

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

26. Oktober 2012 (26.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/142635 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2012/000104

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. April 2012 (17.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 549/2011 18. April 2011 (18.04.2011) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SUNPOR KUNSTSTOFF GESELLSCHAFT M.B.H.** [AT/AT]; Tiroler Strasse 14, A-3105 St. Pölten (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EBERSTALLER, Roman** [AT/AT]; Fabrikgasse 11, A-3200 Obergrafendorf (AT). **HINTERMEIER, Gerhard** [AT/AT]; Florianiweg 4/11, A-3100 St. Pölten (AT).

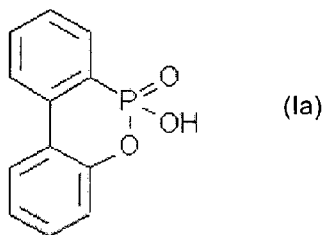
(74) Anwalt: **WILDHACK & JELLINEK PATENTANWÄLTE**; Landstrasser Hauptstrasse 50, A-1030 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,

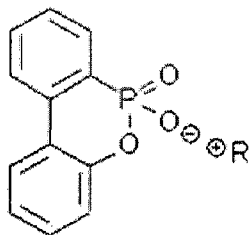
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLAME-RETARDANT EXPANDABLE POLYMERS

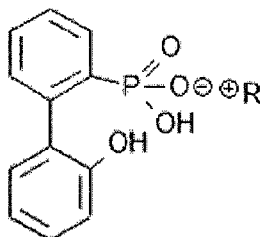
(54) Bezeichnung : FLAMMGESCHÜTZTE EXPANDIERBARE POLYMERISATE



(Ia)



(Ib)



(Ic)

(57) Abstract: The invention relates to flame-retardant expandable polymers and to polymer foams and to the use thereof. According to the invention, at least one of the following phosphorus compounds is used as a flame retardant: phosphorus compound according to formula (Ia): (Ia) 10-hydroxy-9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO-OH); or the salts thereof according to formula (Ib): (Ib) (DOPO-OR); or the ring-opened hydrolysates thereof according to formula (Ic): (Ic).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft flammgeschützte, expandierbare Polymerisate sowie Polymerschaumstoff und deren Verwendung. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass als Flammenschutzmittel zumindest eine der folgenden Phosphorverbindungen enthalten ist: - Phosphorverbindung gemäß Formel (Ia): (Ia) 10-Hydroxy-9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH) - oder deren Salze gemäß Formel (Ib): (Ib) (DOPO-OR) - oder deren ringgeöffnete Hydrolysate gemäß Formel (Ic): (Ic).

WO 2012/142635 A2



ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

Flammgeschützte expandierbare Polymerisate

Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate, in denen als Flammschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung enthalten ist.

Die Erfindung betrifft weiters Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate, weiters mit diesen Flammschutzmitteln geschützte Polymerschaumstoffe und Verfahren zu deren Herstellung, sowie die besondere Verwendung obenstehender Flammschutzmittel in expandierbaren Polymerisaten sowie Polymerschaumstoffen.

STAND DER TECHNIK

Die Ausrüstung von Polymerschaumstoffen mit Flammschutzmitteln ist für viele Bereiche von Bedeutung bzw. vorgeschrieben. Die Reglementierungen über die Verwendung von Polystyrol-Partikelschaumstoffen aus expandierbarem Polystyrol (EPS) oder von Polystyrol-Extrusionsschaumstoffplatten (XPS) als Wärmedämmstoff für Gebäude verlangen in den meisten Fällen eine Flammschutzausrüstung. Polystyrol-Homo- und Copolymere werden überwiegend mit halogenhaltigen, insbesondere bromierten organischen Verbindungen wie Hexabromcyclododecan (HBCD) schwer entflammbar gemacht. Diese und eine Reihe anderer bromierter Substanzen sind jedoch auf Grund ihrer potentiellen Umwelt- und Gesundheitsgefährdung in Diskussion geraten bzw. bereits verboten.

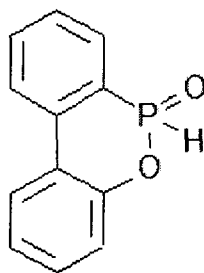
Als Alternative existieren zahlreiche halogenfreie Flammschutzmittel. Halogenfreie Flammschutzmittel müssen jedoch zur Erreichung der gleichen Flammschutzwirkung der halogenhaltigen Flammschutzmittel in der Regel in deutlich höheren Mengen eingesetzt werden.

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

Die Wirkung der bei kompakten Polymeren eingesetzten Flammschutzmittel in Polymerschaumstoffen ist häufig aufgrund der Besonderheiten von derartigen

Schaumstoffen und des unterschiedlichen Brandverhaltens bzw. wegen unterschiedlicher Brandtests nicht vorhersagbar.

Aus dem Stand der Technik ist diesbezüglich in der WO 2006/027241 ein halogenfreies Flammenschutzmittel für Polymerschaumstoffe beschrieben, das den Schäumprozess nicht wesentlich beeinflusst und auch die Herstellung von überwiegend 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, aber nicht ausschließlich, wird die Phosphorverbindung 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (6H-Dibenz[c,e]-oxaphosphorin-6-oxid, DOP-O, CAS [35948-25-5]) erwähnt:



DOPO

Dieses Flammenschutzmittel ist bereits gut einsetzbar, es besteht jedoch der Bedarf, derartige Polymerisate bzw. Polymerschaumstoffe noch brandbeständiger zu machen und dies bei möglichst geringem Gehalt an Flammenschutzmitteln bzw. ohne den Gehalt an Flammenschutzmitteln zu erhöhen. Weiteres zeigt DOPO in Polymerisaten, besonders in Styrolpolymerisaten eine weichmachende Wirkung, so dass bei ausreichender flammhemmender Wirkung die in den meisten europäischen Staaten für Bauprodukte geforderten Anforderungen an die mechanische Stabilität, nicht mehr erreichbar ist. Dies stellt einen wesentlichen Nachteil von DOPO dar, durch den der Einsatz von DOPO bei geschäumten Polymeren ausscheidet.

In der AT 508.304 ist beschrieben, dass die Konzentration von DOPO und somit die weichmachende Wirkung, durch Zugabe von Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung beziehungsweise Schwefelverbindung soweit verringert werden kann, dass Polymerschaumstoffe, welche die Mindestanforderungen an die Schäumbarkeit und die mechanische Stabilität erfüllen, hergestellt werden können. Die weichmachende Wirkung konnte aber nicht gänzlich aufgehoben, sondern nur verringert werden.

In der AT 508.507 werden 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS) sowie einige Derivate davon beschrieben. Ein unangenehmer Nebeneffekt, insbesondere von Schwefel, aber auch von vielen Schwefelverbindungen ist jedoch, dass z.B. bei der Verarbeitung geruchsintensive Verbindungen entstehen können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein gut brandbeständiges, flammgeschütztes, expandierbares Polymerisat mit geringem Gehalt an Flammschutzmitteln und guter Qualität, insbesondere guter Schäumbarkeit und guter mechanischer Stabilität, und nicht störenden Geruchseigenschaften zu schaffen.

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

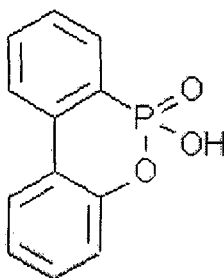
Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen halogenfrei flammgeschützten, jedoch qualitativ entsprechenden, Polymerschaumstoff mit vorteilhaftem Brandverhalten sowie guten mechanischen Eigenschaften sowie ein vorteilhaftes Herstellungsverfahren dafür zu schaffen.

Dabei ist es insbesondere wünschenswert, dass das Polymerisat bzw. der Polymerschaumstoff auch die strengen Anforderungen an die Brandbeständigkeit für z.B. Bauanwendungen erfüllt, wie beispielsweise den B2-Kleinstbrennertest nach DIN 4102-2 oder den Kleinstbrennertest nach EN 11925-2.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Diese Aufgabe wird für das Polymerisat der eingangs erwähnten Art durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Erfindungsgemäß ist hierbei vorgesehen, dass als Flammschutzmittel zumindest eine der folgenden Phosphorverbindungen enthalten ist:

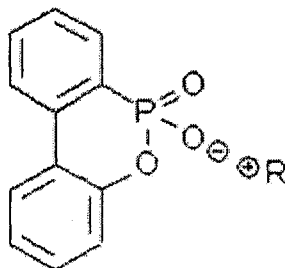
- Phosphorverbindung gemäß Formel (Ia):



(Ia)

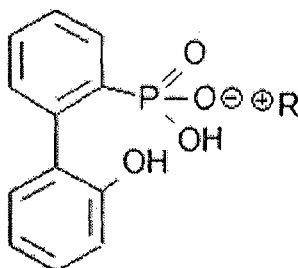
10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH)

- oder deren Salze gemäß Formel (Ib):



(Ib)
(DOPO-OR)

- oder deren ringgeöffnete Hydrolysate gemäß Formel (Ic):



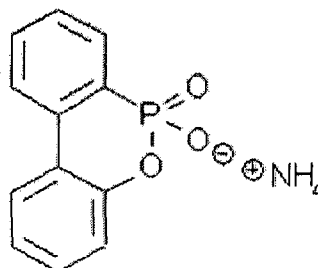
(Ic).

Mit diesen Phosphorverbindungen lassen sich qualitativ hochwertige und gut brandbeständige und die Normen erfüllende Polymerisate bereits bei geringen Gehalten an Flammenschutzmitteln erreichen. Die Polymerisate besitzen eine gute Schäumbarkeit, gute mechanische Stabilität und haben keine störenden Geruchseigenschaften.

Vorteilhafte Weiterentwicklungen dieser Polymerisate werden durch die Merkmale der abhängigen Ansprüche beschrieben:

So ist es beispielsweise möglich, dass der Rest $R^{\oplus}$ ein organisches oder anorganisches Kation ist, insbesondere ein Salz einer quartären Ammoniumverbindung NR_4^+ oder einer quartären Phosphoniumverbindung PR_4^+ , da diese ebenfalls zur Flammschutzwirkung beitragen können. Die Ammonium- und Phosphonium-Verbindungen können anstelle von Wasserstoffatomen jeweils bis zu vier organische Reste aufweisen (d.h. $NR_4^{\oplus}$ bzw. $PR_4^{\oplus}$).

In diesem Zusammenhang hat es sich als besonderes vorteilhaft herausgestellt, wenn der Rest $R^{\oplus}$ in der allgemeinen Formel (Ib) oder (Ic) $NH_4^{\oplus}$ ist und damit die Phosphorverbindung das 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-Ammoniumsalz ist:

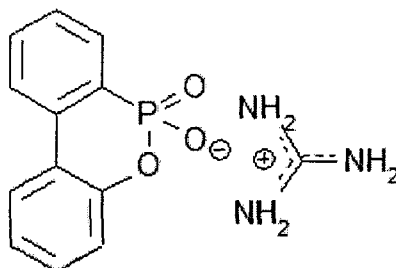


5

DOPO-ONH₄

Weiters hat es sich als besonderes vorteilhaft herausgestellt, wenn der Rest $R^{\oplus}$ in der allgemeinen Formel (Ib) oder (Ic) Guanidinium ist und damit die Phosphorverbindung das 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-Guanidiniumsalz ist:

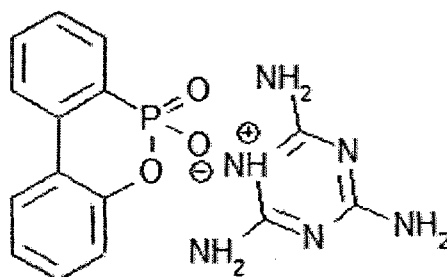
10



DOPO-OGua

Weiters hat es sich als besonderes vorteilhaft herausgestellt, wenn der Rest $R^{\oplus}$ in der allgemeinen Formel (Ib) oder (Ic) Melaminium ist und damit die Phosphorverbindung das 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-Melaminiumsalz ist:

15



DOPO-OMel

Wie in den späteren Ausführungsbeispielen gezeigt, weisen diese neuen Verbindungen, alleine oder als Gemisch mehrerer davon oder in einer Flammgeschutzzusammensetzung enthalten, sehr gute Flammsechutzigenschaften auf. Mit diesen Flammsechutzmitteln konnten Polymerisate und Polymerschaumstoffe mit verbesserter Flammsechutzwirkung und verbesserten Eigenschaften geschaffen werden. Zudem reichen bereits vergleichsweise geringere - die Schäumung nicht störende - Mengen aus, um die gleiche Wirkung zu erzielen. Insbesondere haben diese Verbindungen keine störenden weichmachenden Eigenschaften. Überraschend wurde dabei festgestellt, dass derart flammgeschützte Polymerisate und Polymerschaumstoffe eine in unerwartetem Ausmaß verbesserte mechanische Stabilität, verglichen z.B. mit der Verbindung DOPO, aufweisen.

Außerdem treten bei der Verarbeitung keine störenden Gerüche auf.

Vorteilhafterweise ist vorgesehen, dass das/die Phosphorverbindung(en) in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers bzw. des so erhaltenen Granulats, enthalten ist/sind.

Zur Steigerung der flammhemmenden Wirkung ist es vorteilhaft, Synergisten zu verwenden, die alleine keine oder nur geringe flammhemmende Wirkung haben, in Kombination mit den erwähnten Phosphorverbindungen aber eine überraschende Steigerung der flammhemmenden Wirkung zeigen.

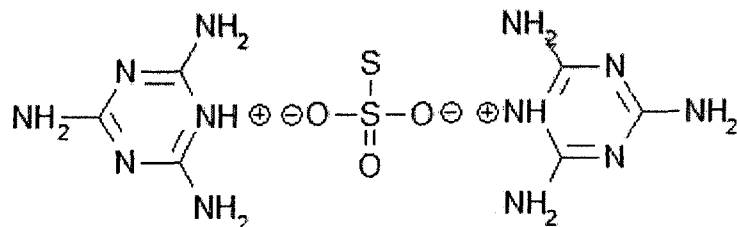
Besonders vorteilhaft haben sich hierbei Schwefel und/oder schwefelhaltige Verbindungen bzw. Schwefelverbindungen als Synergisten erwiesen, insbesondere in einer Menge 1 bis 25 Gew.%, insbesondere 2 bis 15 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers.

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) nach EN ISO 11358 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.

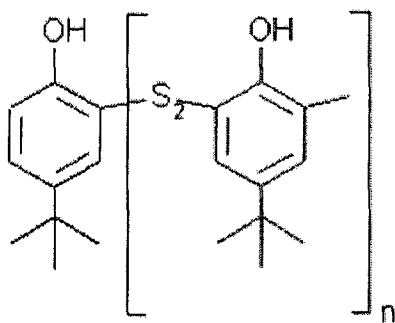
Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Thiosulfatverbindungen, wie Melaminiumthiosulfat (MeITS)



5

(MeITS)

und das para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer



para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer

10

besonders wirksam sind.

Ebenfalls überraschend ist die vorteilhafte Geruchsarmut der Synergisten Melaminiumthiosulfat und para-Tertiobutylphenoldisulfid-Polymer. Durch Einsatz dieser synergistischen Schwefelverbindungen kann zusätzlich die Gesamtmenge an Flammschutzmittel verringert werden, was zu einer Vielzahl an Vorteilen, u.a. im Produktionsprozess, bei den Kosten, den mechanischen Eigenschaften des Produktes etc., führt. Vor allem werden auch der Schäumprozess und die mechanischen Eigenschaften des Schaums nur unwesentlich beeinflusst, wodurch ein qualitativ hochwertiges Produkt entsteht.

20

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 (A-IPS), Styrol-alpha-Methylstyrol-copolymere,

25

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 qualitativ hochwertigen Produkten besonders hoch.

Weiters ist dieses Flammenschutzsystem für thermoplastische Polymerisate, wie beispielsweise Celluloseacetatbutyrat (CAB), geeignet, sowie auch für expandierbare Polymerisate, die aus Polymilchsäure (PLA) bestehen oder Polymilchsäure (PLA) enthalten.

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, biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern oder thermoplastischen Polymeren wie Celluloseacetatbutyrat oder thermoplastisches Polyurethan möglich.

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

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

Auch können zusätzlich weitere Flammenschutzmittel, 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 Polymerschäumstoffes verzichtet werden kann, können halogenreduzierte Schäumstoffe durch die Verwendung der Phosphorverbindungen und den Zusatz geringerer Mengen an halogenhaltigen, insbesondere bromierten Flammenschutzmitteln, wie

Hexabromcyclododecan (HBCD), bevorzugt in Mengen im Bereich von 0,05 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, hergestellt werden.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Herstellung derartiger Polymerisate. Erfindungsgemäß können die eingangs erwähnten flammgeschützten, expandierbaren Polymerisate durch Beimischung der obenstehenden Flammschutzmittel und gegebenenfalls Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung als Synergisten in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Eine vorteilhafte Verfahrensführung sieht dabei vor, dass das Flammschutzmittel, beispielsweise DOPO-OH oder DOPO-ONH₄, die Schwefelverbindung, beispielsweise Melaminiumthiosulfat oder para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer, und ein Treibmittel mit einer Polymerschmelze, z.B. einer Styrolpolymerschmelze, mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mixers gemischt und anschließend granuliert werden.

Alternativ kann vorgesehen werden, dass das Flammschutzmittel, beispielsweise DOPO-OH oder DOPO-ONH₄, sowie die Schwefelverbindung, beispielsweise Melaminiumthiosulfat oder para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer, mittels eines dynamischen bzw. statischen Mixers zu dem Polymerisat zugemischt und aufgeschmolzen werden und die Schmelze anschließend mit Treibmittel versetzt und granuliert wird.

Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass das Flammschutzmittel, beispielsweise DOPO-OH oder DOPO-ONH₄, und die Schwefelverbindung, beispielsweise Melaminiumthiosulfat oder para-Tertiobutylphenoldisulfid, mittels eines dynamischen bzw. statischen Mixers zu noch granulatförmigem expandierbarem Polymerisat, z.B. Polystyrol (EPS), zugemischt werden und die Mischung anschließend aufgeschmolzen und granuliert wird.

Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass die Granulatherstellung durch Suspensions-Polymerisation der Monomere, z.B. von Styrol, in wässriger Suspension in Gegenwart des Flammschutzmittel, beispielsweise DOPO-OH oder DOPO-ONH₄, und der Schwefelverbindung, beispielsweise Melaminiumthiosulfat oder para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer, und eines Treibmittels erfolgt.

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 Mw > 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, beispielsweise DOPO-OH oder DOPO-O--NH₄, und der Schwefelverbindung, beispielsweise Melaminiumthiosulfat oder para-Tertiobutylphenoldisulfid, und gegebenenfalls von einem oder mehreren weiteren Additiven,

- 5 - gemeinsames Aufschmelzen 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
- 10 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 Polymere, wie Styrolpolymere (EPS) und Styrolpolymerextrusionschaumstoffe (XPS) können durch
15 Einmischen eines Treibmittels, einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formeln (Ia) und/oder des Hydrolyseproduktes (Ic) und/oder eines Salzes (Ic) davon, sowie von elementarem Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung in die Polymerschmelze und anschließende Extrusion zu
20 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 Molekulargewichtsabbau durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das
25 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 Polymere, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymere (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht
30 wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%.

Der Polymerschmelze werden in der Regel ein oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze zugegeben. Als Treibmittel eignen sich die
35 üblicherweise in expandierbarem Polystyrol (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.

Die zugesetzte Treibmittelmenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Polymere, insbesondere Styrolpolymere (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, Petrolkoks, Anthrazit 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 einen Styrolpolymer-Partikelschaumstoff oder einen extrudierten Polystyrol-Hartschaum (XPS), enthaltend als Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (Ia) und/oder deren ringgeöffnete Hydrolysate oder Salze davon.

Zur Verbesserung der Wirkung kann optional elementarer Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung als Flammschutzsynergist enthalten sein.

Ein besonders vorteilhafter Polymerschaumstoff ist erhältlich aus den erfindungsgemäßen flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, insbesondere aus expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS), insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Polymerisatkügelchen oder durch Extrusion des Granulates.

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%, geschlossenzellig bzw. besitzen eine überwiegend geschlossenzellige Zellstruktur mit mehr als 0,5 Zellen pro mm³.

Erfindungsgemäß wird zumindest eine der Phosphorverbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) bzw. (Ib) und deren ringgeöffnete Hydrolysate nach (Ic) als Flammenschutzmittel, gegebenenfalls in Kombination mit Schwefel und/oder einer schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung als Flammschutzsynergist, 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 die Phosphorverbindungen, die Schwefelverbindungen und ein Treibmittel mit einer Styrolpolymerschmelze mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mischers gemischt und anschließend geschäumt oder die Phosphorverbindungen und die Schwefelverbindungen werden mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulartförmigem Polystyrolpolymerisat zugemischt und aufgeschmolzen, und die Schmelze anschließend mit Treibmittel versetzt und geschäumt.

Herstellung der Phosphorverbindungen bzw. der Synergisten:

1. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH)

a) Herstellung von DOPO-OH in wässrigem Milieu:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 302,6 g pulverförmiges 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) in 327,6 g Wasser suspendiert, auf 90 °C erhitzt und innerhalb von 6 h bei einer Temperatur von 90-99 °C mit 190,5 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Trocknung des Filtrerrückstandes erfolgte bei 150°C. Die Rohausbeute betrug 312,2 g [96,1 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt:

Fp.: 203 °C (Lit.: 203-204 °C; J. Cadogan, s.o.)

Elementaranalyse C₁₂H₉O₃P (M: 232,17 g/mol):

ber. C: 62,08 %; H: 3,91 %; P: 13,34 %

gef. C: 61,5 %; H: 4,2 %; P: 13,2 %

b) Herstellung von DOPO-OH in alkoholisch-wässrigem Milieu:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflussskühler und Thermometer, wurden 302,6 g DOPO in 200,0 g Methanol bei 25 °C vorgelöst und innerhalb von 6 h bei kontinuierlich auf 80 °C ansteigender Temperatur mit 317,5 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die entstandene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Die Trocknung des Filtrerrückstandes erfolgte bei 150 °C. Die Rohausbeute betrug 277,1 g [85,3 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt: Fp.: 203 °C (Lit.: 203 - 204 °C); Phosphorgehalt: gef. 13,3 %, ber. 13,34 %.

c) Herstellung von DOPO-OH in aromatisch-wässrigem Milieu:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflussskühler und Thermometer, wurden 302,6 g DOPO in 150,0 g Toluol bei 70 °C gelöst und bei kontinuierlich auf 85 °C ansteigender Temperatur innerhalb von 7 h mit 204,1 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Anschließend wurden 183,7 g Toluol-Wasser-Gemisch abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Trocknung des Filtrerrückstandes erfolgte bei 150 °C. Die Rohausbeute betrug 314,9 g [96,9 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt: Fp.: 202-203 °C (Lit.: 203 - 204 °C); Phosphorgehalt: gef. 13,2 %, ber. 13,34 %.

2. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄)

a) Flüssigverfahren:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflussskühler und Thermometer, wurden 232,1 g 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH) in 216,0 g Wasser suspendiert und bei 25 °C mit 71,5 g 25%igem Ammoniak versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf 98 °C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gesamte Kolbeninhalt wurde auf eine Trocknungstasse entleert und bei 120 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 248,4 g [99,7 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 234-240 °C (Zers.)

Elementaranalyse C₁₂H₁₂NO₃P (M: 249,20 g/mol):

ber. C: 57,83 %; H: 4,85 %; N: 5,62 %; P: 12,43 %

gef. C: 57,5 %; H: 5,1 %; N: 5,5 %; P: 12,4 %

b) Feststoffverfahren:

232,0 g trockenes und vermahlenes DOPO-OH mit einer Kornfeinheit < 45 µm wurden in einer geschlossenen Mahlkammer vorgelegt und bei laufendem Scherwerk langsam mit 78,3 g Ammoniak, 25%ig in Wasser, versetzt. Am Ende der Ammoniakzugabe hatte sich das Mahlgut auf 77 °C erhitzt, ohne den pulverförmigen Aggregatzustand zu verlieren. Nach einer 5-minütigen Nachmischdauer wurde das Scherwerk abgestellt und das Mahlgut 1 h lang ruhen gelassen. Danach wurde das Mischgut nochmals für 5 min nachgemahlen und anschließend auf eine Trocknungstasse entleert, verteilt und bei 140 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 242 g [97,2 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs, dessen Daten mit jenen aus Beispiel 1 im Wesentlichen übereinstimmten.

3. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel)

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 92,8 g DOPO-OH in 400 g Wasser suspendiert und bei 25 °C mit 50,4 g Melamin versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf 90 °C erhitzt und 4 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 160 °C, und die Ausbeute betrug 141,4 g [98,7 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 246-250 °C (Zers.)

Elementaranalyse C₁₅H₁₅N₆O₃P (M: 358,29 g/mol):

ber. C: 50,28 %; H: 4,22 %; N: 23,46 %; P: 8,64 %

gef. C: 49,8 %; H: 4,5 %; N: 23,3 %; P: 8,5 %

4. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua)

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurde ein Gemisch aus 100,0 g Wasser, 100 g Ethanol und 36,0 g Guanidiniumcarbonat zubereitet und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurden portionsweise 92,8 g DOPO-OH über einen Zeitraum von 5,5 h zugesetzt. Nachdem keine CO₂-Entwicklung mehr feststellbar war, wurde die Reaktionsmasse destillativ eingedickt. Der verbliebene Rohkristallbrei (135,6 g) wurde auf eine Trocknungstasse aufgebracht und bei 110 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 100,5 g [86,0 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 278-280 °C (Zers.)

Elementaranalyse $C_{13}H_{14}N_3O_3P$ (M: 291,24 g/mol):

ber. C: 53,61 %; H: 4,84 %; N: 14,42 %; P: 10,63 %

gef. C: 53,3 %; H: 5,1 %; N: 14,3 %; P: 10,5 %

5 5. Herstellung von Melaminiumthiosulfat (MeITS)

a) In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 1218,7 g destilliertes Wasser mit 147,8 g konz. Salzsäure (37%ig) und 189,1 g Melamin vermischt. Die Suspension wurde auf Rückflusstemperatur erhitzt.

10 Nachdem eine klare Lösung vorlag, wurde der Kolbeninhalt auf 96 °C abgekühlt und mit 348,6 g einer 34%igen Natriumthiosulfatlösung versetzt. Dabei trat eine Fällungsreaktion ein. Der Niederschlag wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, abfiltriert und intensiv mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Die Trocknung des Filterrückstands erfolgte bei 110 °C. Die Ausbeute betrug 265,1 g [96,5 % d. Th.] eines weißen, kristallinen
15 Feststoffs.

Fp.: 178-180 °C (Zers.)

Elementaranalyse $C_6H_{14}N_{12}O_3S_2$ (M: 366,38 g/mol):

ber. C: 19,67 %; H: 3,85 %; N: 45,88 %; O: 13,10 %; S: 17,50 %

gef. C: 19,8 %; H: 4,0 %; N: 45,6 %; O: 13,5 %; S: 17,2 %

20

b) In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 1200,0 g destilliertes Wasser mit 252,2 g Melamin und 158,1 g Natriumthiosulfat versetzt. Die Suspension wurde auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,9 g/min 197,1 g konz. Salzsäure (37%ig)
25 zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmasse auf unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit destillierten Wasser nachgewaschen. Der Filterkuchen wurde nochmals in 1100 g destilliertem Wasser aufgenommen, intensiv gerührt und abfiltriert. Die Trocknung des Filterrückstands erfolgte bei 110 °C. Die Ausbeute betrug 356,8 g [97,4 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs, dessen
30 Daten mit jenen aus Beispiel 1 im Wesentlichen übereinstimmten.

c) In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 1130 g destilliertes Wasser, 252,2 g Melamin und 158,1 g Natriumthiosulfat vermischt und auf 90 °C erhitzt. Innerhalb von 1,5 Stunden wurden zur
35 vorgelegten Suspension 174,2 g 37,5%ige Phosphorsäure bei 90-93 °C zugetropft. Danach wurde der Niederschlag bei laufenden Rührwerk auf Raumtemperatur abgekühlt und über ein Blaubandfilter abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser nachgewaschen

und anschließend bei 110 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 328,5 g [89 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs, dessen Daten mit jenen aus Beispiel 1 im Wesentlichen übereinstimmten.

5 Als Synergisten in den Vergleichsbeispielen wurden elementarer Schwefel, Vultac TB7 ®, ein p-t-Butylphenoldisulfid-Polymer (Arkema), Melaminiumthiosulfat (Bis[(2,4,6-triamino-1,3,5-triazinium)thiosulfat, MeITS) (hergestellt von der Krems Chemie Chemical Services AG) und Ammoniumthiosulfat ((NH₄)₂S₂O₃; ATS, Sigma Aldrich) eingesetzt.

10 Durch diese Beispiele wird der Fachmann in die Lage versetzt, die gewünschten Flammenschutzmittel als solche, allenfalls benötigte Ausgangsprodukte sowie die Synergisten herzustellen bzw. zu erhalten.

Herstellung der expandierbaren Polymerisate bzw. der Polymerschaumstoffe:

15

Die Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, z.B. von EPS, in Form von Granulaten bzw. Perlen ist dem Fachmann an sich bekannt. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate mit obenstehenden Flammenschutzmitteln und gegebenenfalls Schwefelverbindungen funktioniert im Wesentlichen analog. So können beispielsweise die Ausführungsbeispiele der WO 2006/027241, der AT 508.304 oder der AT 508.507 herangezogen werden. Ebensolches gilt auch für die Polymerschaumstoffe bzw. für XPS.

BEISPIELE

25

Die Erfindung wird nachstehend beispielhaft anhand von konkreten, jedoch nicht einschränkend zu verstehenden, Ausführungsbeispielen detailliert und nacharbeitbar beschrieben. In weiterer Folge werden diese Beispiele dann auch herangezogen, um die Wirksamkeit zu demonstrieren.

30

Die vorliegende Erfindung wird vorliegend anhand von 19 konkreten Ausführungsbeispielen 1 bis 4, 7 bis 12, 15 bis 19, 21 und 22, sowie 24 und 25 detailliert beschrieben. Bei den Beispielen 5, 6, 13 und 14 handelt es sich um Vergleichsbeispiele, die Beispiele 20 und 23 sind Referenzbeispiele für das aktuell in der Produktion von flammgeschützten Styrolpolymerschaumstoffen (EPS und XPS) ausschließlich eingesetzte Flammenschutzmittel HBCD.

Beispiel 1 (Ausführungsbeispiel – DOPO-OH 15%):

Einem Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD: 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit MW/Mn = 2,5) wurde im Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders 15 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH) 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 – DOPO-ONH₄ 15%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 15 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

Beispiel 3 (Ausführungsbeispiel – DOPS-OGua 15%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 15 Gew% Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. 10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

Beispiel 4 (Ausführungsbeispiel – DOPO-OMel 15%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 15 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. 10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel – MelTS 15%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 15 Gew% Melaminiumthiosulfat (MelTS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden (jedoch keine Phosphorverbindung).

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel – Vultac TB7 15%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 15 Gew% para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer (Vultac TB7 der Fa. Arkema), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden (jedoch keine Phosphorverbindung).

Beispiel 7 (Ausführungsbeispiel – DOPO-ONH₄ 5,0% + MelTS 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) und 10 Gew% Melaminiumthiosulfat (MeITS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

5

Beispiel 8 (Ausführungsbeispiel – DOPO-OGua 5,0% + MeITS 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. 10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua) und 10 Gew% Melaminiumthiosulfat (MeITS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

10

Beispiel 9 (Ausführungsbeispiel – DOPO-OMel 5,0% + MeITS 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. 10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel) und 10 Gew% Melaminiumthiosulfat (MeITS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

15

Beispiel 10 (Ausführungsbeispiel - DOPO-ONH₄ 5,0% + Vultac TB7 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) und 10 Gew% para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer (Vultac TB7), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

20

Beispiel 11 (Ausführungsbeispiel - DOPO-OH 5,0% + Vultac TB7 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH) und 10 Gew% para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer (Vultac TB7), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

25

Beispiel 12 (Ausführungsbeispiel - DOPO-ONH₄ 5,0% + ATS 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) und 10 Gew% Ammoniumthiosulfat (ATS – Sigma Aldrich), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

30

35

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel - DOPS-OH 5,0% + MeITS 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-OH) und 10 Gew% Melaminiumthiosulfat (MeITS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

5

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel - DOPO 5,0% + Vultac TB7 10,0%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 5 Gew% 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenantren-10-oxid (DOPO) und 10 Gew% para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer (Vultac TB7), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

10

Beispiel 15 (Ausführungsbeispiel – DOPO-ONH₄ 3,0% + MeITS 6,5%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 3 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) und 6,5 Gew% Melaminiumthiosulfat (MeITS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

15

Beispiel 16 (Ausführungsbeispiel - DOPO-ONH₄ 3,0% + Vultac TB7 6,5%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 3 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) und 6,5 Gew% para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer (Vultac TB7), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

20

Beispiel 17 (Ausführungsbeispiel - DOPO-OH 3,0% + Vultac TB7 6,5%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 3 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH) und 6,5 Gew% para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer (Vultac TB7), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

25

Beispiel 18 (Ausführungsbeispiel - DOPO-ONH₄ 3,0% + ATS 6,5%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 3 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) und 6,5 Gew% Ammoniumthiosulfat (ATS – Sigma Aldrich), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

30

Beispiel 19 (Ausführungsbeispiel – DOPO-ONH₄ 1,0% + MeITS 2,2%):

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 1 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄) und

35

2,2 Gew% Melaminiumthiosulfat (MelTS), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

Beispiel 20 (Referenzbeispiel – HBCD 2,5%):

- 5 Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 2,5 Gew% Hexabromcyclododecan (HBCD – FR 1207 Fa. ICL-IP), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zudosiert wurden.

Beispiel 21 (Ausführungsbeispiel – DOPO-ONH₄ 5,0% + MelTS 10,0% + Grafit 4,0%):

- 10 Beispiel 7 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass zusätzlich 4 Gew% makrokristalliner Naturgrafit (UF2 - Fa. Grafit Kropfmühl), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

Beispiel 22 (Ausführungsbeispiel – DOPO-ONH₄ 3,0% + MelTS 6,5% + Grafit 4,0%):

- 15 Beispiel 15 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass zusätzlich 4 Gew% makrokristalliner Naturgrafit (UF2 - Fa. Grafit Kropfmühl), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

Beispiel 23 (Referenzbeispiel – HBCD 2,5% + Grafit 4,0%):

- 20 Beispiel 20 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass zusätzlich 4 Gew% makrokristalliner Naturgrafit (UF2 - Fa. Grafit Kropfmühl), bezogen auf das erhaltene EPS-Granulat, zugegeben wurden.

Beispiel 24 (Ausführungsbeispiel PS/CAB– DOPO-ONH₄ 5,0% + MelTS 10,0% + Grafit 4,0%):

- 25 Einer 50:50 Mischung aus Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD: 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit MW/Mn = 2,5) und Celluloseacetatbutyrat (CAB 500-5 Fa. Eastman) wurden im Einzugsbereich eines Doppelschneckenextruders 5,0 Gew% 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄), 10 Gew.%
30 Melaminiumthiosulfat (MelTS) und 4 Gew% makrokristalliner Naturgrafit (UF2 - Fa. Grafit Kropfmühl), bezogen auf das erhaltene Polymergemisch, beigemischt und im Extruder bei 190°C aufgeschmolzen. Die so enthaltene Polymerschmelze wurde mit 3% Pentan-Isomerenmischung (80% n-Pentan, 20% iso-Pentan) begast und mit einem Durchsatz von
35 20 kg/h durch eine Düsenplatte gefördert und mit einem druckbeaufschlagten Unterwassergranulierer zu kompakten schäumbaren Granulaten granuliert.

Beispiel 25 (Vergleichsbeispiel PS/CAB – HBCD 2,5% + Grafit 4,0%):

Einer 50:50 Mischung aus Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD: 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit MW/Mn = 2,5) und Celluloseacetatbutyrat (CAB 500-5 Fa. Eastman) wurden im Einzugsbereich eines

5 Doppelschneckenextruders 2,5 Gew% Hexabromcyclododecan (HBCD – FR 1207 Fa. ICL-IP) und 4 Gew% makrokristalliner Naturgrafit (UF2 - Fa. Grafit Kropfmühl), bezogen auf das erhaltene Polymergemisch, beigemischt und im Extruder bei 190°C aufgeschmolzen. Die so enthaltene Polymerschmelze wurde mit 3% Pentan-

10 Isomerenmischung (80% n-Pentan, 20% iso-Pentan) begast mit einem Durchsatz von 20 kg/h durch eine Düsenplatte gefördert und mit einem druckbeaufschlagten Unterwassergranulierer zu kompakten schäumbaren Granulaten granuliert.

Nachfolgende Tabelle 1 stellt die Ergebnisse übersichtlich nebeneinander, wobei das Brandverhalten von definierten Prüfkörpern, die Stabilität bzw. die Zeit bis zum

15 Kollaps der aufgeschäumten Schaumstoffperlen sowie der Geruch überprüft wurden.

Tabelle 1: Prüfung der erfindungsgemäßen Polymerisate bzw. der Polymerschaumstoffe

		Brandprüfung	Stabilität	Geruch
Beispiel 1	Ausführungsbeispiel	3	1	1
Beispiel 2	Ausführungsbeispiel	3	1	1
Beispiel 3	Ausführungsbeispiel	4	1	1
Beispiel 4	Ausführungsbeispiel	4	1	1
Beispiel 5	Vergleichsbeispiel	5	1	1
Beispiel 6	Vergleichsbeispiel	5	1	2
Beispiel 7	Ausführungsbeispiel	1	1	1
Beispiel 8	Ausführungsbeispiel	2	1	1
Beispiel 9	Ausführungsbeispiel	2	1	1
Beispiel 10	Ausführungsbeispiel	1	1	2
Beispiel 11	Ausführungsbeispiel	1	1	2
Beispiel 12	Ausführungsbeispiel	2	1	3
Beispiel 13	Vergleichsbeispiel	3	1	3
Beispiel 14	Vergleichsbeispiel	3	3	2
Beispiel 15	Ausführungsbeispiel	2	1	1
Beispiel 16	Ausführungsbeispiel	2	1	2
Beispiel 17	Ausführungsbeispiel	2	1	2
Beispiel 18	Ausführungsbeispiel	3	1	3
Beispiel 19	Ausführungsbeispiel	4	1	1
Beispiel 20	Referenzbeispiel	1	1	1
Beispiel 21	Ausführungsbeispiel	1	1	1
Beispiel 22	Ausführungsbeispiel	2	1	1
Beispiel 23	Referenzbeispiel	1	1	1
Beispiel 24	Ausführungsbeispiel	3	1	2
Beispiel 25	Ausführungsbeispiel	3	1	2

Die Ergebnisse der Versuche in den drei rechten Spalten wurden durch Prüfungen mit Produkten der zuvor beschriebenen Beispiele 1 bis 25 gewonnen.

im Detail:

5

Brandprüfung (Spalte 3 in Tabelle 1):

Die aus den Beispielen erhaltenen EPS-Granulate bzw. EPS/CAB-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.

10

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 wurden.

15

Die mit Zahlen zwischen 1 und 5 bewerteten Ergebnisse wurden relativ zu mit Hexabromcyclododecan (HBCD) flammgeschützten EPS (Referenzbeispiele 20 und 23) bewertet. Dabei bedeuten in der Spalte „Brandprüfung“ 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.

20

Stabilität der Schaumstrukturen (Spalte 4 in Tabelle 1):

Die aus den Beispielen erhaltenen EPS-Granulate bzw. EPS/CAB-Granulate wurden gesättigtem Wasserdampf ausgesetzt und die Zeit bis ein Kollabieren der Perlen eintrat, bestimmt. Diese Zeit wurde in der Zusammenfassung der Ergebnisse relativ zu EPS Partikel ohne Flammenschutzmittel bewertet. Es zeigte nur Beispiel 14 eine weichmachende Wirkung. Alle anderen Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis zeigten eine gleich gute Stabilität (kein Kollaps bis zum Ende der Vorschäumung).

25

Dabei bedeuten in der Spalte "Stabilität" Werte von 1, dass die Perlen normale Stabilität aufweisen. Werte von 5 bedeuten, dass die Perlen unmittelbar kollabieren, ohne dass eine Schaumstruktur entsteht, die für die Formteilherstellung geeignet wäre.

30

Geruch (Spalte 5 in Tabelle 1):

Die aus den Beispielen erhaltenen EPS-Granulate bzw. EPS/CAB-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.

35

Aus den Schaumstoffplatten wurden Prüfkörper mit 2 cm Dicke geschnitten und einer sensorischen Geruchsprüfung durch mehrere Labormitarbeiter unterzogen. Die Bewertung erfolgte subjektiv nach den Kriterien „nicht wahrnehmbar“ entsprechend der Bewertung 1 bis „unangenehm störend“ mit der Bewertung 5.

5

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse (Tabelle 1):

Die Beispiele 1 bis 4 zeigen die grundsätzliche Wirksamkeit von DOPO-OH und der Salze DOPO-ONH₄, DOPO-Omel bzw. DOPO-OGua als Flammenschutzmittel.

10 Die Beispiele 5 und 6 zeigen, dass MelTS und Vultac TB7 allein bei gleichen Einsatzmengen keine flammhemmende Wirkung zeigen.

Die Beispiele 1 und 2 sind die Bezugsbeispiele für die Wirksamkeit der schwefelenthaltenden Synergisten (Beispiele 7 bis 12 und 15 bis 18), da bei gleichen und geringeren Gesamtkonzentrationen an Flammenschutzmittel und Synergist gleiche und
15 meist sogar bessere Ergebnisse in der flammhemmenden Wirkung erzielt werden konnten.

Die Beispiele 1 bis 4, 7 bis 12, 15 bis 19 sowie 21 und 22 sind Beispiele für erfindungsgemäße expandierbare Polymerisate mit einem Flammenschutzmittel entsprechend Formel (Ia), (Ib) bzw. (Ic).

20 In den Beispielen 1 bis 23 wurde EPS als Rohstoff verwendet, in den Beispielen 24 und 25 eine Mischung aus Polystyrol und Celluloseacetatbutyrat.

Als weitere Referenz für den Stand der Technik gilt Beispiel 20 beziehungsweise 23. Auf diese Referenz-Versuche nehmen alle Bewertungen der Prüfungen Bezug, indem die Resultate mit Zahlenwerten von 1 bis 5 bezeichnet sind, wobei kleine Zahlen,
25 insbesondere 1, dabei tendenziell vorteilhafter, größere Zahlen, insbesondere 5, nachteiliger sind.

In keinem der Beispiele, mit Ausnahme von Beispiel 14 (DOPO), wurde die mechanische Stabilität der vorgeschäumten Granulate oder der daraus hergestellten Schäumstoffkörper merklich beeinflusst.

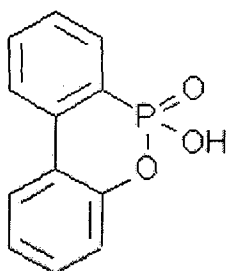
30 An den mit Vultac TB7 hergestellten Formteilen konnte ein leichter phenolischer Geruch festgestellt werden. An den Formteilen, die aus Beispiel 12 und 18 hergestellt wurden, war ein stechender Geruch wahrnehmbar. An den Formteilen aus dem Vergleichsbeispiel 13 (DOPS-OH) waren Schwefelverbindungen (H₂S-artiger Geruch) deutlich riechbar.

35 Die Formteile aus den Beispielen 24 und 25 hatten den typischen Geruch nach Celluloseacetatbutyrat, der auch am Rohstoff feststellbar ist.

Patentansprüche:

1. Flammgeschützte, zumindest ein Treibmittel enthaltende, expandierbare Polymerisate, dadurch gekennzeichnet dass als Flammschutzmittel zumindest eine der folgenden
- 5 Phosphorverbindungen enthalten ist:

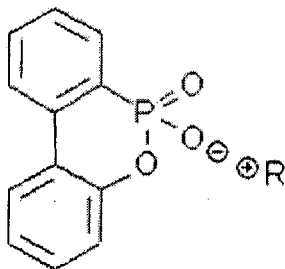
- Phosphorverbindung gemäß Formel (Ia):



(Ia)

- 10 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH)

- oder deren Salze gemäß Formel (Ib):

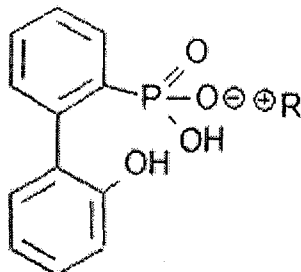


(Ib)

(DOPO-OR)

15

- oder deren ringgeöffnete Hydrolysate gemäß Formel (Ic):



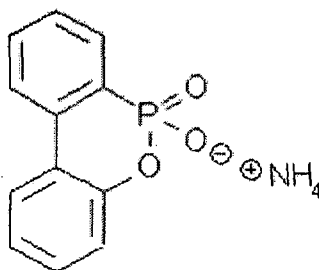
(Ic).

20

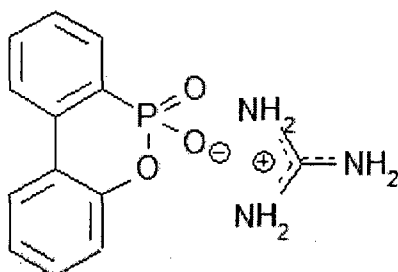
2. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest $R^{\oplus}$ ein organisches oder anorganisches Kation ist.

3. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest $R^{\oplus}$ ein Salz einer quartären Ammoniumverbindung NR_4^+ oder einer quartären Phosphoniumverbindung PR_4^+ ist.

4. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest $R^{\oplus}$ in der allgemeinen Formel (Ib) oder (Ic) $NH_4^{\oplus}$ ist und die Phosphorverbindung 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-Ammoniumsalz:

DOPO- ONH_4

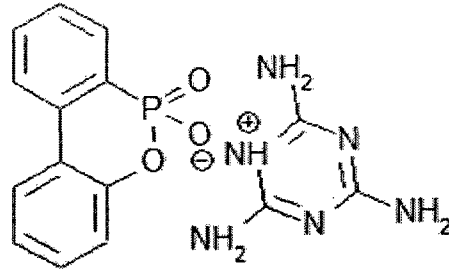
5. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest $R^{\oplus}$ in der allgemeinen Formel (Ib) oder (Ic) Guanidinium ist und die Phosphorverbindung 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-Guanidiniumsalz:



DOPO-OGua

6. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest $R^{\oplus}$ in der allgemeinen Formel (Ib) oder (Ic) Melaminium

ist und die Phosphorverbindung 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-Melaminiumsalz:



DOPO-OMel

7. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Phosphorverbindung(en) in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, enthalten ist/sind.

8. 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), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) bestehen und/oder dass die expandierbaren Polymerisate aus Celluloseacetatbutyrat (CAB) bestehen oder Celluloseacetatbutyrat (CAB) enthalten und/oder dass die expandierbaren Polymerisate aus Polymilchsäure (PLA) bestehen oder Polymilchsäure (PLA) enthalten.

9. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die expandierbaren Polymerisate Mischungen aus Styrolpolymerisaten gemäß Anspruch 8 mit expandierbaren thermoplastischen Polymeren, wie Celluloseacetatbutyrat (CAB), thermoplastischem Polyurethan (TPU), Polymilchsäure etc. sind, wobei die thermoplastischen Polymere zu 1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtpolymermasse, enthalten sind.

10. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzsynergist zusätzlich Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung, enthalten ist.

5

11. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schwefel und/oder die zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung in einer Menge von 1 bis 25 Gew.%, insbesondere 2 bis 15 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, enthalten ist.

10

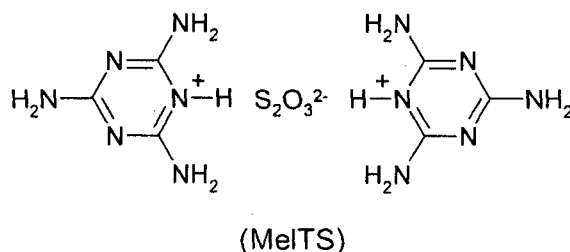
12. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung zumindest eine S-S-Bindung aufweist, wobei zumindest eines der Schwefelatome in zweiwertiger Form vorliegt, beispielsweise Ammoniumthiosulfat.

15

13. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die schwefelhaltigen Verbindungen bzw. Schwefelverbindungen bei einer Analyse mittels Thermogravimetrie unterhalb von 115°C eine Gewichtsabnahme von weniger als 10 Gew.-% aufweisen.

20

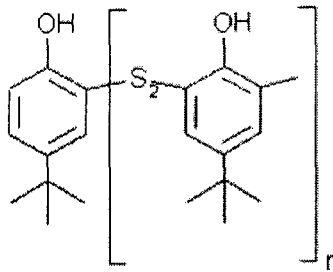
14. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Flammschutzsynergist Melaminiumthiosulfat bzw. Bis[(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-2-ylideneammonium)thiosulfat] ist:



25

15. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Flammschutzsynergist para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer ist:

30



16. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als
 5 Flammenschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt wird, und gegebenenfalls als zusätzliches Flammenschutzmittel bzw. -synergist Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung gemäß einem der Ansprüche 10
 bis 15.

17. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, insbesondere Styrolpolymerisaten (EPS), nach Anspruch 16,

- wobei das Flammenschutzmittel, Melaminiumthiosulfat und ein Treibmittel mit einer Polymerschmelze, insbesondere einer Styrolpolymerschmelze, mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mischers gemischt und anschließend granuliert werden

oder

- wobei das Flammenschutzmittel und Melaminiumthiosulfat, mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers zu noch granulatförmigem Polymerisat, insbesondere Polystyrolpolymerisat, zugemischt und aufgeschmolzen werden, und die Schmelze anschließend mit Treibmittel versetzt und granuliert wird

oder

- wobei das Flammenschutzmittel und Melaminiumthiosulfat mittels eines Mischers zu noch granulatförmigem Polymerisat, insbesondere Polystyrolpolymerisat, zugemischt werden, und die Mischung anschließend aufgeschmolzen und granuliert wird

oder

- wobei die Granulatherstellung durch Suspensions-Polymerisation, insbesondere von Styrol, in wässriger Suspension in Gegenwart des Flammenschutzmittels, von Melaminiumthiosulfat und eines Treibmittels erfolgt.

18. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) nach Anspruch 16 oder 17 umfassend die Schritte:

- 5 - 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, dem Flammschutzsynergisten und gegebenenfalls von einem oder mehreren weiteren Additiven, insbesondere
 - 10 a) weitere Flammschutzsynergisten, z.B. thermische Radikalbildner, wie Dicumylperoxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew%,
 - b) Infrarottrübungsmittel, z.B. Graphit, Ruß, Petrolkoks, Anthrazit, Aluminium, Titandioxid, in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew%,
 - c) Stabilisatoren, z.B. Nitroxyl-Radikal bildende Substanzen, wie HTEMPO (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl), in einer Konzentration von 0,1 bis 15 1 Gew%,
 - d) weitere halogenierte oder halogenfreie Flammenschutzmittel, 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%
- 20 - 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 z.B. 1-20 bar, zu einer Granulatgröße < 5 mm, bevorzugt 0,2 bis 2,5 mm, bei einer 25 Wassertemperatur von 30 bis 100°C , insbesondere 50 bis 80°C ,
- gegebenenfalls oberflächliche Beschichtung mit Coatingmitteln, z.B. Silikate, Metallsalze von Fettsäuren, Fettsäureester, Fettsäureamide.

30 19. Flammgeschützte, expandierbare Polymerisate, insbesondere Styrolpolymerisate (EPS), erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18.

35 20. Polymerschaumstoff, insbesondere Styrolpolymer-Partikelschaumstoff oder extrudierter Polystyrol-Hartschaum (XPS), enthaltend als Flammschutzmittel zumindest eine Phosphorverbindung der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, und gegebenenfalls als zusätzliches Flammschutzmittel bzw. -synergist Schwefel und/oder zumindest eine schwefelhaltige Verbindung bzw. Schwefelverbindung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15.

21. Polymerschäumstoff nach Anspruch 20 erhältlich aus flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, insbesondere aus expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS), insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Polymerisate oder durch Extrusion.

22. Polymerschäumstoff nach Anspruch 20 oder 21 mit einer Dichte zwischen 7 und 200 kg/m³ und/oder einer überwiegend geschlossenzelligen Zellstruktur mit mehr als 0,5 Zellen pro mm³, insbesondere mit einer Struktur, bei der mehr als 80 % der Zellen geschlossenzellig sind.

23. Verwendung von zumindest einer Phosphorverbindung der Formel (Ia) und/oder deren Salzen der Formel (Ib), und/oder deren ringgeöffneten Hydrolysaten der Formel (Ic) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, als Flammenschutzmittel, sowie gegebenenfalls von Schwefel und/oder zumindest einer schwefelhaltigen Verbindung bzw. Schwefelverbindung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15 als Flammenschutzmittel synergist,

- 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).