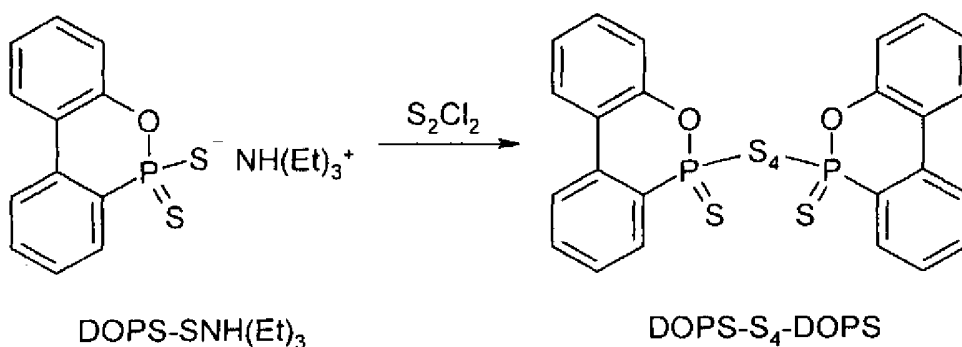


NACHGEREICHT

Die Umsetzung von DOPS-SNH(Et)₃ mit Wasserstoffperoxid unter gleichzeitiger Dimerisierung zu DOPS-S₂-DOPS:



Die Umsetzung von DOPS-SNH(Et)₃ mit Dischwefeldichlorid zu DOPS-S₄-DOPS:



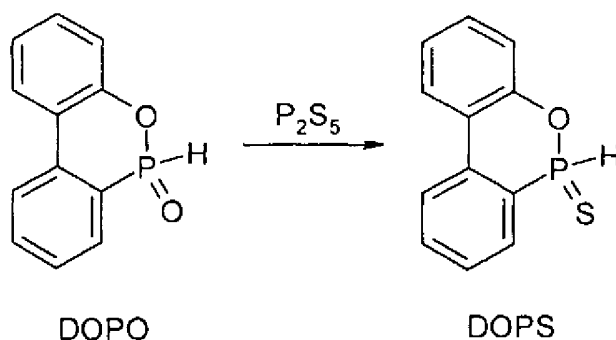
Diese Verbindungen können freilich auch auf anderen Wegen erhalten werden, wobei ein durchschnittlicher Fachmann - unter Berücksichtigung der speziellen Phosphorinchemie - eine Reihe von alternativen Synthesewegen ermitteln können sollte, und zwar sowohl solche, die bereits von einem DOP-Derivat ausgehen, als auch solche, bei denen der Dihydrooxaphosphaphenanthren-Grundkörper erst noch auszubilden ist, z.B. ähnlich jener in DE 20 34 887 offenbarten Synthese ausgehend von o-Phenylphenol.

In den nachfolgenden Beispielen werden bevorzugte Synthesen der relevanten Ausgangsprodukte und der neuen Verbindungen detailliert beschrieben. Die DOP-Ausgangsprodukte wurden, sofern nichts Gegenteiliges angegeben ist, gemäß der österreichischen Patentanmeldung AT AM 1044/09 hergestellt.

Synthesebeispiel 1

Herstellung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS) aus DOPO und Phosphorpentasulfid

NACHGEREICHT



Unter Inertgasspülung wurden 54 g (0,25 mol) DOPO in einen mit Thermometer, mechanischem Rührwerk und Rückflusskühler ausgestatteten Rundkolben eingebracht, wonach 150 ml luft- und feuchtigkeitsfreies Toluol zugesetzt wurden. Nach dem Erwärmen des Gemischs auf 50-55 °C wurden 27,8 g (0,0625 mol) P_2S_5 unter kräftigem Rühren zugesetzt. Die Temperatur wurde auf 45 °C absinken gelassen und unter fortgesetztem Rühren auf diesem Niveau gehalten. Im Verlauf der Reaktion wurde aus dem P_2S_5 eine zähe Masse. Nach 12-stündigem Rühren wurden weitere 10 g P_2S_5 zugesetzt, und es wurde weitere 5 h lang gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung vom zähen Bodensatz abdekantiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zum öligen Destillationsrückstand wurden 100 ml Chloroform zugesetzt. Eine geringe Menge an unlöslichem Feststoff wurde abfiltriert. Danach wurde das Filtrat 15 min lang unter Sauerstoffausschluss mit 100 ml 5%iger $NaHCO_3$ -Lösung gerührt, um noch enthaltene Spuren an DOPO zu entfernen. Die milchig-trübe Chloroform-Phase wurde abgetrennt, mit 100 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und durch Kieselgur filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert, wobei ein zähes Öl zurückblieb, das allmählich zu einem Feststoff erstarrte, der zu etwa 94 % aus DOPS bestand und aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Dabei wurden 41,8 g (72 % d.Th.) DOPS als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Fp.: 92-94 °C (Acetonitril)

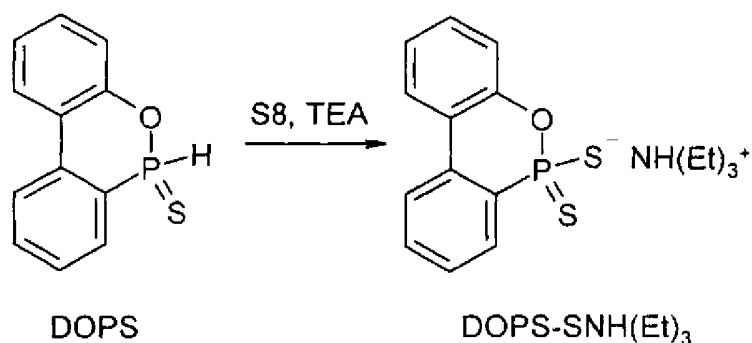
^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 58,6 ppm

MS: 232 ($C_{12}H_9OPS$)

Elementaranalyse: ber. P 13,35 %, gef. P 13,23 %

Beispiel 1

Herstellung von 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-SNH(Et)₃)



9,3 g (0,04 mol) DOPS und 1,31 g (0,041 mol) Schwefel wurden in 100 ml abs. Toluol 1,5 h lang bei 35 °C gerührt. Anschließend wurden 5,3 g (0,053 mol) Triethylamin unter Rühren zugetropft und die erhaltene Suspension 1 h lang bei etwa 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlenlassen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und unter leichtem Erwärmen im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden 13,4 g (92 % d.Th.) DOPS-SNH(Et)₃ als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

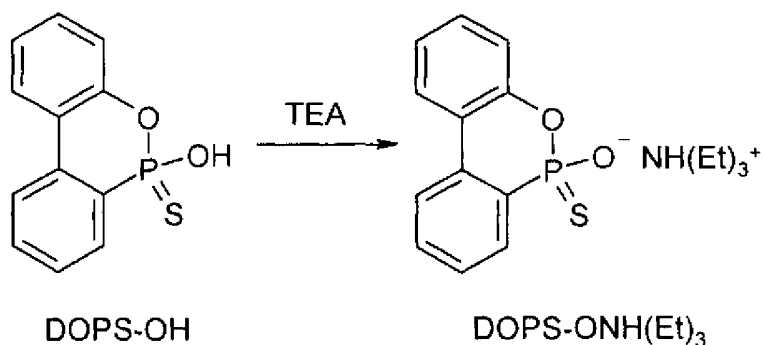
Fp.: 137-139 °C

³¹P-NMR (CDCl₃): 99,8 ppm

Elementaranalyse: ber. P 8,47 %, gef. P 8,32 %

Beispiel 2

Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-ONH(Et)₃)



Zu einer Suspension von 12,41 g (0,05 mol) DOPS-OH in 75 ml abs. Toluol wurden bei 60 °C innerhalb von 15 min 6 g (0,06 mol) Triethylamin unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 30 min lang gerührt und danach abgekühlt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde über eine Glasfritte abfiltriert, mit Ether gewaschen und unter leichtem Erwärmen im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden 13,4 g (99% d.Th.) DOPS-OH(Et)₃ als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

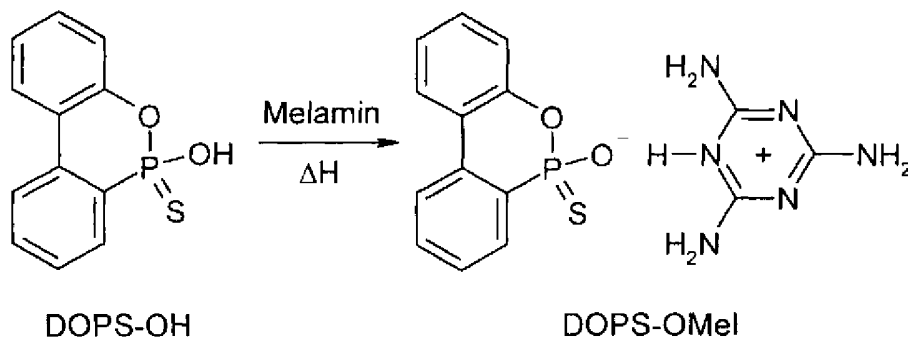
Fp.: 147-148,5 °C

^{31}P -NMR (CDCl_3): 61,3 ppm

Elementaranalyse: ber. P 8,86 %, gef. P 8,78 %

Beispiel 3

Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-melaminiumsalz (DOPS-OMel)



Unter Inertgaspülung wurden in einem mit einem mechanischen Rührer und einem Rückflusskühler ausgestatteten Rundkolben 126,1 g (1,0 mol) fein gemahlenes Melamin in 1300 ml Wasser bei Raumtemperatur vorgelegt. Dieser Suspension wurden unter starkem Rühren 248,2 g (1,0 mol) DOPS-OH zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 90 °C erhitzt und weitere 4 h lang bei gleicher Temperatur gerührt. Der beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstandene rührbare Brei wurde filtriert, und der Filterkuchen wurde bis zu einer Restfeuchte < 0,1 % (Karl Fischer) bei 70 °C an der Luft getrocknet und anschließend vermahlen, wobei 365,7 g (98 % d.Th.) DOPS-OMel als feinkristalliner, weißer Feststoff erhalten wurden.

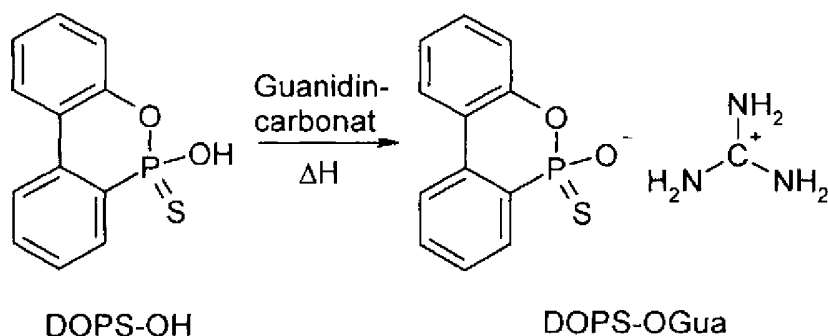
Fp.: 275 °C (Zers.) (H_2O)

^{31}P -NMR (MeOH-d_4): 60,7 ppm

Elementaranalyse: ber. P 8,27 %, N 22,44 %, gef. P 8,19 %, N 22,42

Beispiel 4

Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-guanidiniumsalz (DOPS-OGua)



Unter Inertgasspülung wurden in einem mit einem mechanischen Rührer und einem Rückflusskühler ausgestatteten Rundkolben 90,1 g (0,5 mol) Guanidincarbonat in 300 g Wasser bei 60 °C gelöst. Unter starkem Rühren wurden zu dieser Lösung portionsweise und unter Vermeidung zu starker Gasentwicklung 248,2 g (1,0 mol) DOPS-OH zugesetzt. Die erhaltene Suspension wurde zunächst bei Normaldruck auf 140 °C und nach Ende der Dampfbildung im Wasserstrahlvakuum auf 185 °C erhitzt, um das Wasser zu entfernen. Nach dem Ausgießen, Kühlen und Vermahlen der gebildeten wasserfreien Schmelze wurden 304,5 g (99 % d.Th.) DOPS-OGua als bernsteinfarbenes Pulver erhalten.

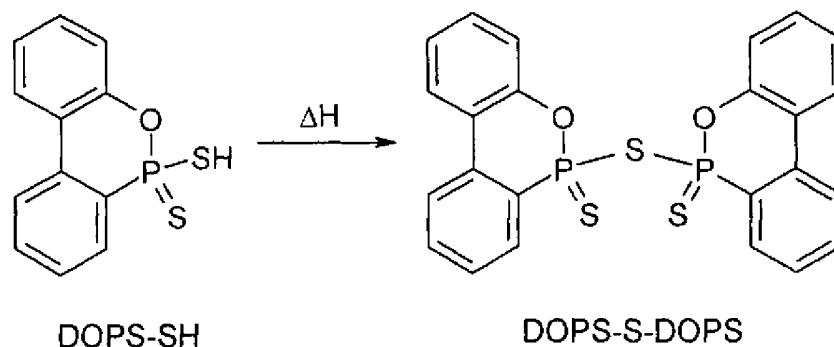
Fp.: 173-179 °C (H₂O)

³¹P-NMR (Aceton-d₆): 57,9 ppm

Elementaranalyse: ber. P 10,07 %, N 13,67 %, gef. P 10,27 %, N 13,69

Beispiel 5

Herstellung von Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid (DOPS-S-DOPS)



13,21 g (0,05 mol) DOPS-SH wurden in 120 ml Acetonitril 2 h lang unter Rückfluss und Inertgasatmosphäre gerührt, wobei ein körniger Festsstoff gebildet wurde, der abfiltriert und anschließend 1 h lang in Xylol unter Rückfluss gerührt wurde. Danach wurde der Feststoff abfiltriert, mit warmem Chloroform und danach mit Diethylether

gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. So wurden 7,7 g (78 % d.Th.) DOPS-S-DOPS als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

Fp.: 237-239 °C (Xylol)

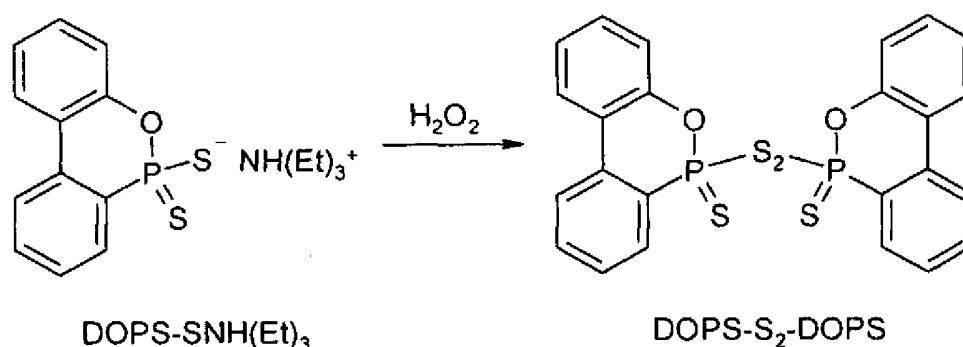
^{31}P -NMR (CDCl_3): 74,1 ppm; 74,8 ppm

MS: 494 ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_3$)

Elementaranalyse: ber. P 12,53 %, gef. P 12,41 %

Beispiel 6

Herstellung von Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid (DOPS-S₂-DOPS)



Zu einer Suspension von 5,48 g (0,015 mol) DOPS-ONH(Et)₃ in 50 ml abs. Toluol wurden bei etwa 20 °C mithilfe einer Spritze 0,66 g (0,018 mol) 37%ige Salzsäure zugesetzt, wonach 5,6 g (0,016 mol) einer 10%igen Lösung von Wasserstoffperoxid in Ethylacetat innerhalb von 10 min unter kräftigem Rühren zugetropft wurden. Nach weiteren 30 min wurden 0,75 ml Triethylamin zugesetzt, um überschüssige Salzsäure zu neutralisieren, wonach die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert wurden. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch aus 75 ml Wasser und 25 ml Ethanol etwa 15 min lang unter leichtem Erwärmen gerührt, um Triethylamin-hydrochlorid aufzulösen. Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt und ein weiteres Mal in Wasser/Ethanol gerührt. Das nach erneutem Absaugen und Trocknung unter leichtem Erwärmen im Vakuum erhaltene weiße Pulver wurde aus Acetonitril umkristallisiert, wobei 3,20 g (81 % d.Th.) DOPS-S₂-DOPS erhalten wurden.

Fp.: 126-130 °C (Zers.) (Acetonitril)

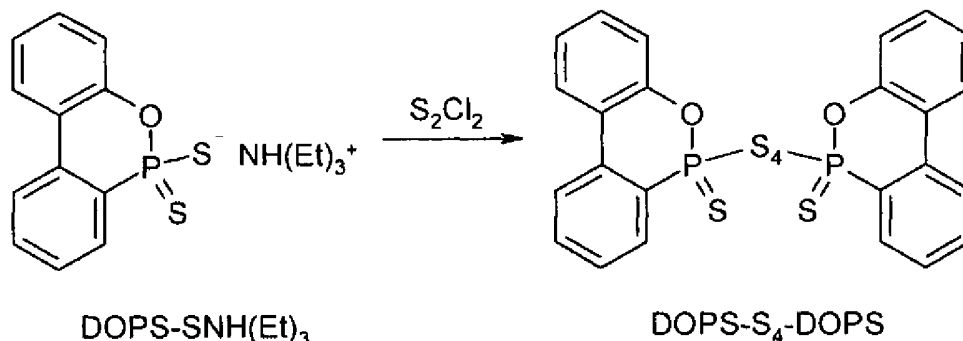
^{31}P -NMR (CDCl_3): 84,28 ppm; 84,65 ppm

MS: 526 ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$)

Elementaranalyse: ber. P 11,76 %, gef. P 11,62 %

Beispiel 7

Herstellung von Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid (DOPS-S₄-DOPS)



Zu einer Suspension von 2,75 g (0,0075 mol) DOPS-ONH(Et)₃ in 50 ml abs. Toluol wurden bei etwa 20 °C mithilfe einer Spritze 0,51 g (0,00375 mol) Dischwefeldichlorid innerhalb von 5 min zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt, wonach die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert wurden. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch aus 50 ml Wasser und 10 ml Ethanol etwa 30 min lang bei 35 °C gerührt, um Triethylamin-hydrochlorid aufzulösen. Anschließend wurde der Feststoff abgesaugt und ein weiteres Mal in einem Gemisch aus 30 ml Wasser und 20 ml Ethanol gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert und anschließend unter leichtem Erwärmen im Vakuum getrocknet, wobei 1,9 g (86 % d.Th.) DOPS-S₄-DOPS als weißer Feststoff erhalten wurden.

Fp.: ab ca. 150 °C (Zers.) (Acetonitril)

³¹P-NMR (CDCl₃): 84,0 ppm; 84,5 ppm

MS: 590 (C₂₄H₁₆O₂P₂S₆)

Elementaranalyse: ber. P 10,49 %, gef. P 10,56 %

b) Herstellung von expandierbaren Polymerisaten mit derartigen Flammschutzmitteln:

Dazu ist grundsätzlich zu bemerken, dass die Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, z.B. von EPS, in Form von Granulaten bzw. Perlen, dem Fachmann seit langem bekannt ist und die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate mit obenstehenden Flammschutzmitteln im wesentlichen analog funktioniert. So können beispielsweise die Ausführungsbeispiele der WO 2006/027241 herangezogen werden, wobei statt der dort verwendeten Phosphorverbindungen, die in vorliegender

NACHGEREICHT

Erfindung genannten Flammenschutzmittel verwendet werden. Ebensolches gilt auch für die Polymerschaumstoffe bzw. für XPS.

Ergänzend wird auf die Inhalte der AT 1044/09, der AT 570/210 sowie der AT 1058/2009 hingewiesen und werden die dort offenbarten Verfahren zur Herstellung der relevanten Substanzen bzw. Polymerisate in den Inhalt der vorliegenden Anmeldung aufgenommen.

Damit ist der Fachmann in der Lage, die gewünschten Flammenschutzmittel als solche, sowie allenfalls für deren Herstellung benötigte Ausgangsprodukte, sowie die erfindungsgemäßen Polymerisate und Polymerschaumstoffe herzustellen.

konkrete Ausführungsbeispiele:

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend nunmehr beispielhaft anhand von konkreten, jedoch nicht einschränkend zu verstehenden, Ausführungsbeispielen detailliert beschrieben.

Vergleichsbeispiele (siehe auch Tabelle 3):

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel – 10 % DOPO):

Einem Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD: 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit MW/Mn=2,5) wurde im Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders 10 Gew% 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, beigemischt und im Extruder bei 190°C aufgeschmolzen. Die so enthaltene Polymerschmelze wurde mit einem Durchsatz von 20 kg/h durch eine Düsenplatte gefördert und mit einem druckbeaufschlagten Unterwassergranulierer zu kompakten EPS-Granulaten granuliert.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel - 15 % DOPO):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 15 Gew% 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel - 5 % Schwefel):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass nur 5 Gew% gelber Schwefel, bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

NACHGEREICHT

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 4 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-SNH(Et)₃):

Einem Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD; 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit Mw/Mn=2,5) wurde im Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders 10 Gew% 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-SNH(Et)₃), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, beigemischt und im Extruder bei 190°C aufgeschmolzen. Die so enthaltene Polymerschmelze wurde mit einem Durchsatz von 20 kg/h durch eine Düsenplatte gefördert und mit einem druckbeaufschlagten Unterwassergranulierer zu kompakten EPS-Granulaten granuliert.

Die folgenden Ausführungsbeispiele wurden analog bzw. bei gleichen Bedingungen zu den Beispielen 1 bis 4 durchgeführt, jedoch mit unterschiedlichen Flammenschutzmitteln bzw. Synergisten. Die Angaben in Gew% sind jeweils auf das erhaltene EPS-Granulat bezogen:

Beispiel 5 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-SNH(Et)₃ + 2% Schwefel):

10 Gew% 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-SNH(Et)₃) und 2 Gew% gelber Schwefel

Beispiel 6 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-ONH(Et)₃):

10 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-ONH(Et)₃)

Beispiel 7 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-ONH(Et)₃ + 2% Schwefel):

10 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-ONH(Et)₃) und 2 Gew% gelber Schwefel

Beispiel 8 (Ausführungsbeispiel – 7,5 % DOPS-OMel + 2% Schwefel):

7,5 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-melaminiumsalz (DOPS-OMel) und 2 Gew% gelber Schwefel

Beispiel 9 (Ausführungsbeispiel – 7,5 % DOPS-OMel + 5% BBDS):

7,5 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-melaminiumsalz (DOPS-OMel) und 5 Gew% Bis(benzothiazolyl)disulfid (BBDS)

Beispiel 10 (Ausführungsbeispiel – 7,5 % DOPS-OGua + 2% Schwefel):

7,5 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-guanidiniumsalz (DOPS-OGua) und 2 Gew% gelber Schwefel

Beispiel 11 (Ausführungsbeispiel – 7,5 % DOPS-OGua + 5% BBDS):

7,5 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-guanidiniumsalz (DOPS-OGua) und 5 Gew% Bis(benzothiazolyl)disulfid (BBDS)

Beispiel 12 (Ausführungsbeispiel – 7,5 % DOPS- S-DOPS + 2% Schwefel):

7,5 Gew% Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid (DOPS-S-DOPS) und 2 Gew% gelber Schwefel

Beispiel 13 (Ausführungsbeispiel – 7,5 % DOPS- S-DOPS + 5% DCDS):

7,5 Gew% Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid (DOPS-S-DOPS) und 5 Gew% N,N'-Dicaprolactamdisulfid (DCDS)

Beispiel 14 (Ausführungsbeispiel – 7,5 % DOPS- S-DOPS + 5% BBDS):

7,5 Gew% Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid (DOPS-S-DOPS) und 5 Gew% Bis(benzothiazolyl)disulfid (BBDS)

Beispiel 15 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-S₂-DOPS):

10 Gew% Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid (DOPS-S₂-DOPS)

Beispiel 16 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-S₂-DOPS + 2% Schwefel):

10 Gew% Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid (DOPS-S₂-DOPS) und 2 Gew% gelber Schwefel

Beispiel 17 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-S₄-DOPS):

10 Gew% Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid (DOPS-S₄-DOPS)

Beispiel 18 (Ausführungsbeispiel - 10 % DOPS-S₄-DOPS + 2% Schwefel):

10 Gew% Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid (DOPS-S₄-DOPS) und 2 Gew% gelber Schwefel

NACHGEREICHT

Vergleichsversuche - Nachweise der Wirksamkeit:

a) Wirksamkeit bei kompaktem Polystyrol:

Schon bei kompaktem Polystyrol zeigten sich vorteilhafte Wirkungen der obengenannten Flammschutzmittel:

Aus Polystyrol-Granulat (M_w : ca. 192.000 g/mol, T_g : ca. 94 °C) wurden wie folgt Probenkörper geformt. Das Granulat wurde zu einem Pulver vermahlen und in einem Mörser mit den jeweiligen Additiven vermischt. Je 12 g dieser Feststoff-Mischungen wurden in Aluminiumtiegel eingewogen, die anschließend in einen vorgeheizten Trockenschrank gestellt und so lange bei der jeweils erforderlichen Temperatur darin belassen wurden, bis das Pulver zu kompakten Platten verschmolzen war. Die dafür erforderliche Temperatur ist von der Zusammensetzung der jeweiligen Mischung abhängig und lag bei den untersuchten Probekörpern zwischen 165 und 195 °C, und der Schmelzvorgang war nach 10 bis 20 min beendet, wie dies in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist. Nach dem Abkühlen wurden die Platten aus den Aluminiumtiegeln entnommen und zu Prüfkörpern für die Flammschutztests zersägt.

Zur Untersuchung der Nachbrenndauer (in s) bei Beflammung wurden gemäß UL94 Probenkörper mit 70 x 13 x 4 mm hergestellt. Kürzere Brenndauer-Werte stehen folglich für bessere Brandschutzwirkung.

Bei UL94 handelt es sich um die Prüfvorschrift der Underwriters Laboratories, die inhaltsgleich in die IEC/DIN EN 60695-11-10 und -20 übernommen wurde. Dabei wirken Zündflammen mit einer Leistung von 50 W zweimal kurzzeitig auf den Probenkörper ein, wobei bei der Vertikalprüfung die Brennzeit und das Abfallen brennender Teile mithilfe eines unterhalb des Probenkörpers angeordneten Wattebauschs bewertet werden. Die Klassifizierung erfolgt in den Stufen "V0", "V1" und "V2", die in nachstehender Tabelle 1 erläutert werden. Die Klassifizierung "V0" stellt demnach die höchste Anforderung beim Brandschutz dar.

Tabelle 1: UL94-Klassifizierung

Klassifizierung	V0	V1	V2
Nachbrennzeit nach jeder Beflammung	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Gesamtbrenndauer je Satz (10 Beflammungen)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Nachbrennzeit/Nachglühen nach der 2. Beflammung	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Abbrand bis zur Haltekammer	nein	nein	nein
Entzündung der Watte	nein	nein	ja

NACHGEREICHT

Die für die Probenkörper erhaltenen Ergebnisse des Brandschutztests sind in nachstehender Tabelle 2 angeführt und stellen Mittelwerte von je vier Messungen dar.

Tabelle 2: Brandschutztests gemäß UL94 für kompaktes Polystyrol

Versuch Nr.	Polystyrol (Gew.-%)	Additiv(e), Gew.-%	Verarbeitungsbedingungen	Brenndauer (s)
1	100	-	180 °C 15 min	keine Selbstverlöschung
2	97	Vergl.: Schwefel, 3	180 °C 12 min	keine Selbstverlöschung
3	95	Vergl.: Schwefel, 5	180 °C 12 min	40
4	95	Vergl.: DOPO, 5	180 °C 12 min	keine Selbstverlöschung
5	90	Vergl.: DOPO, 10	180 °C 12 min	24
6	95	Vergl.: BBDS, 5	180 °C 15 min	7,2
7	92,5	Vergl.: DOPO, 5 BBDS, 2,5	180 °C 14 min	4,0
8	92,5	Erf.: DOPS-SNH(Et) ₃ , 7,5	175 °C 14 min	33
9	91	Erf.: DOPS-SNH(Et) ₃ , 7,5 Schwefel, 1,5	175 °C 15 min	4,6
10	93	Erf.: DOPS-ONH(Et) ₃ , 7	175 °C 13 min	33
11	91,5	Erf.: DOPS-ONH(Et) ₃ , 7 Schwefel, 1,5	180 °C 14 min	11
12	95,5	Erf.: DOPS-OMel, 2,5 Schwefel, 2	190 °C 15 min	7,6
13	92	Erf.: DOPS-OMel, 3 BBDS, 5	190 °C 15 min	17,5
14	94,5	Erf.: DOPS-OGua, 3,5 Schwefel, 2	190 °C 15 min	5,7
15	92	Erf.: DOPS-OGua, 3 BBDS, 5	190 °C 15 min	17,5
16	94	Erf.: DOPS-S-DOPS, 3,5 Schwefel, 2,5	175-180 °C 14 min	1,9
17	91,5	Erf.: DOPS-S-DOPS, 3,5 DCDS, 5	170 °C 12 min	29
18	92,5	Erf.: DOPS-S-DOPS, 2,5 BBDS, 5	195 °C 14 min	2,0
19	94,3	Erf.: DOPS-S ₂ -DOPS, 5,7	173-176 °C 14 min	6,1
20	94	Erf.: DOPS-S ₂ -DOPS, 3,5 Schwefel, 2,5	175 °C 14 min	17
21	94	Erf.: DOPS-S ₄ -DOPS, 6	175 °C 14 min	22
22	94,5	Erf.: DOPS-S ₄ -DOPS, 4 Schwefel, 1,5	175 °C 14 min	19

DCDS: N,N'-Dicaprolactamdisulfid

BBDS: Bis(benzothiazolyl)disulfid

NACHGEREICHT

Die obigen Ergebnisse belegen klar, dass die obenstehenden Verbindungen bei kompakten Polymeren, mitunter erheblich, bessere Flamschutzwirkung zeigen als das bekannte Additiv DOPO. Insbesondere ist dies der Fall bei kombinierter Verwendung mit elementarem Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen, mit denen sie synergistische Wirkung zeigen. Zudem ist die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen in eine Harzmasse in den meisten Fällen gegenüber DOPO erleichtert.

Darüber hinaus zeigt die obige Tabelle aber auch klar, dass der Synergismus dieser Verbindungen substanzspezifisch ist, d.h. nicht jede schwefelhaltige, als flamschutzfördernd bekannte Verbindung wirkt in gleichem Ausmaß synergistisch, wenn überhaupt. Beispielsweise liefert das Melaminium- bzw. Guanidiniumsalz von DOPS (Versuche 12 bis 15) mit Schwefel wesentlich bessere Ergebnisse als mit BBDS, obwohl BBDS bei alleinigem Einsatz bessere Flamschutzwirkung aufweist als die gleiche Gewichtsmenge an Schwefel. Diese Spezifität des Synergismus wird auch durch die Versuche 16 bis 18 belegt, in denen das Dimer DOPS-S-DOPS mit Schwefel und BBDS als Synergisten ausgezeichnete Ergebnisse liefert, während mit DCDS eine, allgemein betrachtet, durchschnittliche, im Vergleich mit den übrigen Zusammensetzungen der Erfindung jedoch eher schlechte Leistung erzielt wird.

Der Versuch, die mitunter ausgezeichneten Ergebnisse des Dimers DOPS-S-DOPS durch die Gegenwart der doppelten molaren Menge an Phosphor und sogar der dreifachen Menge an Schwefel bei gleichen Gewichtsanteilen zu erklären, wird durch die Versuche 19 bis 22 mit DOPS-S₂-DOPS und DOPS-S₄-DOPS widerlegt. Obwohl in derselben Gewichtsmenge dieser Verbindungen zunehmend mehr Schwefel vorhanden ist, verschlechtern sich die Brenndauer-Werte sogar.

Zusammenfassend belegen die obigen Versuche klar die Eignung dieser DOPS-Derivate als Flamschutzmittel, alleine oder in Kombination mit einem weiteren, synergistisch wirkenden Additiv, wobei dieser Synergismus hierin als substanzspezifisch identifiziert wurde.

b) Wirksamkeit bei expandierbaren Polymerisaten bzw. Polymerschaumstoffen:

Auch für die erfindungsgemäßen flammgeschützten expandierbaren treibmittelhaltigen Polymerisate sowie für die daraus herstellbaren Polymerschaumstoffe - für die, wie bereits einleitend erwähnt, besondere Probleme und Anforderungen bestehen - zeigt sich ein eindeutiges Ergebnis, das die, gleich in mehrfacher Hinsicht bestehenden, Vorteile der obenstehenden Flamschutzmittel bestätigt:

NACHGEREICHT

Nachfolgende Tabelle 3 stellt die Ergebnisse übersichtlich nebeneinander, wobei das Brandverhalten von definierten Prüfkörpern überprüft wurde.

Tabelle 3: Prüfung der expandierbaren Polymerisate bzw. der Polymerschaumstoffe

Versuch Nr.	FR	Gew %	Synergist	Gew %	EN 11925 (euroclass E)	DIN 4102 (Klasse B2)
1	DOPO	10			nicht bestanden	nicht bestanden
2	DOPO	15			bestanden	nicht bestanden
3			Schwefel	5	nicht bestanden	nicht bestanden
4	DOPS-SNH(Et) ₃	10			bestanden	nicht bestanden
5	DOPS-SNH(Et) ₃	10	Schwefel	2	bestanden	bestanden
6	DOPS-ONH(Et) ₃	10			bestanden	nicht bestanden
7	DOPS-ONH(Et) ₃	10	Schwefel	2	bestanden	bestanden
8	DOPS-OMel	7,5	Schwefel	2	bestanden	bestanden
9	DOPS-OMel	7,5	BBDS	5	bestanden	nicht bestanden
10	DOPS-OGua	7,5	Schwefel	2	bestanden	bestanden
11	DOPS-OGua	7,5	BBDS	5	bestanden	nicht bestanden
12	DOPS-S-DOPS	7,5	Schwefel	2	bestanden	bestanden
13	DOPS-S-DOPS	7,5	DCDS	5	bestanden	nicht bestanden
14	DOPS-S-DOPS	7,5	BBDS	5	bestanden	bestanden
15	DOPS-S ₂ -DOPS	10			bestanden	bestanden
16	DOPS-S ₂ -DOPS	7,5	Schwefel	2	bestanden	nicht bestanden
17	DOPS-S ₄ -DOPS	10			bestanden	nicht bestanden
18	DOPS-S ₄ -DOPS	7,5	Schwefel	2	bestanden	nicht bestanden

* ... bezogen auf Polystyrol

NACHGEREICHT

Die mit Versuch 1 bis 18 bezeichneten und in der linken Spalte verzeichneten Ergebnisse wurden durch Versuche mit Produkten bzw. Prüfkörpern erhalten auf Basis der zuvor beschriebenen Vergleichs- und Ausführungsbeispiele 1 bis 18 gewonnen.

Dabei stellen die Versuche 1, 2 und 3 Referenzen dar, die einem, nur mit dem bekannten Flammschutzmittel DOPO flammgeschützten oder nur den Synergisten Schwefel enthaltenden, Polymerisat bzw. Schaumstoff entsprechen.

im Detail:

Brandprüfung nach EN 11925 (Spalte 6 in Tab. 3) und DIN 4102 (Spalte 7 in Tab. 3):

Die aus den Beispielen 1 bis 18 erhaltenen EPS-Granulate wurden mit gesättigtem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen mit einer Rohdichte von 15 bis 25 kg/m³ vorgeschäumt, für 24 Stunden zwischengelagert und in einem Formteilautomaten zu Schaumstoffplatten geformt. Aus den Schaumstoffplatten wurden Prüfkörper mit 2 cm Dicke geschnitten, die nach 72 Stunden Konditionierung bei 70°C den Brandtests nach EN 11925 und DIN 4102 unterzogen. Mit „bestanden“ wurden jene Tests bezeichnet, die nach EN 11925 die Europäische Brandklasse E bzw. nach DIN 4102 die Brandklasse B2 erreicht haben.

Dabei ist zu erkennen, dass bei den betrachteten Systemen die Brandklasse E nach EN 11925 eher erreicht werden konnte als die Brandklasse B2 nach DIN 4102.

Die Ergebnisse der Versuche 4 bis 18 zeigen, dass alle betrachteten DOPS-Derivate bessere Ergebnisse zeigen bzw. bereits in geringeren Mengen wirken als das bekannte Flammschutzmittel DOPO (Versuche 1 und 2).

Um die Brandklasse E nach EN 11925 zu erreichen, sind bei DOPS-SNH(Et)₃ (Versuch 4) und DOPS-ONH(Et)₃ (Versuch 6) nur 2/3 der Einsatzmenge von DOPO (Versuch 2) notwendig. Durch den Einsatz von 2 Gew% Schwefel kann bei diesen DOPS-Derivaten die Brandklasse B2 nach DIN 4102 erreicht werden (Versuche 5 und 7).

Die synergistische Wirkung von 2 Gew% Schwefel zeigt sich auch bei DOPS-OMel (Versuch 8), DOPS-OGua (Versuch 10) und DOPS-S-DOPS (Versuch 12). Geringere synergistische Wirkung zeigten bei diesen Derivaten 5 Gew% BBDS (Versuche 9 und 11) bzw. 5 Gew% DCDS (Versuch 13), während 5 Gew% BBDS in Kombination mit 7,5 Gew% DOPS-S-DOPS (Versuch 14) ausreichen, um die Brandklasse B2 zu erreichen.

Eine Sonderstellung nimmt DOPS-S₂-DOPS ein, das bei einer Konzentration von 10 Gew% die Anforderungen der Brandklassen B2 und E erfüllt, während die Kombination von 7,5 Gew% DOPS-S₂-DOPS und 2 Gew% Schwefel die Anforderungen der Klasse B2 nicht erreicht.

NACHGEREICHT

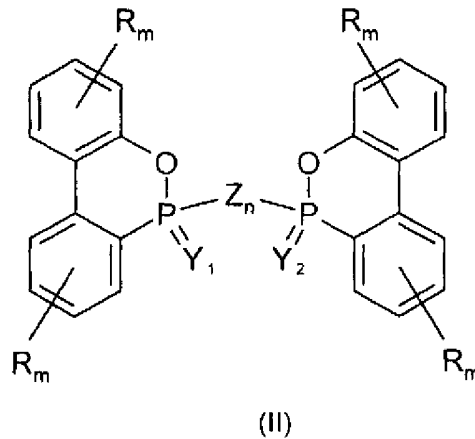
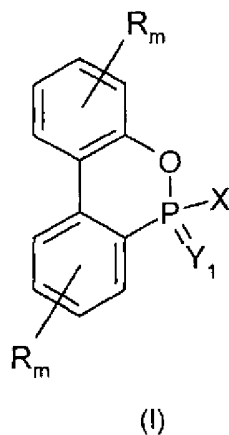
Die Brandschutzsysteme der Versuche 17 (10 Gew% DOPS-S₄-DOPS) und 18 (7,5 Gew% DOPS-S₄-DOPS + 2 Gew% Schwefel) genügen den Anforderungen der Brandklasse E nach EN 11925, nicht aber denen der Klasse B2 nach Din 4102.

Insgesamt gesehen, sind die erfindungsgemäßen Polymerisate und Schaumstoffe somit vorteilhafter als mit DOPO als Brandschutzmittel ausgerüstete Polymerisate bzw. Schaumstoffe.

NACHGEREICHT

Patentansprüche:

1. Flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate, in denen als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der folgenden allgemeinen Formel (I) oder (II), bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon, enthalten ist:

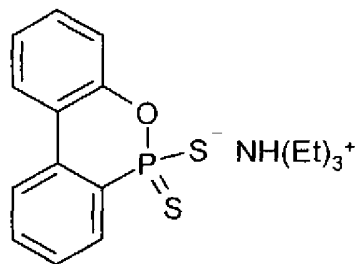


worin:

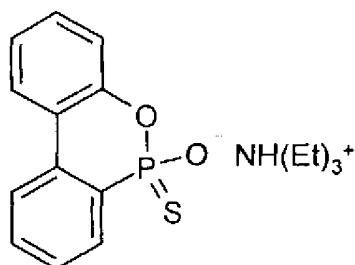
- X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist;
- Y_1 , Y_2 und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;
- mit der Maßgabe, dass in Formel (I) zumindest eines von X und Y_1 und in Formel (II) zumindest eines von Y_1 , Y_2 und Z ein Schwefelatom darstellt;
- n eine ganze Zahl von zumindest 1 ist, wobei, wenn Z ein Sauerstoffatom ist, $n = 1$ ist, und, wenn Z ein Schwefelatom ist, $n = 1$ bis 8 ist;
- die Reste R jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellen; und
- die m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen,

dadurch gekennzeichnet, dass

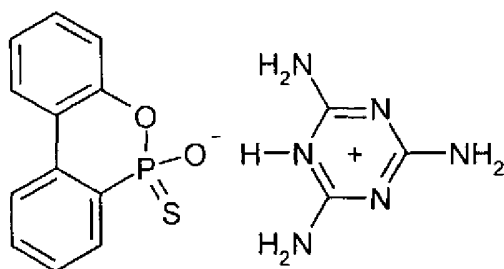
a) X und Y_1 in Formel I beide Schwefel sind und der Schwefel an X als Ammoniumsalz von Triethylamin (TEA, $N(Et)_3$) vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz ("DOPS-SNH(Et)₃");

DOPS-SNH(Et)₃ ; oder

b) X in Formel I Sauerstoff ist, Y₁ Schwefel ist und der Sauerstoff an X als Ammoniumsalz von Triethylamin ("TEA", "N(Et)₃") vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz ("DOPS-ONH(Et)₃");

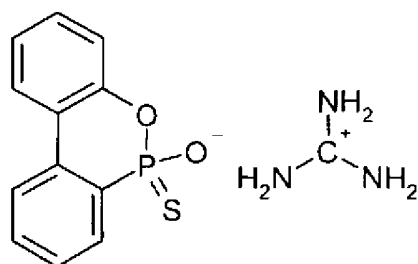
DOPS-ONH(Et)₃ ; oder

c) X in Formel I Sauerstoff ist, Y₁ Schwefel ist und der Sauerstoff an X als Ammoniumsalz von Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, "Mel") vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-melaminiumsalz ("DOPS-OMel");



DOPS-OMel ; oder

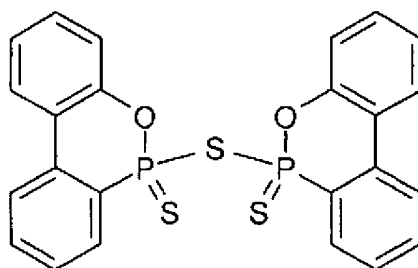
d) X in Formel I Sauerstoff ist, Y₁ Schwefel ist und der Sauerstoff an X als Ammoniumsalz von Guanidin ("Gua") vorliegt, d.h. 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-guanidiniumsalz ("DOPS-OGua");



DOPS-OGua

; oder

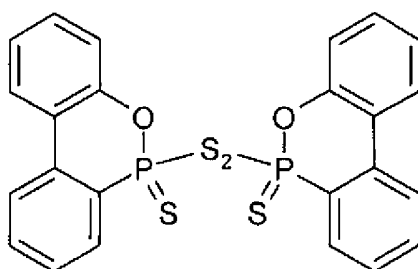
e) Y_1 , Y_2 und Z in Formel II jeweils Schwefel sind, $n = 1$ ist und kein Substituent R vorhanden ist, d.h. Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)sulfid ("DOPS-S-DOPS"):



DOPS-S-DOPS

; oder

f) Y_1 , Y_2 und Z in Formel II jeweils Schwefel sind, $n = 2$ ist und kein Substituent R vorhanden ist, d.h. Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid ("DOPS-S₂-DOPS"):

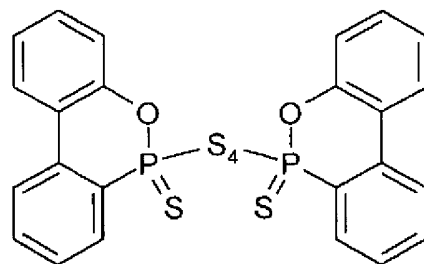


DOPS-S₂-DOPS

; oder

g) Y_1 , Y_2 und Z in Formel II jeweils Schwefel sind, $n = 4$ ist und kein Substituent R vorhanden ist, d.h. Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid ("DOPS-S₄-DOPS"):

NACHGEREICHT

DOPS-S₄-DOPS

2. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die expandierbaren Polymerisate expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) bzw. expandierbare Styrolpolymer Granulate (EPS) sind, welche insbesondere aus Homo- und Copolymeren von Styrol, vorzugsweise glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol-alpha-Methylstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methyacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) bestehen.
3. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Flammschutzmittel in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, enthalten ist/sind.
4. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich elementarer Schwefel, insbesondere gelber Schwefel (S₈), und/oder zumindest eine weitere anorganische oder organische schwefelhaltige Verbindungen bzw. Schwefelverbindung enthalten ist, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew%, insbesondere in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 Gew%, vorzugsweise etwa 2 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers.
5. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist, wobei zumindest eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt.
6. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als

Flammschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) gemäß Anspruch 1, bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon, eingesetzt wird und gegebenenfalls als zusätzliches Flammschutzmittel bzw. -synergist Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5.

7. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) nach Anspruch 6,

- wobei das Flammschutzmittel und ein Treibmittel und gegebenenfalls der Schwefel bzw. die Schwefelverbindung mit einer Styrolpolymerschmelze mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mischers gemischt und anschließend granuliert werden

oder

- wobei das Flammschutzmittel und gegebenenfalls der Schwefel bzw. die Schwefelverbindung mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatformigem Polystyrolpolymerisat zugemischt und aufgeschmolzen wird, und die Schmelze anschließend imprägniert und granuliert wird

oder

- wobei das Flammschutzmittel und gegebenenfalls der Schwefel bzw. die Schwefelverbindung mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatformigem EPS oder zugemischt wird, und die Mischung anschließend aufgeschmolzen und granuliert wird

oder

- wobei die Granulatherstellung durch Suspensions-Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart des Flammschutzmittels und eines Treibmittels und gegebenenfalls des Schwefels bzw. der Schwefelverbindung erfolgt.

8. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) nach Anspruch 6 umfassend die Schritte:

- Gemeinsames Dosieren in einen Extruder von PS- oder EPS-Granulat mit einem Molekulargewicht von $M_w > 120\,000$ g/mol, bevorzugt von 150 000 bis 250 000 g/mol, besonders bevorzugt von 180 000 bis 220 000 g/mol, sowie von dem zumindest einem Flammschutzmittel und gegebenenfalls von einem oder mehreren weiteren Additiven, insbesondere

- a) Flammschutzsynergisten, z.B. thermische Radikalbildner, wie Dicumylperoxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew%,
 - b) Infrarottrübungsmittel, z.B. Graphit, Ruß, Aluminium, Titandioxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew%,
 - c) Stabilisatoren, z.B. Nitroxyl-Radikal bildende Substanzen, wie HTEMPO, in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew%,
 - d) weitere halogenierte oder halogenfreie Flammschutzmittel, z.B. HBCD, DOP-O, Magnesiumhydroxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew% und/oder
 - e) Füllstoffe, z.B. Kreide, Talkum, Silikate, in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew%
- Gemeinsame Aufschmelzung aller Komponenten im Extruder,
 - Optionale Zudosierung zumindest eines Treibmittels,
 - Mischung aller Komponenten bei einer Temperatur > 120°C,
 - Granulierung mittels druckbeaufschlagter Unterwassergranulierung, bei z.B. 1-20 bar, zu einer Granulatgröße < 5 mm, bevorzugt 0,2 bis 2,5 mm, bei einer Wassertemperatur von 30 bis 100°C, insbesondere 50 bis 80°C,
 - gegebenenfalls oberflächliche Beschichtung mit Coatingmitteln, z.B. Silikate, Metallsalze von Fettsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide.
9. Flammgeschützte, expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8.
10. Polymerschäumstoff, insbesondere Styrolpolymer-Partikelschäumstoff oder extrudierter Polystyrol-Hartschaum (XPS), enthaltend als Flammschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) gemäß Anspruch 1, bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon.
11. Polymerschäumstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliches Flammschutzmittel bzw. -synergist Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5 enthalten ist.
12. Polymerschäumstoff nach Anspruch 10 oder 11, erhältlich aus flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, insbesondere aus expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS), insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Polymerisate oder durch Extrusion.

13. Polymerschaumstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 12, mit einer Dichte zwischen 7 und 200 g/l und einer überwiegend geschlossenzelligen Zellstruktur mit mehr als 0,5 Zellen pro mm³.

14. Verwendung von zumindest einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) gemäß Anspruch 1, bzw. von ringgeöffneten Hydrolysaten oder Salzen davon, als Flammenschutzmittel, sowie gegebenenfalls von Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5 als Flammenschutzmittel bzw. -synergisten,

- in expandierbaren Polymerisaten, insbesondere in expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) bzw. expandierbaren Styrolpolymer Granulaten (EPS) gemäß Anspruch 2 oder 3,

oder

- in Polymerschaumstoffen, insbesondere in Styrolpolymer-Partikelschaumstoffen, erhältlich durch Aufschäumen aus expandierbaren Polymerisaten, oder in extrudierten Polystyrol-Hartschäumen (XPS).

Wien, am 28. Mai 2010

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C09K 21/12 (2006.01); C08L 53/02 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C09K 21/12, C08L 53/02		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C09K		
Konsultierte Online-Datenbank: Wpi, Epodoc, Registry, CA		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 28. Mai 2010 eingereichten Ansprüchen 1-14 erstellt.		
Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO2010/057851A1 (BASF SE et al.) 27. Mai 2010 (27.05.2010) <i>*Ansprüche*</i> --	1-14
A	DE102008014117A1(KARLSRUHE FORSCHZENT) 17. September 2009 (17.09.2009) <i>*Ganzes Dokument*</i> ----	1-14
Datum der Beendigung der Recherche: 23. November 2010		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. GÖRNER
¹ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmel- gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmel- gegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		