

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1058/2009
(22) Anmeldetag: 06.07.2009
(45) Veröffentlicht am: 15.06.2014

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

(56) Entgegenhaltungen:
US 4198492 A
US 370878 A
DE 102005005862 A1

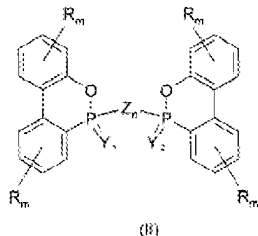
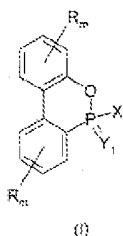
(73) Patentinhaber:
SUNPOR KUNSTSTOFF GES.M.B.H.
3100 ST. PÖLTEN (AT)

(72) Erfinder:
EBERSTALLER ROMAN DIPL.ING.
OBERGRAFENDORF (AT)
HINTERMEIER GERHARD DIPL.ING.
ST. PÖLTEN (AT)
CIESIELSKI MICHAEL DR.
MERSEBURG (DE)
DÖRING MANFRED DR.
WÖRTH BÜCHELBERG (DE)

(74) Vertreter:
WILDHACK & JELLINEK PATENTANWÄLTE
OG
WIEN

(54) FLAMMGESCHÜTZTE EXPANDIERBARE POLYMERISATE

(57) Die Erfindung betrifft flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der folgenden allgemeinen Formel (I) oder (II), bzw. ringgeöffnete Hydrolysate davon, enthalten ist:



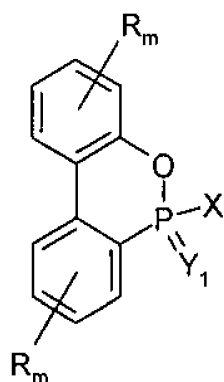
- mit der Maßgabe, dass in Formel (I) zumindest eines von X und Y₁ und in Formel (II) zumindest eines von Y₁, Y₂ und Z ein Schwefelatom darstellt;
- n eine ganze Zahl von zumindest 1 ist, wobei, wenn Z ein Sauerstoffatom ist, n = 1 ist, und wenn Z ein Schwefelatom ist, n = 1 bis 8 ist;
- die Reste R 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.

worin:

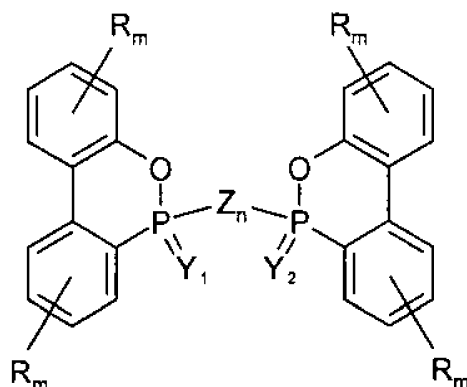
- X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist;
- Y₁, Y₂ und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate, die als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der folgenden allgemeinen Formel (I) oder (II)



(I)



(II)

bzw. ringgeöffnete Hydrolysate oder Metallsalze davon, enthalten sowie besondere Herstellungsverfahren derartiger Polymerisate.

[0002] Die Erfindung betrifft weiters mit diesen Flammenschutzmitteln geschützte Polymerschäumstoffe, Verfahren zur Herstellung derselben, sowie die besondere Verwendung obenstehender Flammenschutzmittel in expandierbaren Polymerisaten sowie Polymerschäumstoffen.

[0003] Die Ausrüstung von Polymerschäumstoffen mit Flammenschutzmitteln ist für eine Vielzahl von Anwendungen von Bedeutung, beispielsweise für Polystyrol-Partikelschäumstoffe aus expandierbarem Polystyrol (EPS) oder für Polystyrol-Extrusionsschäumstoffplatten (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.

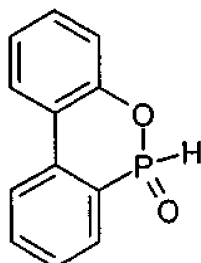
[0004] Als Alternative existieren zahlreiche halogenfreie Flammenschutzmittel. Halogenfreie Flammenschutzmittel müssen jedoch zur Erreichung der gleichen Flammeschutzwirkung von halogenhaltigen Flammenschutzmittel in der Regel in deutlich höheren Mengen eingesetzt werden.

[0005] Unter anderem aus diesem Grund können halogenfreie Flammenschutzmittel, die in kompakten thermoplastischen Polymeren einsetzbar sind, häufig nicht in gleicher Weise in Polymerschäumstoffen 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.

[0006] Die Wirkung der bei kompakten Polymeren eingesetzten Flammenschutzmittel in Polymerschäumstoffen ist häufig aufgrund der Besonderheiten von derartigen Schäumstoffen und des unterschiedlichen Brandverhaltens bzw. wegen unterschiedlicher Brandtests nicht vorhersagbar.

[0007] Aus dem Stand der Technik ist diesbezüglich in der WO 2006/027241 ein halogenfreies Flammenschutzmittel für Polymerschäumstoffe beschrieben, das den Schäumprozess und die mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich beeinflusst und auch die Herstellung von über-

wiegend geschlossenzelligen Polymerschaumstoffen ermöglicht. Bei diesem Flammenschutzmittel handelt es sich um eine seit den frühen 1970er-Jahren bekannte und gebräuchliche Phosphorverbindung, 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 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:



DOP-O

[0008] Auch hier 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. Weiters kann die europäische Brandklasse E getestet nach EN 11925 bzw. B1 getestet nach DIN 4102 nicht erfüllt werden.

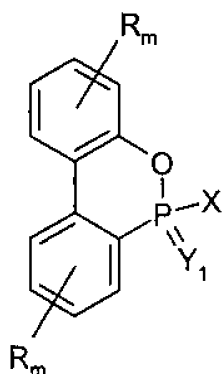
[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein halogenfreies flammgeschütztes, jedoch qualitativ entsprechendes, expandierbares Polymerisat zu schaffen, das ein Flammenschutzmittel enthält, das nur in geringen Mengen eingesetzt werden muss bzw. das den nachfolgenden Schäumprozess und die mechanischen Eigenschaften des Schaums nicht wesentlich beeinflusst.

[0010] Weiters ist es Aufgabe der Erfindung, ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung derartiger Polymerisate zu schaffen.

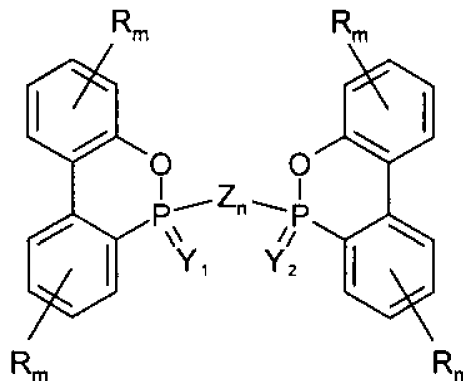
[0011] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen halogenfrei flammgeschützten, jedoch qualitativ entsprechenden, Polymerschaumstoff mit vorteilhaftem Brandverhalten sowie guten mechanischen Eigenschaften sowie ein vorteilhaftes Herstellungsverfahren dafür zu schaffen.

[0012] Diese Aufgaben werden durch die unabhängigen Ansprüche der Erfindung gelöst.

[0013] Die Erfindung betrifft 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 davon, enthalten:



(I)



(II)

worin:

- [0014]** - X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist;
- [0015]** - Y₁, Y₂ und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;
- [0016]** - mit der Maßgabe, dass in Formel (I) zumindest eines von X und Y₁ und in Formel (II) zumindest eines von Y₁, Y₂ und Z ein Schwefelatom darstellt;
- [0017]** - 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;
- [0018]** - die Reste R jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe darstellen; und
- [0019]** - die m jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4 stehen.

[0020] Unter dem "Alkyl"-Anteil der optionalen Substituenten R der erfindungsgemäßen Verbindungen sind hierin sowohl gesättigte als auch ungesättigte Aliphaten zu verstehen, die unverzweigt oder verzweigt sein können, wobei ungesättigte Gruppen bevorzugt sind. Die Substituenten R umfassen vorzugsweise kurzkettige Alkylgruppen mit nicht mehr als 6, noch bevorzugter nicht mehr als 4 oder 3, noch bevorzugter nicht mehr als 2, Kohlenstoffatomen bzw. Phenyl als Arylgruppe, und m ist vorzugsweise 0 bis 2, da länger-kettige Reste, ein hoher Sättigungsgrad sowie eine größere Anzahl an Substituenten die Flamm-schutzwirkung nachteilig beeinflussen können. Besonders bevorzugt ist m = 0, d.h. die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders bevorzugt unsubstituiert.

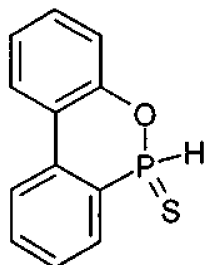
[0021] Mit diesen Flamm-schutzmitteln konnten Polymerisate und Polymerschaumstoffe mit verbesserte Flamm-schutzwirkung und verbesserten Eigenschaften geschaffen werden. Zudem reichen vergleichsweise geringere Mengen aus, um die gleiche Wirkung zu erzielen.

[0022] Falls Substituenten R vorhanden sind, weisen diese vorzugsweise einen schwefelhaltigen Substituenten, wie z.B. -SH, -SO₃NH₄, -SO- oder -SO₂-, oder einen phosphorhaltigen Substituenten, wie z.B. -PO(OH)₂ oder dergleichen, auf, um so die Flamm-schutzwirkung weiter zu verbessern.

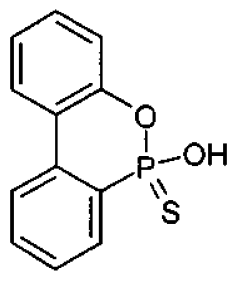
[0023] Von den optionalen Salzen etwaiger SH- oder OH-Gruppen der erfindungsgemäßen Verbindungen sind Ammonium- und Phosphoniumsalze bevorzugt, da diese ebenfalls zur Flamm-schutzwirkung beitragen können. Die Ammonium- und Phosphonium-Ionen können anstelle von Wasserstoffatomen jeweils bis zu vier organische Reste, z.B. oben definierte Substituenten R, aufweisen (d.h. NR₄⁺ bzw. PR₄⁺), wobei jedoch im Falle von Ammonium Wasserstoff als Substituent bevorzugt wird.

[0024] Besonders bevorzugte Vertreter dieser Gruppe neuer Substanzen sind die folgenden Verbindungen sowie ringgeöffnete Hydrolysate davon:

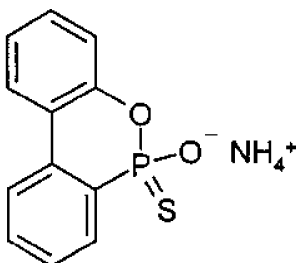
[0025] 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS")



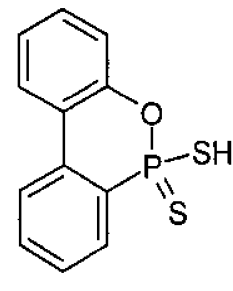
[0026] 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS-OH")



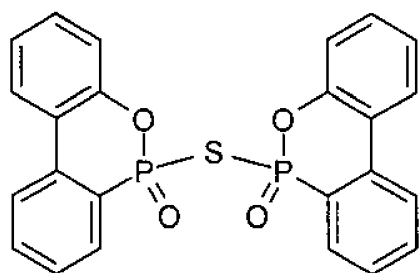
[0027] 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- ammoniumsalz ("DOPS-ONH₄") bzw. -10-sulfid-



[0028] 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS-SH")

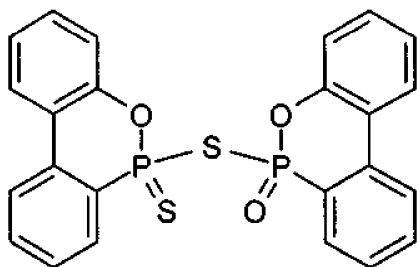


[0029] Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxo-10-phosphaphenanthren-10-yl)sulfid ("DOPO-S-DOPO")

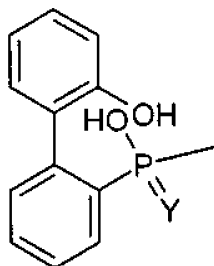


; und

[0030] 9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-ylthio)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -oxid ("DOPS-S-DOPO")



[0031] Da der zyklische Phosphon- bzw. Phosphinsäureester der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I oder II vom Fachmann unter geeigneten Bedingungen leicht hydrolysierbar ist, liegen auch "ringgeöffnete Hydrolysate" im Schutzbereich 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.

[0032] Bevorzugt enthalten die halogenfreien, flammgeschützten Polymerschäume ein thermoplastisches Polymer, insbesondere ein Styrolpolymer.

[0033] Die erfindungsgemäßen expandierbaren Polymerisate sind vorzugsweise expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) bzw. expandierbare Styrolpolymer Granulate (EPS), welche insbesondere aus Homo- und Copolymeren von Styrol, vorzugsweise glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (AIPS), Styrol- α -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) bestehen. Gerade für Polystyrol ist der Bedarf an qualitative hochwertigen Produkten besonders hoch.

[0034] 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 Polypro-

pylen (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.

[0035] 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.

[0036] Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

[0037] Eine vorteilhafte Ausführungsform der expandierbaren Polymerisate besteht darin, dass das Flammenschutzmittel in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, enthalten ist.

[0038] Die Wirksamkeit der Phosphorverbindungen kann durch den Zusatz geeigneter Flammschutzsynergisten, wie die thermischen Radikalbildner Dicumylperoxid, Ditert-butylperoxid oder Dicumyl, noch weiter verbessert werden.

[0039] Auch können zusätzlich weitere Flammenschutzmittel, wie Melamin, Melamincyanurate, Metalloxide, Metallhydroxide, Phosphate, Phosphinate oder Synergisten wie Sb₂O₃ oder Zn-Verbindungen, eingesetzt werden. Wenn auf die vollständige Halogenfreiheit des Polymerisats oder des Polymerschäumstoffes verzichtet werden kann, können halogenreduzierte Schaumstoffe durch die Verwendung der Phosphorverbindungen und den Zusatz geringerer Mengen an halogenhaltigen, insbesondere bromierten Flammenschutzmitteln, wie Hexabromcyclodecan (HBCD), bevorzugt in Mengen im Bereich von 0,05 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, hergestellt werden.

[0040] Die halogenfreien, flammgeschützten Polymerschäumstoffe 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.

[0041] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Herstellung derartiger Polymerisate. Erfindungsgemäß können die eingangs erwähnten flammgeschützten, expandierbaren Polymerisate durch Beimischung der obenstehenden Flammenschutzmittel in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

[0042] Eine vorteilhafte Verfahrensführung sieht dabei vor, dass das Flammenschutzmittel, beispielsweise DOPS, und ein Treibmittel mit einer Styrolpolymerschmelze mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mischers gemischt und anschließend granuliert werden.

[0043] Alternativ kann vorgesehen werden, dass das Flammenschutzmittel, beispielsweise DOPS, mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatförmigem Polystyrolpolymerisat zugemischt und aufgeschmolzen wird und die Schmelze anschließend imprägniert und granuliert wird.

[0044] Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass das Flammenschutzmittel, beispielsweise DOPS, mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatförmigem EPS oder zugemischt wird und die Mischung anschließend aufgeschmolzen und granuliert wird.

[0045] Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass die Granulatherstellung durch Suspensions-Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart des Flammenschutzmittels, beispielsweise DOPS, und eines Treibmittels erfolgt.

[0046] Ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen flammgeschützten expandierbaren Styrolpolymerisate (EPS) umfasst die Schritte:

[0047] - 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 Flammenschutzmittel, insbesondere DOPS, und gegebenenfalls von einem oder mehreren weiteren Additiven,

[0048] - Gemeinsames Aufschmelzen aller Komponenten im Extruder

[0049] - Optionale Zudosierung zumindest eines Treibmittels

[0050] - Mischung aller Komponenten bei einer Temperatur > 120°C

[0051] - 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,

[0052] - gegebenenfalls oberflächliche Beschichtung mit Coatingmitteln, z.B. Silikate, Metallsalze von Fettsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide.

[0053] Die erfindungsgemäßen halogenfrei flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymere (EPS) und Styrolpolymerextrusionschaumstoffe (XPS) können durch Einmischen eines Treibmittels und einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder des Hydrolyseproduktes oder eines Salzes davon in die Polymerschmelze und anschließende Extrusion zu Schaumstoffplatten, Schaumstoffsträngen, oder expandierbaren Granulaten hergestellt werden.

[0054] Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht > 120.000, besonders bevorzugt im Bereich von 180.000 bis 220.000 g/mol auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbau 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.

[0055] 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.-%.

[0056] 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 CO₂ oder Mischungen mit Alkoholen oder Ketonen eingesetzt.

[0057] 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.

[0058] 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.

[0059] 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 Maleinsäureanhydridgepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, Phthalate, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.

[0060] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft einen Polymerschäumstoff, insbesondere ein Styrolpolymer-Partikelschäumstoff oder einen extrudierten Polystyrol-Hartschaum (XPS), ent-

haltend als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) bzw. ringgeöffnete Hydrolysate davon.

[0061] Dieser Polymerschäumstoff ist erhältlich aus den erfindungsgemäßen flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, insbesondere aus expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS), insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Polymerisate oder durch Extrusion.

[0062] Ein besonders vorteilhafter Polymerschäumstoff hat eine Dichte zwischen 7 und 200 g/l und besitzt eine überwiegend geschlossenzellige Zellstruktur mit mehr als 0,5 Zellen pro mm³.

[0063] Erfindungsgemäß wird zumindest eine der genannten Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) bzw. ringgeöffnete Hydrolysate davon, als Flammenschutzmittel in expandierbaren Polymerisaten, insbesondere in expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) bzw. expandierbaren Styrolpolymer Granulaten (EPS) oder in Polymerschäumstoffen, insbesondere in Styrolpolymer-Partikelschäumstoffen, erhältlich durch Aufschäumen aus expandierbaren Polymerisaten, oder in extrudierten Polystyrol-Hartschäumen (XPS), eingesetzt.

[0064] Zur Herstellung von flammgeschütztem extrudierten Polystyrol-Hartschaum (XPS) werden DOPS und ein Treibmittel mit einer Styrolpolymerschmelze mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mixers gemischt und anschließend geschäumt oder DOPS wird mittels eines dynamischen bzw. statischen Mixers zu noch granulatförmigem Polystyrolpolymerisat zuge-mischt und aufgeschmolzen, und die Schmelze anschließend imprägniert und geschäumt.

[0065] Um dem Fachmann die Nacharbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate und Schaumstoffe zu gewährleisten, wird einleitend folgendes bemerkt:

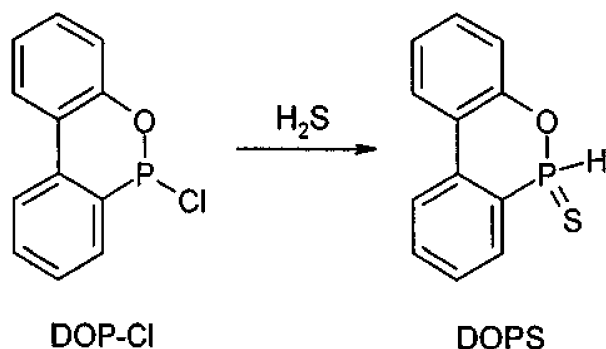
HERSTELLUNG DER FLAMMSCHUTZMITTEL UND IHRER DERIVATE:

[0066] Die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel und ihre Derivate können beispielsweise hergestellt werden, indem ein 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenan- thren- (DOP-) Derivat, ausgewählt aus DOPO, DOP-Cl, DOPS, DOPS-Cl und DOP-NHPr, mit elementarem Schwefel oder einer schwefelhaltigen Verbindung zur gewünschten Verbindung der Formel I oder II um-gesetzt wird.

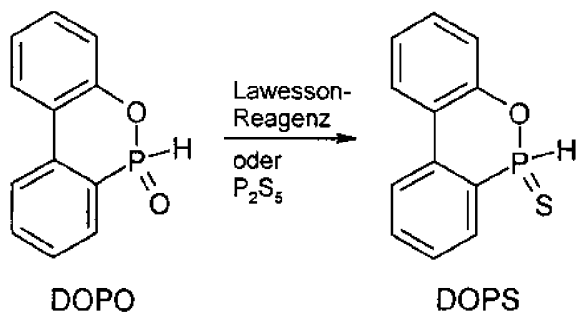
[0067] Mittels derartiger Synthesen können die Flammenschutzmittel in sehr guten Ausbeuten und ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten wie Hydrolysaten oder Zersetzungsprodukten erhalten werden.

[0068] Besonders bevorzugte Reaktionen zum Erhalt der erfindungsgemäßen Verbindungen sind nachstehend angegeben:

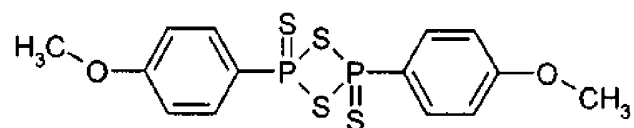
[0069] Die Umsetzung von DOP-Cl mit Schwefelwasserstoff zu DOPS:



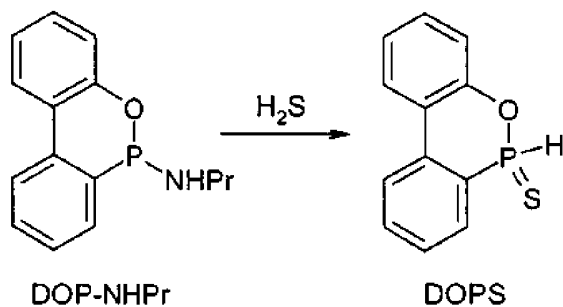
[0070] Die Umsetzung von DOPO mit Lawesson-Reagenz oder P_2S_5 zu DOPS:



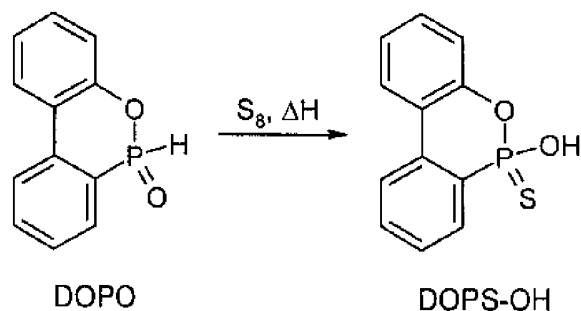
wobei das Lawesson-Reagenz folgende Struktur hat:



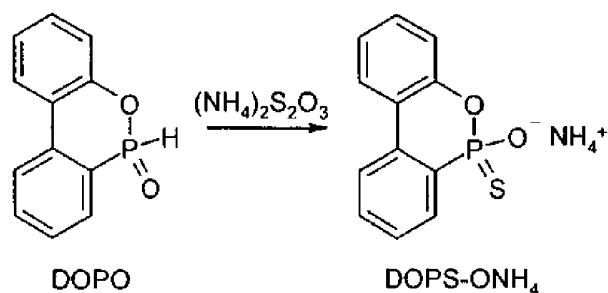
[0071] Die Umsetzung von DOP-NHPr mit Schwefelwasserstoff zu DOPS:



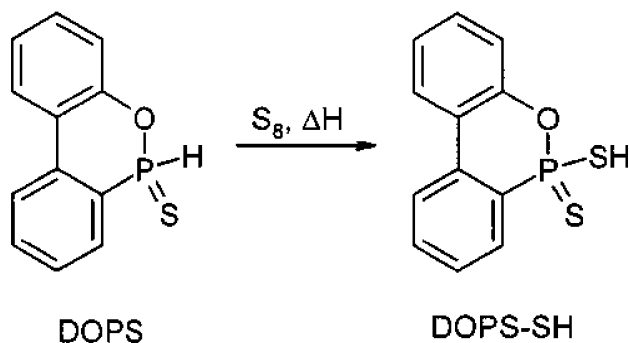
[0072] Die Umsetzung von DOPO mit elementarem Schwefel zu DOPS-OH:



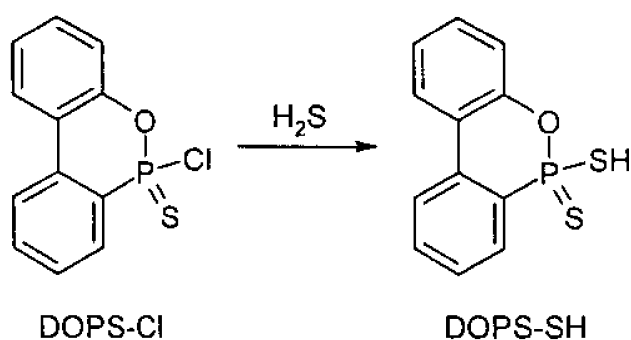
[0073] Die Umsetzung von DOPO mit Ammoniumthiosulfat zu DOPS-ONH₄:



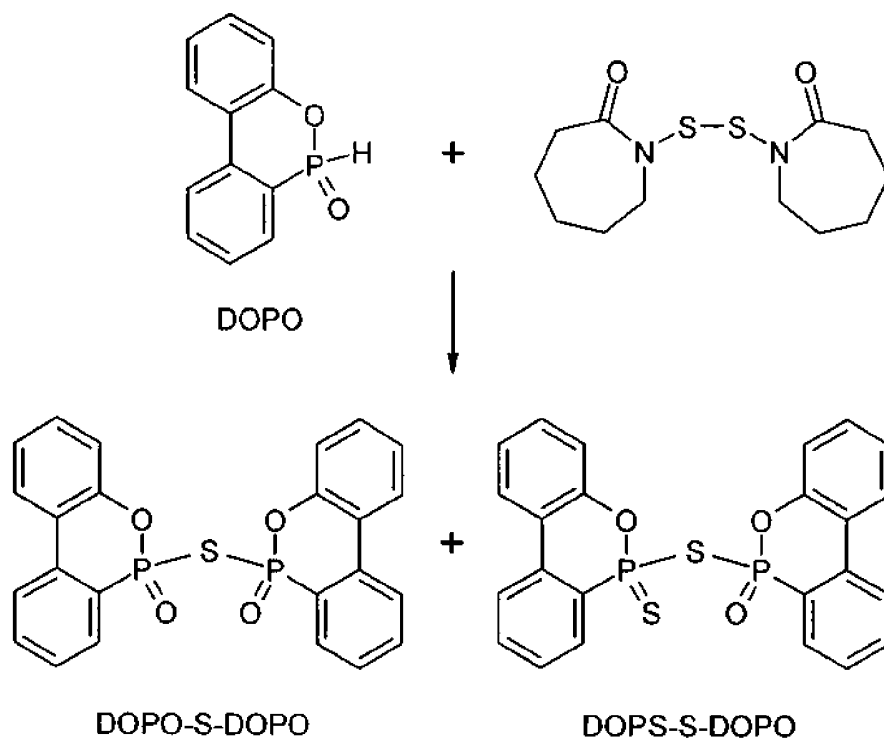
[0074] Die Umsetzung von DOPS mit elementarem Schwefel zu DOPS-SH:



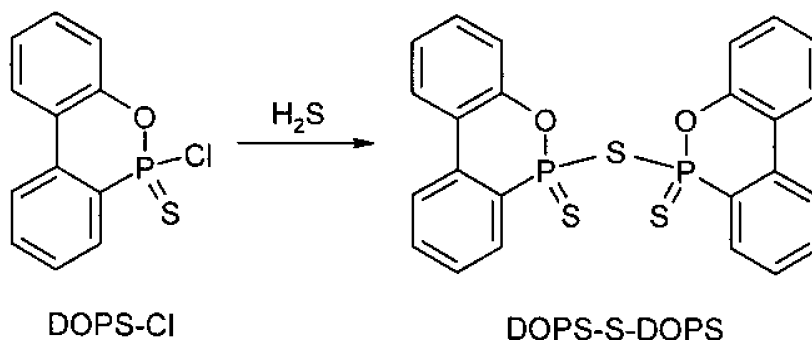
[0075] Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Schwefelwasserstoff zu DOPS-SH:



[0076] Die Umsetzung von DOPO mit N,N'-Dicaprolactamdisulfid (Bis(hexahydro-2-oxo-2H-azepin-1-yl)disulfid) zu einem Gemisch aus DOPO-S-DOPO und DOPS-S-DOPO:



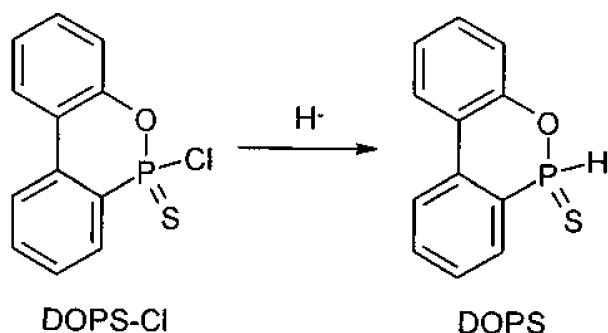
[0077] Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Schwefelwasserstoff zu DOPS-S-DOPS:



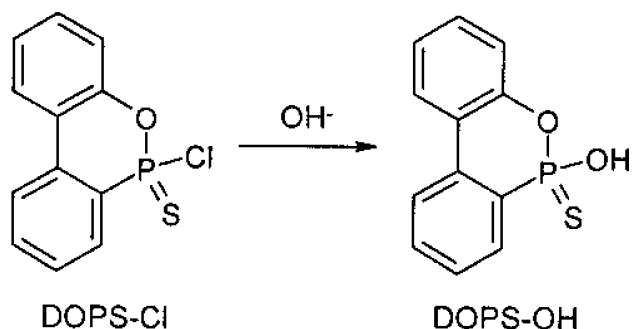
[0078] Die Flammenschutzmittel-Verbindungen können auch auf anderen Wegen erhalten werden, wobei ein durchschnittlicher Fachmann auf dem Gebiet der Phosphorinchemie eine Reihe von alternativen Synthesewegen ermitteln kann, und zwar sowohl solche, die bereits von einem DOP-Derivat ausgehen, als auch solche, bei denen der Dihydrooxaphosphaphenanthren-Grundkörper erst noch auszubilden ist, z.B. ähnlich jener in DE 20 34 887 offenbarten Synthese ausgehend von o-Phenylphenol.

[0079] Beispielhafte Synthesen, die bereits von DOP-Derivaten ausgehen, sind nachstehend angeführt.

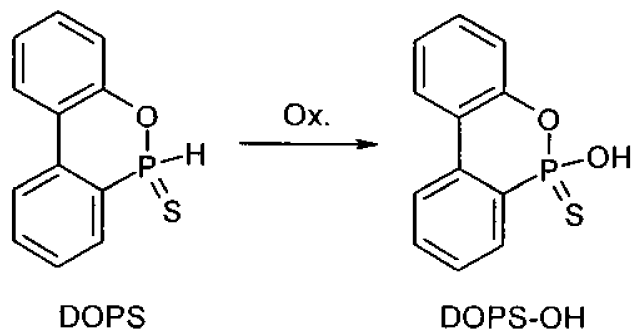
[0080] Die Umsetzung von DOPS-Cl mit einem Metallhydrid zu DOPS:



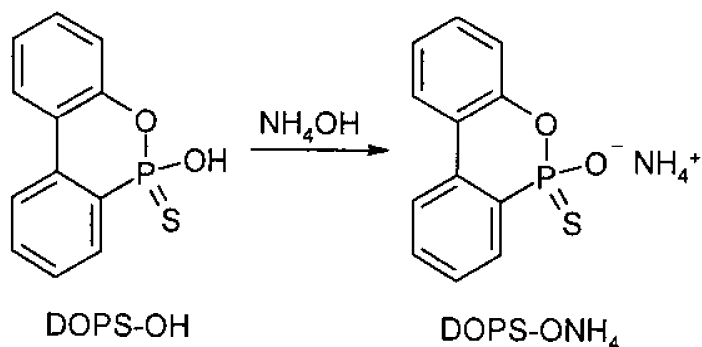
[0081] Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Wasser oder wässriger Base zu DOPS-OH:



[0082] Die Umsetzung von DOPS mit einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel zu DOPS-OH:

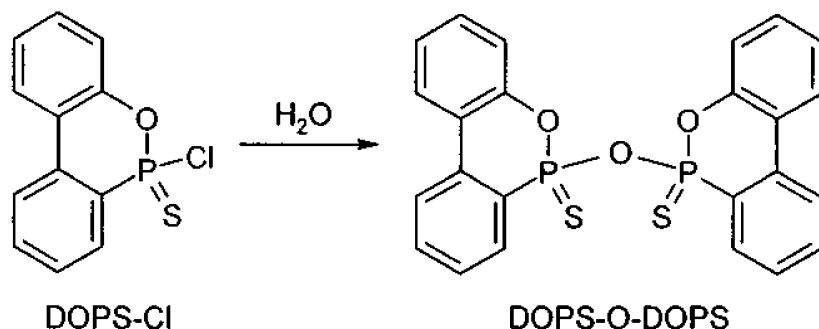


[0083] Die Umsetzung von DOPS-OH mit wässrigem Ammoniak zu DOPS-ONH₄:



[0084] Diese Synthese ist in analoger Weise auch mit DOPS-SH durchführbar. Alternativ dazu können DOPS-OH und DOPS-SH aber auch mit verdünnten Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden in die entsprechenden Metallsalze oder mit einer Lösung eines Phosphoniumsalzes, z.B. eines Tetraalkylphosphoniumhalogenids oder -phosphats, vorzugsweise in Gegenwart einer mittelstarken oder starken Hilfsbase, in die entsprechenden Phosphoniumsalze übergeführt werden, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass es zu keiner Hydrolyse des zyklischen Esters kommt, falls dies nicht erwünscht ist.

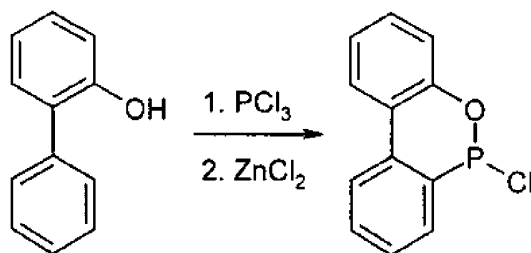
[0085] Die Umsetzung von DOPS-Cl mit Wasser zu DOPS-O-DOPS:



[0086] Die Herstellung von für die Synthese relevanten Ausgangsprodukten („Synthesebeispiele“) sowie von obenstehenden Flammenschutzmitteln bzw. Derivaten davon („Beispiele“) wird anhand nachstehender Beispiele detaillierter beschrieben, um den Fachmann in die Lage zu versetzen, die Flammenschutzmittel herzustellen.

SYNTHESEBEISPIEL 1:

[0087] Herstellung von 10-Chlor-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren (DOP-Cl)



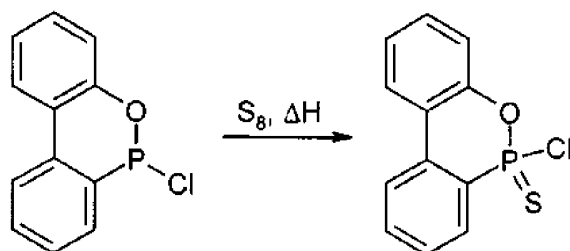
DOP-Cl

[0088] Dieses Ausgangsprodukt für die Synthese erfindungsgemäßer neuer Verbindungen wurde im Wesentlichen entsprechend der Literatur (DE 20 34 887) aus o-Phenylphenol mit PCl_3 und mittels Ringschluss des als Zwischenprodukt erhaltenen Dichlorphosphits unter Zinkchlorid-Katalyse hergestellt.

[0089] Ausbeute: 94 % d.Th.

SYNTHESEBEISPIEL 2:

[0090] Herstellung von 10-Chlor-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-Cl)



DOP-Cl

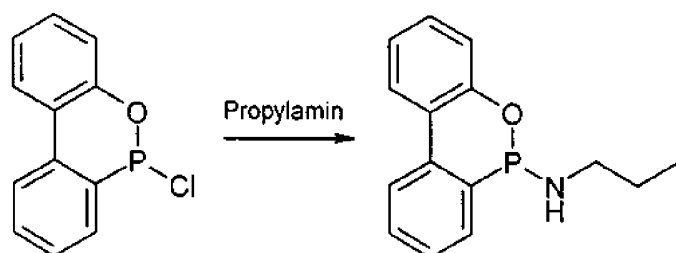
DOPS-Cl

[0091] Dieses Ausgangsprodukt für die Synthese erfindungsgemäßer neuer Verbindungen wurde im Wesentlichen entsprechend der Literatur (Chernyshev et al., Zhurnal Obshchei Khimii 42(1), 93-6 (1972)) aus DOP-Cl mit elementarem Schwefel hergestellt.

[0092] Ausbeute: 88 % d.Th.

SYNTHESEBEISPIEL 3:

[0093] Herstellung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-10-propylaminophenanthren (DOP-NHPr)



DOP-Cl

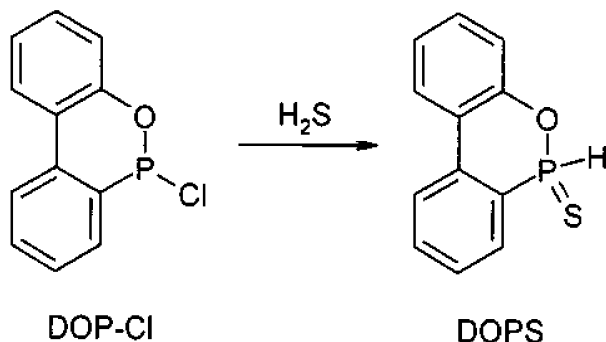
DOP-NHPr

[0094] Dieses Ausgangsprodukt für die Synthese erfindungsgemäßer neuer Verbindungen wurde im Wesentlichen entsprechend der Literatur (Ciesielski et al., Polymers for Advanced Technologies 19, 507 (2008)) aus DOP-Cl und n-Propylamin hergestellt.

[0095] Ausbeute: 91 % d.Th.

BEISPIEL 1:

[0096] Herstellung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS)



[0097] Unter Inertgasspülung wurden 28,1 g (0,12 mol) DOP-Cl in einen mit Gaseinleitrohr, Thermometer, Tropftrichter, mechanischem Rührwerk und Gasableitung ausgestatteten Rundkolben eingebracht, wonach 200 ml luft- und feuchtigkeitsfreies Toluol zugesetzt wurden. Nachdem sich das DOP-Cl vollständig gelöst hatte, wurde H₂S-Gas unter Rühren und Halten der Temperatur bei 25 bis 30 °C eingeleitet. Nach 2 h wurden 18,4 ml (13,4 g, 0,132 mol) Triethylamin zugegeben, was die Ausfällung eines weißen Feststoffs (Triethylamin-hydrochlorid) bewirkte. Nach weiteren 30 min wurde das Einleiten von H₂S-Gas beendet, und 1,5 h später wurde das Rührwerk angehalten. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und das Toluol im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Dabei wurden 23,7 g (85 % d.Th.) DOPS als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

[0098] Fp.: 92-94 °C (Acetonitril)

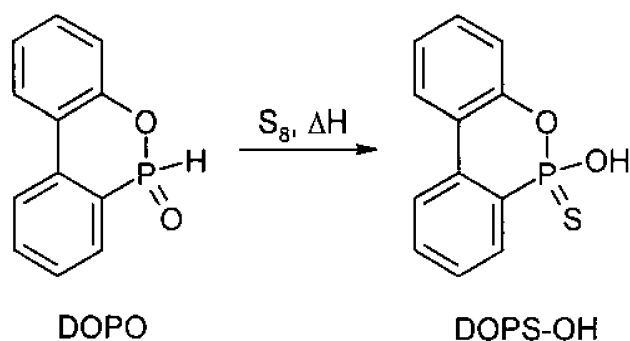
[0099] ³¹P-NMR (CDCl₃): 58,7 ppm

[00100] MS: 232 (C₁₂H₉OPS)

[00101] Elementaranalyse: ber. P 13,35 %, gef. P 13,21 %

BEISPIEL 2:

[00102] Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-OH)



[00103] 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO) wurde im Handel von der Schill + Seilacher AG, Böblingen, Deutschland, bezogen. 240 g (1,11 mol) DOPO und 96 g (3,0 mol) elementarer Schwefel wurden gründlich miteinander vermischt, das Gemisch wurde in einen Rundkolben gefüllt, und die Luft wurde mittels Inertgas (Argon oder Stickstoff) verdrängt. Anschließend wurde der Kolben mit den festen Ausgangsstoffen in einem auf 135 °C voreingestellten Heizbad erhitzt. Nach 15 min wurde das Heizbad entfernt. Die entstandene gelbe Schmelze wurde in ein Stahlgefäß gegossen. Nach dem Abkühlen des Gemischs wurde der erhaltene Feststoff mechanisch zerkleinert und zusammen mit 500 ml Methanol erwärmt. Anschließend wurde der überschüssige Schwefel abfiltriert, und das Methanol wurde am Rotationsverdampfer unter Teilvakuum abdestilliert, wobei ein hellgelbes Rohprodukt erhalten wurde, das aus 700 ml Toluol umkristallisiert wurde. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt, wobei 248,1 g (90 % d.Th.) DOPS-OH in Form von weißen Kristallen erhalten wurden.

[00104] Fp.: 149-151 °C (Toluol)

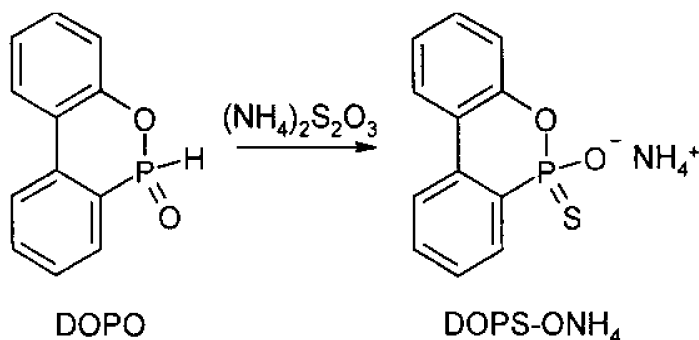
[00105] ^{31}P -NMR (CDCl_3): 72,2 ppm

[00106] MS: 248 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{PS}$)

[00107] Elementaranalyse: ber. P 12,49 %, gef. P 12,28 %

BEISPIEL 3:

[00108] Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid-ammoniumsalz (DOPS- ONH_4)



[00109] 21,6 g (0,10 mol) DOPO und 14,8 g (0,10 mol) Ammoniumthiosulfat wurden gründlich vermischt, und das Gemisch wurde in einen Rundkolben übergeführt. Anschließend wurde der Kolben mit den festen Ausgangsstoffen in einem auf 160 °C voreingestellten Heizbad erhitzt. Nach 30 min wurde das Heizbad entfernt und das Reaktionsgemisch etwas abkühlen gelassen. Danach wurden 250 ml Ethanol zugesetzt und das Gemisch zum Sieden gebracht. Anschließend wurde der ungelöste Feststoff abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (ca. 20 g), der zu ca. 85 % aus DOPS- ONH_4 bestand, wurde aus Acetonitril umkristallisiert, was 19,1 g (75 % d.Th.) DOPS- ONH_4 in Form von weißen Kristallen erhalten.

[00110] Fp.: 238-239 °C (Zers.) (Acetonitril)

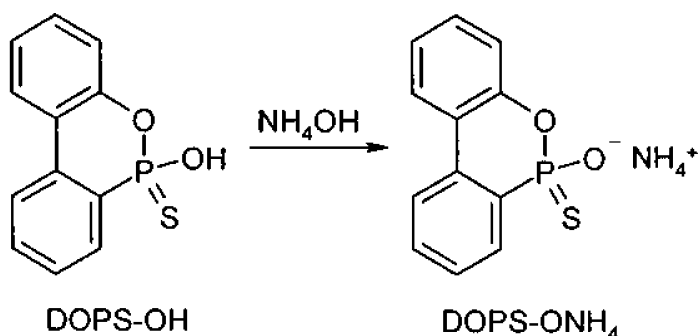
[00111] ^{31}P -NMR (CDCl_3 /Ethanol): 60,1 ppm

[00112] MS: 248 (analog DOPS-OH)

[00113] Elementaranalyse: ber. P 11,69 %, gef. P 11,43 %

BEISPIEL 4:

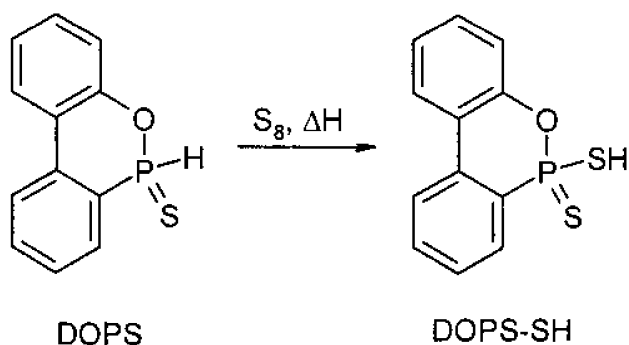
[00114] Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. - 10-sulfid-ammoniumsalz (DOPS-ONH₄)



[00115] 12,4 g (0,05 mol) DOPS-OH wurden unter leichtem Erwärmen in 50 ml Ethanol gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 8 ml 25%ige Ammoniaklösung zugesetzt. Die Lösung wurde 1 h lang bei Raumtemperatur stehen gelassen, wonach das Ethanol im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert, wobei 11,5 g (90 % d.Th.) DOPS-ONH₄ in Form von weißen Kristallen erhalten wurden. Das so erhaltene Produkt war chemisch identisch mit jenem von Beispiel 3.

BEISPIEL 5:

[00116] Herstellung von 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. - 10-sulfid (DOPS-SH)



[00117] 11,6 g (0,05 mol) DOPS und 1,6 g (0,05 mol) elementarer Schwefel wurden gründlich vermisch, das Gemisch wurde in einen Rundkolben übergeführt, und die Luft wurde mit einem Inertgas (Stickstoff) verdrängt. Anschließend wurden die festen Ausgangsstoffe in einem auf 130 °C voreingestellten Heizbad erhitzt. Nach 15 min wurde das Heizbad entfernt. Die entstandene hellgelbe Schmelze wurde ausgegossen und erstarrte beim Abkühlen zu einem amorphen Feststoff, der gemäß NMR-Analyse 93 % DOPS-SH im Gemisch mit DOPS-Ausgangsprodukt enthielt.

[00118] ³¹P-NMR (CDCl₃): 78,7 ppm

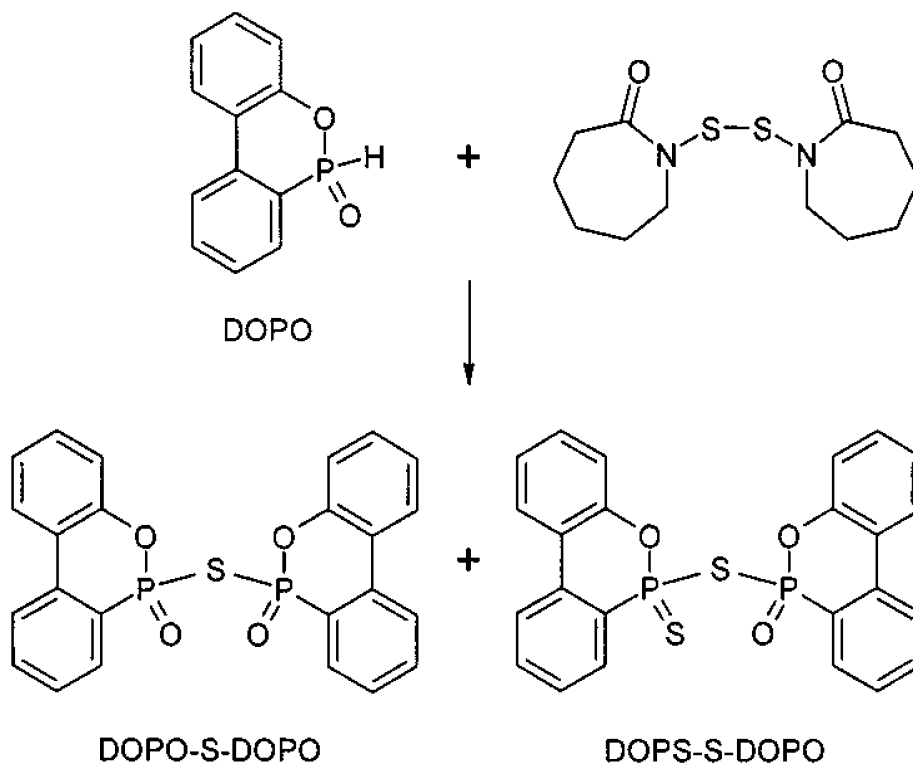
[00119] MS: 264 (C₁₂H₉OPS₂)

BEISPIEL 6:

[00120] Herstellung von Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxo-10-phosphaphenanthren-10-yl)sulfid

[00121] (DOPO-S-DOPO) und 9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxo-

[00122] phenanthren-10-ylthio)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPS-S-DOPO)



[00123] 30 g (0,139 mol) DOPO, 20 g (0,69 mol) N,N'-Dicaprolactamdisulfid (Bis(hexahydro-2-oxo-2H-azepin-1-yl)disulfid) und 120 ml Toluol wurden in einem mit einem Rückflusskühler, einem mechanischen Rührwerk und einem Inertgaseinleitrohr ausgestatteten Rundkolben 3 h lang unter Rückfluss und Luftausschluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die überstehende, dunkle Lösung durch Dekantieren entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Acetonitril aufgekocht, und die heiße Lösung wurde durch ein Faltenfilter filtriert. Beim Abkühlen schied sich ein körniger Feststoff ab, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden 19,8 g eines grauen Pulvers erhalten, das laut NMR-Analyse ein 37:63-Gemisch der Verbindungen DOPO-S-DOPO und DOPS-S-DOPO war.

[00124] ^{31}P -NMR (CDCl_3): DOPO-S-DOPO: 0,61 ppm

DOPS-S-DOPO: 0,14 ppm, 0,61 ppm, 63,4 ppm, 63,7 ppm

[00125] MS: DOPO-S-DOPO: 462 ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$)

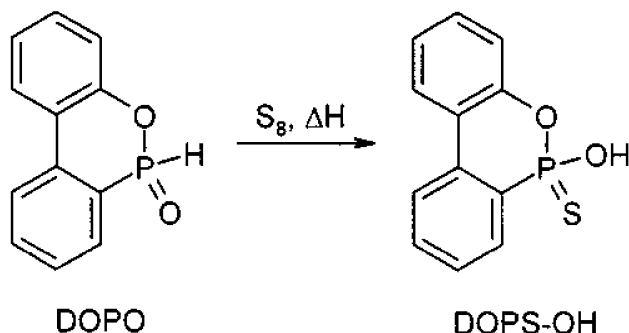
DOPS-S-DOPO: 478 ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2$)

[00126] Elementaranalyse (37 % DOPO-S-DOPO, 63 % DOPS-S-DOPO):

ber. P 13,13 %, gef. P 13,40 %

BEISPIEL 7:

[00127] In-situ-Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-OH) bei der FlammSchutzausrüstung von Kunststoffen



[00128] Der Reaktionsmechanismus war analog zu Beispiel 2. Polystyrol-Granulat (M_w : ca. 192.000 g/mol, T_g : ca. 94 °C) wurde zusammen mit 5 Gew.-% DOPO und 2 Gew.-% Schwefel bei 175-180 °C mit einer Verweilzeit von 3 min in einem Doppelschneckenextruder der Marke Prism Eurolab 16 von Thermo Scientific unter Verwendung einer Düse mit einem Austrittsspalt von 16x4 mm zu einem einheitlichen Strang verarbeitet. Anhand von ^{31}P -NMR-Analysen wurde gezeigt, dass DOPO praktisch quantitativ zu DOPS-OH umgesetzt war.

[00129] Durch diese Beispiele wird der Fachmann somit in die Lage versetzt, die gewünschten FlammSchutzmittel als solche, sowie allenfalls benötigte Ausgangsprodukte herzustellen.

HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREN POLYMERISATEN MIT DERARTIGEN FLAMM-SCHUTZMITTELN:

[00130] Grundsätzlich ist dazu bemerken, dass die Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, z.B. von EPS, in Form von Granulaten bzw. Perlen dem Fachmann an sich 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 Erfindung genannten FlammSchutzmittel verwendet werden. Eben solches gilt auch für die Polymerschäume bzw. für XPS.

[00131] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend nunmehr beispielhaft anhand von konkreten, jedoch nicht einschränkend zu verstehenden, Ausführungsbeispielen detailliert beschrieben. Bei Beispiel 4 handelt es sich um ein Vergleichsbeispiel mit dem bekannten FlammSchutzmittel DOPO für nachfolgende Tabelle 4.

BEISPIEL 1 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL - 5 % DOPS-OH):

[00132] Einem Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD: 6 Gew% Pentan, Kettenlänge $MW = 200.000$ g/mol, Uneinheitlichkeit $MW/Mn=2,5$) wurde im Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders 5 Gew% 6-Hydroxy-6Hdibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine-6-sulfid (Hydroxy-DOPS), 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 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL -10 % DOPS-OH):

[00133] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 10 Gew% 6-Hydroxy-6Hdibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6-sulfid (Hydroxy-DOPS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

BEISPIEL 3 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL - ZUSÄTZLICH HBCD):

[00134] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass zusätzlich 0,1 Gew% Hexabromcyclo-dodecan (HBCD), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

BEISPIEL 4 (VERGLEICHBSBEISPIEL - 10 % DOPO):

[00135] 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 5 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL - ZUSÄTZLICHE ADDITIVE):

[00136] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass zusätzlich 0,2 Gew% Dicumylperoxid (DCP) und 0,2 Gew% 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-N-oxid (HTEMPO), bezogen auf das erhaltene EPS Granulat, zudosiert wurden.

BEISPIEL 6 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL -10 % DOPS-OH, ALTERNATIVE HERSTELLUNG + ADDITIVE):

[00137] 4 kg Styrol wurden in einem mit einem Rührwerk, Heizung und Kühlung ausgestatteten Druckreaktor vorgelegt und darin 10 Gew% 6-Hydroxy-6H- dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6-sulfid (Hydroxy-DOPS), bezogen auf die erhaltenen EPS-Perlen, gelöst. Des Weiteren wurden 10 g Dibenzoylperoxid (75% in Wasser), 8g tert-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat und 10 g Dicumylperoxid zugegeben. Dem Ansatz wurden 20 Liter vollentsalztes Wasser das 14 g Natriumphosphat und 26 g Magnesiumsulfat enthielt zugegeben und unter ständigem Rühren 5 Stunden auf 90°C gehalten. Der Reaktor wurde geschlossen und nach Zugabe von 7% Pentan, bezogen auf Styrol, wurde auf 125°C erhitzt und 2,5 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die erhaltenen EPS-Perlen hatten eine durchschnittliche Korngröße von 1 mm.

VERGLEICHVSVERSUCHE - NACHWEISE DER WIRKSAMKEIT:

[00138] a) bei kompaktem Polystyrol:

[00139] Schon bei kompaktem Polystyrol zeigen sich vorteilhafte Wirkungen der obengenannten Flammenschutzmittel:

[00140] 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 Flammstutztests zersägt.

[00141] Einerseits wurden zur Untersuchung der Nachbrenndauer (in s) bei Beflammung gemäß UL94 Probenkörper mit 70 x 13 x 4 mm hergestellt.

[00142] 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:

[00143] Tabelle 1: UL94-Klassifizierung

Klassifizierung	V0	V1	V2
Nachbrennzeit nach jeder Beflammung	≤ 10s	≤ 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

[00144] Die Klassifizierung "V0" stellt demnach die höchste Anforderung beim Brandschutz dar.

[00145] Andererseits wurden Probenkörper mit 120 x 10 x 4 mm hergestellt und gemäß ISO 4589 untersucht, um ihren Sauerstoff-Index (LOI, "Limiting Oxygen Index") zu bestimmen. Dabei handelt es sich um die minimale Sauerstoffkonzentration (im Gemisch mit Stickstoff), bei der die Verbrennung eines Probenkörpers gerade noch aufrechtgehalten wird. Hierzu wird ein vertikal angeordneter Probenkörper in einem Gaszylinder, der mit dem jeweiligen Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch durchströmt wird, mittels einer Propangasflamme gezündet und sein Brennverhalten beobachtet. Kürzere Brenndauer- und höhere LOI-Werte stehen folglich für bessere Brandschutzwirkung.

[00146] Die für die Probenkörper erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle 2 angeführt und stellen Mittelwerte von je vier Messungen dar.

[00147] Tabelle 2: Brandschutztests gemäß UL94 und ISO 4589 für kompaktes Polystyrol

Versuch Nr.	Polystyrol (Gew.-%)	Additiv(e), Gew.-%	Verarbeitungsbedingungen	Brenndauer (s)	LOI (% O ₂)
1	100	-	180 °C 15 min	keine Selbstverlöschung	18,6
2	95	Vergl.: DOPO, 5	180 °C 12 min	keine Selbstverlöschung	20,5
3	90	Vergl.: DOPO, 10	180 °C 12 min	24	20,8
4	95	Erf.: DOPS-OH, 5	175 °C 15 min	24	22,6
5	94	Erf.: DOPS-OH, 5 Schwefel, 1	175 °C 15 min	2,2	25
6	93,5	Erf.: DOPS-OH, 5 Schwefel, 1,5	170-175 °C 15 min	2,0	25,5
7	92	Erf.: DOPS-OH, 5 Schwefel, 3	175 °C 15 min	1,6	25,2
8	93	Erf.: DOPS-OH, 7	170-173 °C 12 min	12	23,0
9	90	Erf.: DOPS-OH, 10	170-173 °C 12 min	4,0	23,4
10	95	Erf.: DOPS, 5	170-175 °C 12 min	keine Selbstverlöschung	21,0
11	94	Erf.: DOPS, 5 Schwefel, 1	170-175 °C 12 min	1,2	24,3
12	95	Erf.: DOPS-SH, 5	170-174 °C 12 min	4,9	23,2

13	90	Erf.: DOPS-OH, 5 DCDS, 5	160-163 °C 10 min	6,3	23,5
14	88	Erf.: DOPS-OH, 7 DCDS, 5	160-163 °C 10 min	1,6	24,3

DCDS: N,N'-Dicaprolactamdisulfid

[00148] Zu Vergleichszwecken werden LOI-Werte für elementaren Schwefel als alleiniges Flammenschutzadditiv in Polystyrol (Molekulargewicht: 120.000 bis 250.000 g/mol) angeführt. Diese Werte wurden der WO 99/10429 entnommen:

[00149] Tabelle 3: Brandschutztests gemäß ISO 4589 mit elementarem Schwefel

Versuch Nr.	Schwefel (Gew.-%)	LOI (% O ₂)
A-1	10,0	22,3
A-2	3,0	22,2
A-3	1,0	21,9
A-4	0,44	20,7
A-5	0,18	19,0

[00150] Die obigen Ergebnisse belegen klar, dass die obenstehenden Verbindungen bei kompakten Polymeren mitunter erheblich bessere Flammwirkung zeigen als das bekannte Additiv DOPO, insbesondere bei kombinierter Verwendung mit elementarem Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen, mit denen sie synergistische Wirkung zeigen, was aus Tabelle 2, aus einem Vergleich der Tabellen 2 und 3, aber auch daraus hervorgeht, dass bei Verdopplung der Schwefelmenge bei Versuch Nr. 7 im Vergleich zu Versuch Nr. 6 keine Verbesserung der Brandschutzwirkung erzielt wurde. Zudem ist die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen in eine Harzmasse in den meisten Fällen gegenüber DOPO erleichtert.

[00151] b) bei expandierbaren Polymerisaten bzw. Polymerschaumstoffen:

[00152] Auch für diese erfindungsgemäßen flammgeschützten expandierbaren treibmittelhaltigen Polymerisate sowie für die daraus herstellbaren Polymerschaumstoffe - für die bekanntlich, wie bereits einleitend erwähnt, besondere Probleme bestehen - zeigt sich ein eindeutiges Ergebnis, das die, gleich in mehrfacher Hinsicht bestehenden, Vorteile der obenstehenden Flammenschutzmittel bestätigt:

[00153] Nachfolgende Tabelle 4 stellt die Ergebnisse übersichtlich nebeneinander, wobei sowohl die Parameter der Viskositätsabnahme im Extruder, die Zeit bis zum Kollaps der aufgeschäumten Schaumstoffperlen sowie das Brandverhalten von definierten Prüfkörpern überprüft wurde.

[00154] Tabelle 4: Prüfung der expandierbaren Polymerisate bzw. der Polymerschaumstoffe

	Brandprüfung	Viskositätsabnahme in Extruder	Zeit bis zum Kollaps
Versuch 1 (nach Beispiel 1)	3	2	2
Versuch 2 (nach Beispiel 2)	2	2	2
Versuch 3 (nach Beispiel 3)	1	2	2
Versuch 4 (nach Beispiel 4)	4	4	4
Versuch 5 (nach Beispiel 5)	1	2	2
Versuch 6 (nach Beispiel 6)	2	-	2

[00155] Die mit Versuch 1 bis 6 bezeichneten und in der linken Spalte verzeichneten Ergebnisse wurden durch Versuche mit Produkten auf Basis der zuvor beschriebenen Beispiele 1 bis 6 gewonnen.

[00156] Dabei stellt Versuch 4 einen Referenz- bzw. Bezugspunkt dar, der einem mit DOPO flammgeschützten Polymerisat bzw. Schaumstoff entspricht. Zu diesem Referenz-Versuch 4 sind in der Tabelle 4 jeweils für jede Spalte, d.h. für jede Prüfung, die Resultate mit dem Zahlenwert 4 angegeben. Diese Ergebnisse für DOPO orientieren sich wiederum relativ zu Referenzpolymeren, die entweder nur mit HBCD flammgeschützt wurden oder gar kein Flammgeschutzmittel enthalten. Kleine Zahlen, insbesondere 1, sind dabei tendenziell vorteilhafter, größere Zahlen, insbesondere 5, nachteiliger.

[00157] im Detail:

BRANDPRÜFUNG (SPALTE 1 IN TABELLE 4):

[00158] Die aus den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen EPS-Granulate und die EPS-Perlen aus Beispiel 6 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.

[00159] Aus den Schaumstoffplatten wurden Prüfkörper mit 2 cm Dicke geschnitten, die nach 72 Stunden Konditionierung bei 70°C in einem Brandtest nach DIN 4102-2 (B2 - Kleinbrennertest) unterzogen.

[00160] Die mit Zahlen zwischen 1 und 5 bewerteten Ergebnisse wurden relativ zu mit Hexabromcyclododecan (HBCD) flammgeschützten EPS (Sunpor® EPS SE) bewertet. Dabei bedeuten in Spalte 1 Werte von 1, dass sich die Testsubstanz hinsichtlich ihres Brandverhaltens gleich gut wie HBCD-geschütztes EPS verhält. Werte von 5 bedeuten, dass das Brandverhalten sehr schlecht ist und dem von nicht flammgeschützten EPS entspricht.

[00161] Aus Spalte 1 von Tabelle 4 (Versuche 1 und 2) zeigt sich somit, dass aus EPS aufgeschäumte Polystyrol-Schaumstoffplatten, die mit Hydroxy-DOPS flammgeschützt wurden, sowohl deutlich besser flammgeschützt sind als nicht-flammgeschütztes Polystyrol als auch deutlich besser flammgeschützt sind als mit DOPO flammgeschütztes Polystyrol. Darüber hinaus reichen die Werte nahe an die gute Flammgeschutzwirkung von mit HBCD flammgeschützten Polystyrol heran, insbesondere bei höheren DOPS- Konzentrationen von 10 % gemäß Versuch 2.

[00162] Dieses Ergebnis ist auch vom Herstellungsverfahren der EPS-Granulate bzw. Perlen unabhängig, wie Versuch 6 demonstriert.

[00163] Durch den zusätzlichen Zusatz von Flammschutzsynergisten bzw. Stabilisatoren kann das Ergebnis noch verbessert werden und eine Brandbeständigkeit erreicht werden, die der von HBCD-geschütztem EPS entspricht, wie Versuch 5 zeigt.

VISKOSITÄTSABNAHME IM EXTRUDER (SPALTE 2 IN TABELLE 4):

[00164] In den Beispielen 1 bis 5 zeigte sich bei der Extrusion unmittelbar nach dem Start der Dosierung der obenstehenden Flammschutzmittel auf Phosphorbasis eine Reduktion der Viskosität der Polymerschmelze, die sich durch einen Druckabfall der Polymerschmelze im Bereich vor der Düsenplatte manifestierte. GPC Analysen zeigten, dass diese nicht durch einen Abbau der Polymerketten verursacht wurde.

[00165] Die mit Zahlen zwischen 1 und 5 bewerteten Ergebnisse zeigen den Druckabfall relativ zu dem sich aufbauenden Druck der Polymerschmelze ohne Flammschutzmittel. Dabei bedeuten in Spalte 2 Werte von 1, dass kein Unterschied bzw. kein Druckabfall besteht. Werte von 5 bedeuten, dass eine starke Viskositätsabnahme erfolgt.

[00166] Es zeigt sich somit aus Versuch 1 und 2, dass die obenstehenden Flammschutzmittel, insbesondere DOPS-OH, keinen störenden Einfluss auf die Polymerschmelze haben und deren Viskosität nur geringfügig abnimmt. Im Vergleich dazu liefert DOPO deutlich schlechtere Werte.

ZEIT BIS ZUM KOLLAPS (SPALTE 3 IN TABELLE 4):

[00167] Die aus den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen EPS-Granulate und die EPS-Perlen aus Beispiel 6 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.

[00168] Durch die weichmachende Wirkung der Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis zeigten die EPS Partikel unterschiedliche Stabilität beim Vorschäumen, ausgedrückt als Zeit, die die aufgeschäumten Schaumstoffperlen dem Dampf ausgesetzt werden konnten bis ein Kollaps einsetzt. Diese Zeit wurde in der Zusammenfassung der Ergebnisse relativ zu EPS Partikel ohne Flammenschutzmittel bewertet.

[00169] Dabei bedeuten in Spalte 3 Werte von 1, dass die Perlen normale Stabilität aufweisen. Werte von 5 bedeuten, dass die Perlen unmittelbar kollabieren.

[00170] Es zeigt sich somit aus Versuch 1 und 2, dass die obenstehenden Flammenschutzmittel, insbesondere DOPS-OH, keinen störenden Einfluss auf die Stabilität der Schaumstoffperlen haben. Im Vergleich dazu liefert DOPO deutlich schlechtere Werte.

[00171] Insgesamt gesehen, sind die erfindungsgemäßen Polymerisate und Schaumstoffe somit in allen drei geprüften Belangen vorteilhafter als mit DOPO geschützte Polymerisate bzw. Schaumstoffe.

[00172] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung wird durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

[00173] Überraschend wurde festgestellt, dass die neuen Verbindungen in Kombination mit elementarem Schwefel und anderen schwefelhaltigen Verbindungen synergistische Wirkungen als Flammenschutzmittel aufweisen.

[00174] Auf diese Weise erhaltene expandierbare Polymerisate sind dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine Flammenschutzmittel in Kombination mit elementarem Schwefel und/oder einer weiteren schwefelhaltigen Verbindung eingesetzt wird. Besonders gut eignet sich hierfür gelber Schwefel (S₈), der in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 Gew%, vorzugsweise etwa 2 Gew%, bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat zugegeben wird.

[00175] Besonders vorteilhaft ist es, wenn diese weitere schwefelhaltige Verbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist, wobei zumindest eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt.

[00176] 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. Dies geht beispielsweise aus Tabelle 3, aus einem Vergleich der Tabellen 3 und 4, aber auch daraus hervor, dass bei Verdoppelung der Schwefelmenge bei Versuch Nr. 7 im Vergleich zu Versuch Nr. 6 keine Verbesserung der Brandschutzwirkung erzielt wurde.

[00177] Folgende Vergleichsversuche zeigen deutlich die gute Wirkung von Schwefel:

BEISPIEL 1 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL):

[00178] Einem Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD: 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit MW/Mn=2,5) wurde im Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders 5 Gew% 6-Hydroxy-6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine-6- sulfid (Hydroxy-DOPS), und 2 Gew% gelber Schwefel (S₈), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, beige-mischt 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 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL):

[00179] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 10 Gew% 6-Hydroxy-6Hdibenz[c,e][1,2]oxaphosphorine-6-sulfid (Hydroxy-DOPS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

BEISPIEL 3 (VERGLEICHBSBEISPIEL - DOPO):

[00180] 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) und 2 Gew% gelber Schwefel (S₈), 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 4 (AUSFÜHRUNGSBEISPIEL - NUR SCHWEFEL):

[00181] Einem Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD: 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit MW/Mn=2,5) wurde im Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders 2 Gew% gelber Schwefel (S₈), 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.

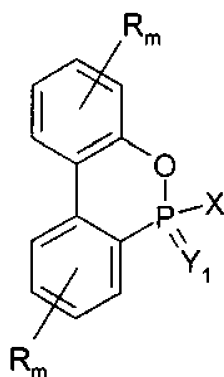
[00182] Tabelle 5: Prüfung der expandierbaren Polymerisate bzw. der Polymerschäume mit Schwefel

	Brandprüfung	Viskositätsabnahme in Extruder	Zeit bis zum Kollaps
Versuch 1 (nach Beispiel 1)	2	2	2
Versuch 2 (nach Beispiel 2)	1	2	2
Versuch 3 (nach Beispiel 3)	3	4	4
Versuch 4 (nach Beispiel 4)	5	1	1

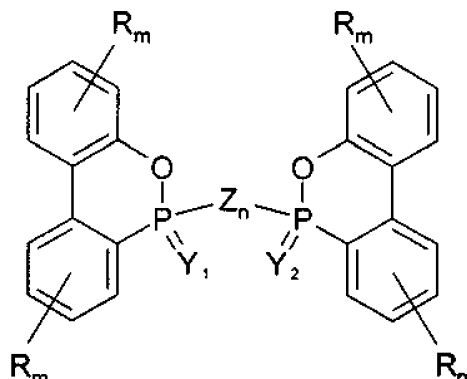
[00183] Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt analog zu Tabelle 4 und zeigt deutlich den synergistischen Effekt von Schwefel. Auf diese Weise geschützte Polymerisate und Schaumstoffe sind zumindest hinsichtlich ihres Brandverhaltens vorteilhafter sowohl als nur mit DOPO-Derivaten geschützte Polymerisate, als auch als mit DOPS-Derivaten geschützte Polymerisate, als auch als mit reinem Schwefel versetzte Polymerisate.

Patentansprüche

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



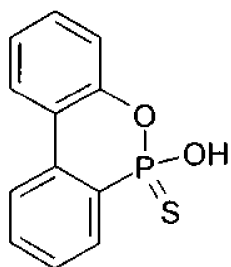
(I)



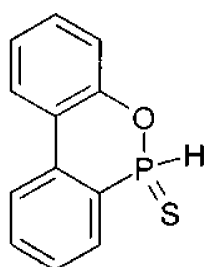
(II)

worin:

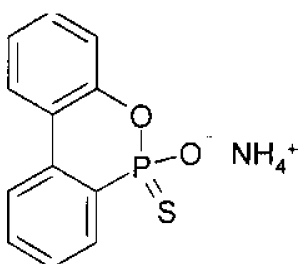
- X aus Wasserstoff, OH und SH sowie Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und Phosphonium-Salzen davon ausgewählt ist;
 - Y₁, Y₂ und Z jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;
 - mit der Maßgabe, dass in Formel (I) zumindest eines von X und Y₁ und in Formel (II) zumindest eines von Y₁, Y₂ 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.
2. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass X ein Ammoniumsalz oder ein Phosphoniumsalz einer OH- oder SH-Gruppe ist.
 3. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reste R Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, darstellen.
 4. Expandierbare Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reste R einen schwefel- bzw. phosphorhaltigen Substituenten aufweisen.
 5. Expandierbare Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass m = 0 bis 2, vorzugsweise 0, ist.
 6. Expandierbare Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Flammenschutzmittel aus den folgenden Substanzen, bzw. ringgeöffneten Hydrolysaten davon, ausgewählt ist:
 - 9,10 Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS")



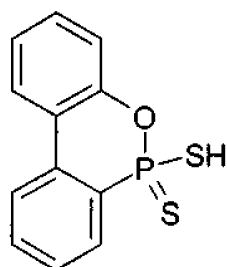
- 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid ("DOPS-OH")



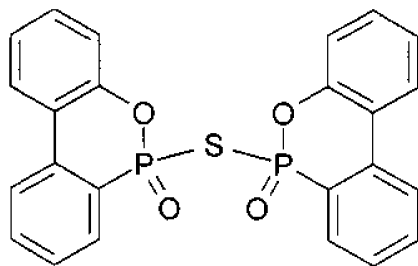
- 9,10 Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10- sulfid-ammoniumsalz ("DOPS-ONH₄⁺")



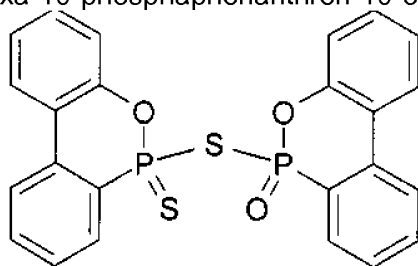
- 9,10 Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10- sulfid ("DOPS-SH")



- Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxo-10-phosphaphenanthren-10-yl)sulfid ("DOPO-S- DO-PO")



- 9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-ylthio)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid ("DOPS-S-DOPO")



7. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, **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.
8. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Flammenschutzmittel in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, enthalten ist.
9. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bzw. ringgeöffnete Hydrolysate davon, eingesetzt wird.
10. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) nach Anspruch 9,
 - wobei das Flammenschutzmittel, insbesondere DOPS, und ein Treibmittel mit einer Styrolpolymerschmelze mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mischers gemischt und anschließend granuliert werden oder
 - wobei das Flammenschutzmittel, insbesondere DOPS, mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatförmigem Polystyrolpolymerisat zugemischt und aufgeschmolzen wird, und die Schmelze anschließend imprägniert und granuliert wird oder
 - wobei das Flammenschutzmittel, insbesondere DOPS, mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatförmigem 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 Flammenschutzmittels, insbesondere DOPS, und eines Treibmittels erfolgt.

11. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) nach Anspruch 9 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 Flammenschutzmittel, insbesondere DOPS, und gegebenenfalls von einem oder mehreren weiteren Additiven, insbesondere
 - a) Flammschutzsynergisten, insbesondere thermische Radikalbildner, wie Dicumylperoxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew%,
 - b) Infrarottrübungsmittel, insbesondere Graphit, Ruß, Aluminium, Titandioxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew%,
 - c) Stabilisatoren, insbesondere Nitroxyl-Radikal bildende Substanzen, wie HTEMPO, in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew%,
 - d) weitere halogenierte oder halogenfreie Flammenschutzmittel, insbesondere HBCD, DOP- O, Magnesiumhydroxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew% und/oder
 - e) Füllstoffe, insbesondere 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 $> 120^\circ\text{C}$,
 - Granulierung mittels druckbeaufschlagter Unterwassergranulierung, bei insbesondere 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, insbesondere Silikate, Metallsalze von Fettsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide.
12. Flammgeschützte, expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11.
13. Polymerschäumstoff, insbesondere Styrolpolymer-Partikelschäumstoff oder extrudierter Polystyrol-Hartschäum (XPS), enthaltend als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bzw. ringgeöffnete Hydrolysate davon.
14. Polymerschäumstoff nach Anspruch 13 erhältlich aus flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, insbesondere aus expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS), insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Polymerisate oder durch Extrusion.
15. Polymerschäumstoff nach Anspruch 13 oder 14 mit einer Dichte zwischen 7 und 200 g/l und einer überwiegend geschlossenzeiligen Zellstruktur mit mehr als 0,5 Zellen pro mm^3 .
16. Verwendung von zumindest einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (II) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bzw. von ringgeöffneten Hydrolysaten davon, als Flammenschutzmittel
 - in expandierbaren Polymerisaten, insbesondere in expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) bzw. expandierbaren Styrolpolymer Granulaten (EPS) gemäß Anspruch 7 oder 8,

oder

- in Polymerschäumen, insbesondere in Styrolpolymer-Partikelschäumen, erhältlich durch Aufschäumen aus expandierbaren Polymerisaten, oder in extrudierten Polystyrol-Hartschäumen (XPS).
17. Expandierbare Polymerisate bzw. Polymerschäume nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zumindest eine Flammschutzmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, in Kombination mit elementarem Schwefel, insbesondere gelbem Schwefel (Sa) und/oder einer weiteren schwefelhaltigen Verbindung eingesetzt wird.
18. Expandierbare Polymerisate bzw. Polymerschäume nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die weitere schwefelhaltige Verbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist, wobei zumindest eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt.

Hierzu keine Zeichnungen