

(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  
5. Juli 2012 (05.07.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/089667 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08J 9/00* (2006.01)      *C08K 5/49* (2006.01)  
*C08K 5/00* (2006.01)      *C09K 21/12* (2006.01)  
*C08K 5/372* (2006.01)

(72) Erfinder; und

**Erfinder/Anmelder** (nur für US): **BELLIN, Ingo** [DE/DE]; Groß-Gerauer-Str. 44, 68307 Mannheim (DE).  
**SPIES, Patrick** [DE/DE]; Maximilianstr. 23G, 67433 Neustadt (DE). **FUCHS, Sabine** [DE/DE]; Verschaffeltstraße 7, 68167 Mannheim (DE).  
**FLECKENSTEIN, Christoph** [DE/DE]; Mittelstraße 21, 63579 Freigericht (DE). **DEGLMANN, Peter** [DE/DE]; Lindenhofstr. 118, 68163 Mannheim (DE). **HOFMANN, Maximilian** [DE/DE]; Max-Joseph-Straße 6, 68167 Mannheim (DE). **OSTERMANN, Rainer** [DE/DE]; Bürgermeister-Grünzweig-Str. 9, 67059 Ludwigshafen (DE). **HAHN, Klaus** [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). **DENECKE, Hartmut** [DE/DE]; Otgartstr. 27, 67071 Ludwigshafen (DE). **MASSONNE, Clemens** [DE/DE]; Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE). **JANSSENS, Geert** [BE/BE]; Meesterstraat 13 bus 2, B-9100 Nieuwkerken-Waas (BE). **DÖRING, Manfred** [DE/DE]; Bienwaldstr. 13, 76744 Wörth (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/073958

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Dezember 2011 (23.12.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

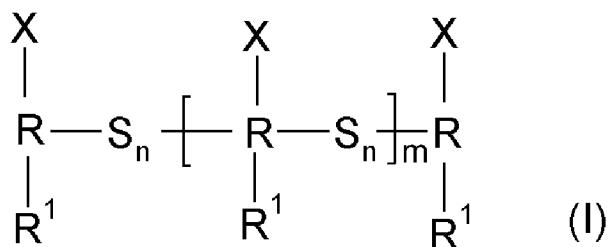
10197052.3 27. Dezember 2010 (27.12.2010) EP  
11187484.8 2. November 2011 (02.11.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLAME-RETARDANT SYSTEM

(54) Bezeichnung : FLAMMSCHUTZSYSTEM



(57) Abstract: The invention relates to a flame-retardant system comprising: a) at least one sulfur compound of the formula (I), where the definitions of the symbols and indices are as follows: R, being identical or different, preferably identical, is C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, a 5-10-membered heteroaryl group which comprises one or more heteroatoms from the group of N, O, and S, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-alkynyl, or C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl; X, being identical or different, preferably identical, is OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>2</sup>, CONR<sup>2</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, F, Cl, Br, R, H, or a Y<sup>1</sup>-P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R" group; Y<sup>1</sup> is O, S, or NR"; Y<sup>2</sup> is O or S; p is 0 or 1; R<sup>1</sup> and R", being identical or different, preferably identical, are C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, a heteroaryl group or heteroaryloxy group which comprises one or more heteroatoms from the group of N, O, and S, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-alkenyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-alkynyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-cycloalkyl or (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl-O; R" is H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, or (P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R"); R<sup>1</sup>, being identical or different, preferably identical, is C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, a heteroaryl group which comprises one or more heteroatoms from the group of N, O, and S, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-alkenyl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>)-alkynyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-cycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl-O, S-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl, S-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkenyl, S-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-alkynyl, S-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl, S-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-cycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl-S, OH, F, Cl, Br or H; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>, being identical or different, preferably identical, are H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl, or a heteroaryl group which comprises one or more heteroatoms from the group of N, O, and S; n is an integer from 1 to 8, and m is a number from 1 to 1000; b) at least one halogen-free organophosphorus compound with phosphorus content in the range from 0.5 to 40% by weight, based on the phosphorus compound.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/089667 A1



**CIESIELSKI, Michael** [DE/DE]; Horststr. 5, 06217 Merseburg (DE). **WAGNER, Jochen** [DE/DE]; Frankenstr. 6, 67112 Mutterstadt (DE).

(74) **Anwalt:** **RIPPEL, Hans, Christoph;** Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(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, 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.

(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, 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).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

---

Die Erfindung betrifft ein Flammenschutzsystem, enthaltend a) mindestens eine Schwefelverbindung der Formel (I), wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: R ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, eine 5-10gliedrige Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl; X ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>2</sup>, CONR<sup>2</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, F, Cl, Br, R, H oder eine Gruppe -Y<sup>1</sup>-P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R"; Y<sup>1</sup> ist O, S oder NR<sup>m</sup>; Y<sup>2</sup> ist O oder S; p ist 0 oder 1; R', R" sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, eine Heteroarylgruppe oder Heteroaryloxygruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkinyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-O; R" ist H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder (P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R"); R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, eine Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkinyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-O, S-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, S-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, S-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, S-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-S, OH, F, Cl, Br oder H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder eine Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält; n ist eine ganze Zahl von 1 bis 8 und m ist eine Zahl von 1 bis 1000; b) mindestens eine halogenfreie organische Phosphorverbindung mit einem Phosphorgehalt im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Phosphorverbindung.

## Flammschutzsystem

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Flammschutzsystem enthaltend eine Phosphor- und eine Schwefelverbindung, eine Polymerzusammensetzung, insbesondere als Schaumstoff, enthaltend das Flammschutzmittel, Verfahren zur Herstellung der Polymerzusammensetzung und die Verwendung der geschäumten 10 Polymerzusammensetzung als Isoliermaterial.

10

Die Ausrüstung von Polymeren, insbesondere Schaumstoffen, mit Flammschutzmitteln ist für eine Vielzahl von Anwendungen von Bedeutung, beispielsweise für Polystyrol-Partikelschaumstoffe aus expandierbarem Polystyrol (EPS) oder Polystyrol-15 Extrusionsschaumstoffplatten (XPS) zum Isolieren von Gebäuden.

Derzeit werden als Flammschutzmittel in Kunststoffen hauptsächlich polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls in Kombination mit geeigneten Synergisten, beispielsweise organischen Peroxiden oder stickstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt.

20

Ein typischer Vertreter dieser klassischen Flammschutzmittel ist Hexabromcyclododecan (HBCD), welches beispielsweise in Polystyrol Anwendung findet. Aufgrund von Bioakkumulation sowie Persistenz von einigen polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen ist es ein großes Bestreben in der Kunststoffindustrie, halogenierte Flammschutzmittel zu substituieren.

25

Kombinationen von Schwefel mit Brom- und Phosphorverbindungen werden bereits in der DE-A 16 94 945 als Flammschutzsysteme für Polystyrolschäume vorgeschlagen.

30

In der EP-A 0 806 451 sind neben elementaren Schwefel auch Dialkylpolysulfide als Synergisten für phosphororganische Flammschutzmittel zum Einsatz in expandierbaren (EPS) und extrudierten (XPS) Polystyrolschäumen offenbart.

In der WO 2009/035881 sind Phosphor-Schwefel-Verbindungen beschrieben, die gegebenenfalls Di- oder Polysulfidgruppen aufweisen.

35

Obwohl mit den bekannten Systemen bereits gute Ergebnisse erzielt werden, besteht doch ein breiter Raum für Verbesserungen, insbesondere was die Herstellung, anwendungstechnische Eigenschaften und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Zusätzen der zu schützenden Materialen angeht. So müssen z. B. erhöhte Mengen des

konventionellen Flammenschutzmittels HBCD eingesetzt werden, wenn zusätzlich athermame Stoffe wie Kreide oder Graphit anwesend sind.

Aufgabe ist es daher, weitere Flammenschutzsysteme bereitzustellen, die zumindest in  
5 Teilbereichen Verbesserungen bringen oder die Nachteile der bekannten Systeme vermindern.

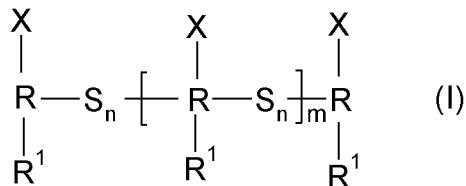
Es wurde gefunden, dass Flammenschutzsysteme, die neben einer organischen Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel ein Oligo- oder Polysulfid als  
10 Flammenschutzsynergisten enthalten, insbesondere beim Einsatz in Polymerschäumen hervorragende Eigenschaften aufweisen. Solche Verbindungen sind teilweise aus US 3,968,062, US 4,873,290 und US 2010/0249278A1 als Vulkanisierhilfsmittel bekannt. Einer Eignung als Flammenschutzsynergisten lässt sich aus diesen Schriften nicht ableiten.

15

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Flammenschutzsystem, enthaltend

a) mindestens eine Schwefelverbindung der Formel (I),

20



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R	ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C <sub>6</sub> —C <sub>12</sub> —Aryl, eine 5-10 gliedrige Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, C <sub>1</sub> —C <sub>18</sub> —Alkyl, C <sub>2</sub> —C <sub>18</sub> —Alkenyl, C <sub>2</sub> —C <sub>18</sub> —Alkinyl oder C <sub>3</sub> —C <sub>10</sub> —Cycloalkyl;
X	ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, OR <sup>2</sup> , SR <sup>2</sup> , NR <sup>2</sup> R <sup>3</sup> , COOR <sup>2</sup> , CONR <sup>2</sup> , SO <sub>2</sub> R <sup>2</sup> , F, Cl, Br, R, H oder eine Gruppe —Y <sup>1</sup> -P(Y <sup>2</sup> ) <sub>p</sub> R'R";
Y <sup>1</sup>	ist O, S oder NR";
Y <sup>2</sup>	ist O oder S;
p	ist 0 oder 1;
R', R"	sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C <sub>1</sub> —C <sub>18</sub> —Alkyl, C <sub>2</sub> —C <sub>18</sub> —Alkenyl, C <sub>2</sub> —C <sub>18</sub> —Alkinyl, C <sub>6</sub> —C <sub>12</sub> —Aryl, C <sub>3</sub> —C <sub>10</sub> —Cycloalkyl C <sub>6</sub> —C <sub>12</sub> —Aryl-C <sub>1</sub> —C <sub>18</sub> —Alkyl, eine Heteroarylgruppe oder Heteroaryloxygruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S ent-

hält, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkinyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-O; R<sup>''</sup> ist H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder (P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R'"); R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, eine Heteroarylgruppe, die die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkinyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-O, S-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, S-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, S-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkinyl, S-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, S-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-S, OH, F, Cl, Br oder H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder eine Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält; n ist eine ganze Zahl von 1 bis 8 und m ist eine Zahl von 1 bis 1000;

b) mindestens eine halogenfreie organische Phosphorverbindung mit einem Phosphorgehalt im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Phosphorverbindung.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Mischung des Flammschutzsynergisten a) und des Flammschutzmittels b) als Flammschutzsystem.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Polymerzusammensetzung, bevorzugt ein Polymerschaum, besonders bevorzugt ein Polymerschaum auf Basis eines Styrolpolymers, enthaltend ein oder mehrere Polymere und das erfindungsgemäße Flammschutzsystem.

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von geschäumten oder ungeschäumten Polymeren, wobei man eine Schmelze des Polymers oder die Monomere, aus denen das Polymer erzeugt wird, mit dem erfindungsgemäßen Flammschutzsystem vermischt.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung als Dämm- und/oder Isoliermaterial insbesondere in der Bauindustrie. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung als Verpackungsmaterial.

Das erfindungsgemäße Flammenschutzsystem zeichnet sich beispielsweise durch eine verbesserte Prozessierbarkeit bei der Herstellung von Schaumstoffen basierend auf Styrolpolymeren aus. Es eignet sich insbesondere zum Brandschutz von Schäumen  
5 mit geringer Dichte.

Vorteilhaft ist es, dass bei Zusatz athermaner Verbindungen die Wirkung als Flammenschutzsystem im Allgemeinen nicht beeinflusst wird.

- 10 Das erfindungsgemäße Flammenschutzsystem enthält eine oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 Verbindung der Formel (I).

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

15 R ist bevorzugt C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder eine 5-10 gliedrige Heteroarylgruppe, die ein bis drei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält.

X ist bevorzugt OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>2</sup>, CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, F, Cl, Br, H oder eine Gruppe Y<sup>1</sup>-P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R".

20 Y<sup>1</sup> ist bevorzugt O oder S.

Y<sup>2</sup> ist bevorzugt O oder S.

25 p ist bevorzugt 0 oder 1.

R', R" sind bevorzugt gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-O.

30 R<sup>1</sup> ist bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, , C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkinyl oder O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl.

35 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind bevorzugt gleich oder verschieden H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl.

n ist bevorzugt eine ganze Zahl von 2 bis 6.

m ist bevorzugt eine Zahl von 2 bis 500.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen alle Symbole und Indizes die bevorzugten Bedeutungen haben.

5

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (I), in denen die Symbole und Indizes die bevorzugten Bedeutungen haben und  $R^1 C_6\text{-}C_{12}\text{-Aryl}$  ist.

10 Besonders bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

R ist besonders bevorzugt  $C_6\text{-}C_{10}\text{-Aryl}$ .

15 X ist besonders bevorzugt  $OR^2$ ,  $SR^2$ ,  $NR^2R^3$ ,  $COOR^2$ ,  $COONR^2R^3$ ,  $SO_2R^2$  oder eine Gruppe  $Y^1\text{-}P(Y^2)_pR'R''$ .

Y<sup>1</sup> ist besonders bevorzugt O oder S.

Y<sup>2</sup> ist besonders bevorzugt O oder S.

20 p ist besonders bevorzugt 0 oder 1.

R', R'' sind besonders bevorzugt gleich und sind  $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ ,  $C_6\text{-}C_{12}\text{-Aryl}$ , O-( $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ ) oder O-( $C_6\text{-}C_{12}\text{-Aryl}$ ).

25 R<sup>1</sup> ist besonders bevorzugt  $C_1\text{-}C_{16}\text{-Alkyl}$ .

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind besonders bevorzugt gleich und sind H,  $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$  oder  $C_6\text{-}C_{12}\text{-Aryl}$ .

30 n ist besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 2 bis 4.

m ist besonders bevorzugt eine Zahl von 2 bis 250.

35 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen alle Symbole und Indizes die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Ganz besonders bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

40 R ist ganz besonders bevorzugt Phenyl.

- X ist ganz besonders bevorzugt OR<sup>2</sup> oder eine Gruppe O-P(O)<sub>p</sub>R'R".
- 5 p ist ganz besonders bevorzugt 0 oder 1.
- R', R" sind ganz besonders bevorzugt gleich und sind C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl.
- 10 R<sup>1</sup> ist ganz besonders bevorzugt eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>- Alkylgruppe.
- R<sup>2</sup> ist ganz besonders bevorzugt H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe.
- n ist ganz besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 2 bis 3.
- 15 m ist ganz besonders bevorzugt eine Zahl von 3 bis 150.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen alle Symbole und Indizes die ganz besonders bevorzugten Bedeutungen haben. Ebenso ganz besonders bevorzugt beträgt der Schwefelgehalt der Schwefelverbindungen (I) 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Schwefelverbindung (I).

Insbesondere bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

- 25 R ist insbesondere bevorzugt Phenyl, bei dem die Gruppen X und R<sup>1</sup> in para-Stellung stehen.
- X ist insbesondere bevorzugt OH oder eine Gruppe O-P(O)(O-Phenyl)<sub>2</sub>.
- 30 R<sup>1</sup> ist insbesondere bevorzugt t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> oder t-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.
- n ist insbesondere bevorzugt 2.
- 35 m ist insbesondere bevorzugt eine Zahl von 3 bis 100.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen alle Symbole und Indizes die insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben.

Weiterhin insbesondere bevorzugt sind die in den Beispielen aufgeführten Verbindungen Poly-(*tert*-Butylphenoldisulfid), Poly-(*tert*-Amylphenol-disulfid) und mit Diphenylphosphatgruppen phosphatiertes Poly-(*tert*-Butylphenoldisulfid).

- 5 Der Schwefelgehalt der Schwefelverbindungen (I) beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Schwefelverbindung (I). Das Molekulargewicht der Schwefelverbindungen (I) beträgt vorzugsweise mindestens 500 g/mol.
- 10 Poly-(*tert*-Butylphenoldisulfid) und Poly-(*tert*-Amylphenoldisulfid) sind von Arkema, Colombes, Frankreich, kommerziell erhältlich. Die Synthese solcher Verbindungen ist beispielsweise in der US 3,968,062 beschrieben.

Das Gewichtverhältnis von Schwefelverbindung(en) a) zu Phosphorverbindung(en) b) 15 beträgt 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 8 - 8 : 1, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1. Als Komponente b) enthält das erfindungsgemäße Flammenschutzsystem eine oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 1, Phosphorverbindung mit einem Phosphorgehalt im Bereich von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Phosphorverbindung.

- 20 Geeignete Phosphorverbindungen sind beispielsweise Phosphate, Phosphonate, wie DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid) und DOPO-Derivate, Phosphinate, Phosphite und Phosphinite. Beispielsweise sind dies kommerzielle Produkte wie Exolit® OP 930, Exolit® OP 1312, HCA, HCA-HQ, Cyagard® RF-1243, Fyrol® 25 PMP, Phoslite® IP-A und Budit® 833.

Bevorzugt sind Phosphorverbindungen der Formel (II),



- 30 wobei die Symbole und Indizes in der Formel (II) folgende Bedeutungen haben:

- $R^4$  ist  $C_1-C_{16}$ -Alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Hydroxyalkyl,  $C_2-C_{16}$ -Alkenyl,  $C_1-C_{16}$ -Alkoxy,  $C_2-C_{16}$ -Alkenoxy,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkoxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl- $C_1-C_{16}$ -Alkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl- $C_1-C_{16}$ -Alkoxy,  $SR^{12}$ ,  $COR^{13}$ ,  $COOR^{14}$ ,  $CONR^{15}R^{16}$ ;
- $R^5$  ist  $C_1-C_{16}$ -Alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Hydroxyalkyl,  $C_2-C_{16}$ -Alkenyl,  $C_1-C_{16}$ -Alkoxy,  $C_2-C_{16}$ -Alkenoxy,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkoxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,

$C_6-C_{10}$ -Aryloxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy,  
 $SR^{12}$ ,  $COR^{13}$ ,  $COOR^{14}$ ,  $CONR^{15}R^{16}$ ;

5             $R^6$         ist H, SH,  $SR^7$ , OH, OR<sup>8</sup> oder eine Gruppe

5             $-(Y^3)_v-[P(=X^2)_uR^9-(Y^4)_k]-P(=X^3)_tR^{10}R^{11}$ ;

10          oder zwei Gruppen  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  bilden zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, ein Ringsystem;

10           $X^1, X^2, X^3$       sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander O oder S;

15           $Y^3, Y^4$         sind gleich oder verschieden O oder S;

15           $R^7, R^8, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  sind gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert ist, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkinyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl;

20           $R^9, R^{10}, R^{11}$       sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkoxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy,  $SR^{12}$ ,  $COR^{13}$ ,  $COOR^{14}$ ,  $CONR^{15}R^{16}$ ;

25           $k, v$         sind 0 oder 1, falls  $Y^3$  bzw.  $Y^4$  O ist, und 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, falls  $Y^2$  bzw.  $Y^4$  S ist, und

30           $|$             ist eine ganze Zahl von 0 bis 100;

35           $s, t, u$         sind unabhängig voneinander 0 oder 1.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes der Formel (II) folgende Bedeutungen:

35           $R^4$         ist bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkoxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy.

40

	$R^5$	ist bevorzugt C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> -Hydroxyalkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>16</sub> -Alkenyl, C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkoxy, C <sub>2</sub> -C <sub>16</sub> -Alkenoxy, C <sub>3</sub> -C <sub>10</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>10</sub> -Cycloalkoxy, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl-C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl-C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkoxy.
5	$R^6$	ist bevorzugt H, SH, SR <sup>7</sup> , OH, OR <sup>8</sup> oder eine Gruppe:  $-(Y^3)_v-[P(=X^2)_uR^9-(Y^4)_k]-P(=X^3)_lR^{10}R^{11}$ .
10	X <sup>1</sup> , X <sup>2</sup> und X <sup>3</sup>	sind bevorzugt gleich oder verschieden unabhängig voneinander O oder S.
	Y <sup>3</sup> , Y <sup>4</sup>	sind bevorzugt gleich oder verschieden O oder S.
15	R <sup>7</sup> , R <sup>8</sup>	sind bevorzugt gleich oder verschieden C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkylgruppen substituiert ist, C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> -Alkenyl, C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> -Alkinyl, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl oder C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl.
20	R <sup>9</sup> , R <sup>10</sup> , R <sup>11</sup>	sind bevorzugt gleich oder verschieden unabhängig voneinander C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkyl, C <sub>2</sub> -C <sub>16</sub> -Alkenyl, C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkoxy, C <sub>2</sub> -C <sub>16</sub> -Alkenoxy, C <sub>3</sub> -C <sub>10</sub> -Cycloalkyl, C <sub>3</sub> -C <sub>10</sub> -Cycloalkoxy, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryloxy, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl-C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> -Aryl-C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> -Alkoxy, SR <sup>12</sup> , COR <sup>13</sup> , COOR <sup>14</sup> , CONR <sup>15</sup> R <sup>16</sup> .
25	k, v	sind bevorzugt 1, falls Y <sup>3</sup> bzw. Y <sup>4</sup> O ist, und 1 oder 2, falls Y <sup>3</sup> bzw. Y <sup>4</sup> S ist.
		ist bevorzugt eine ganze Zahl von 0 bis 10.
30	s, t, u	sind bevorzugt 1.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), in denen alle Symbole und Indizes die bevorzugten Bedeutungen haben.

35 Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (II), in denen zwei Reste R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> zusammen kein Ringsystem bilden.

Besonders bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (II) folgende Bedeutungen:

R<sup>4</sup> ist besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Cyclohexyl, Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy.

5 R<sup>5</sup> ist besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl, Benzyloxy.

10 R<sup>6</sup> ist besonders bevorzugt H, SH, SR<sup>7</sup>, OH, OR<sup>8</sup> oder eine Gruppe  
 $-(Y^3)_k-P(=X^3)_lR^{10}R^{11}$ .

X<sup>1</sup> und X<sup>3</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden O oder S.

15 Y<sup>3</sup> ist besonders bevorzugt O oder S.

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschiedenen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl.

20 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Cyclohexyl, Phenyl, Phenoxy, Benzyl und Benzyloxy.

k ist besonders bevorzugt 1, falls Y<sup>3</sup> O ist, und 1 oder 2, falls Y<sup>3</sup> S ist.

s und t sind besonders bevorzugt 1.

25 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), bei denen die Symbole und Indizes die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Insbesondere bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (II) folgende Bedeutungen:

30 R<sup>4</sup> ist insbesondere bevorzugt Phenyl oder Phenoxy.

R<sup>5</sup> ist insbesondere bevorzugt Phenyl.

35 R<sup>6</sup> ist insbesondere bevorzugt H, SH, SR<sup>7</sup>, OH, OR<sup>8</sup> oder eine Gruppe

$-(Y^3)_k-P(=X^3)_lR^{10}R^{11}$ .

X<sup>1</sup> und X<sup>3</sup> sind insbesondere bevorzugt gleich oder verschieden O oder S.

Y<sup>3</sup> ist insbesondere bevorzugt O oder S.

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> sind insbesondere bevorzugt gleich oder verschieden Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl.

5

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> sind insbesondere bevorzugt gleich oder verschieden Phenyl, Phenoxy.

k ist insbesondere bevorzugt 1, falls Y<sup>3</sup> O ist, und 1 oder 2, falls Y<sup>3</sup> S ist.

10 s und t sind insbesondere bevorzugt 1.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), in denen die Symbole und Indizes die insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben.

15 Weiterhin insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), in denen die Symbole und Indizes die insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben und R<sup>5</sup> Phenoxy ist.

Weiterhin bevorzugt sind folgende Gruppen von Verbindungen der Formel (II):

20

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-H (IIa)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-SH (IIb)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-OH (IIc)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-Phenyl (IId)

25 S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-O-Phenyl (IIe)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-Benzyl (IIf)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-O-Benzyl (I Ig)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-P(=S)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> (IIh)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-P(=S)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> (IIIi)

30 S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-S-P(=S)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> (IIj)

S=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-O-P(=S)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> (IIk)

O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-H (IIIl)

O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-SH (IIIm)

O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-OH (IIIn)

35 O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-Phenyl (IIo)

O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-O-Phenyl (IIp)

O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-Benzyl (IIq)

O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-P(=S)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> (IIr)

O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-P(=S)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> (IIs)

40 O=PR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>-S-S-P(=S)R<sup>10</sup>R<sup>11</sup> (IIt)

O=PR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> -O-P(=S)R <sup>10</sup> R <sup>11</sup>	(IIu)
O=PR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> -P(=O)R <sup>10</sup> R <sup>11</sup>	(IIv)
O=PR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> -S-P(=O)R <sup>10</sup> R <sup>11</sup>	(IIw)
O=PR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> -S-S-P(=O)R <sup>10</sup> R <sup>11</sup>	(IIx)
5 O=PR <sup>4</sup> R <sup>5</sup> -O-P(=O)R <sup>10</sup> R <sup>11</sup>	(IIy)

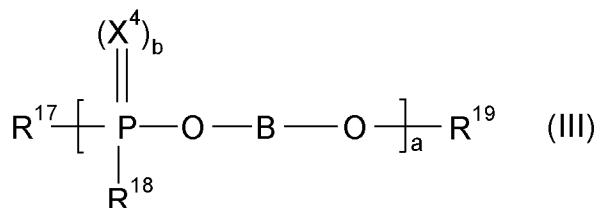
wobei die Symbole die in der Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben.

Insbesondere bevorzugt sind die folgenden Komponenten b),

10

 $S = P - SH$	Diphenyldithiophosphinic acid
 $S = P - S - S - P = S$	Bis(diphenylphosphinethioyl)disulfid
 $S = P - P = S$	1,1,2,2-Tetraphenyldiphosphidisulfid
$O=P(O-Ph)_3$	Triphenylphosphat

Weiterhin bevorzugte Phosphorverbindungen sind solche der Formel (III),

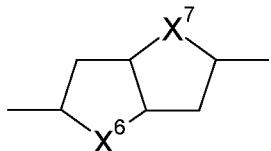


15

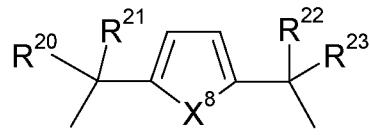
wobei die Symbole und Indizes in der Formel (III) folgende Bedeutungen haben:

B

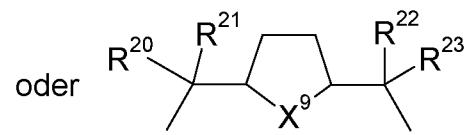
ist eine Gruppe



(IV)



(V)



(VI)

5

$R^{19}$  ist  $-P(=X^5)_cR^{24}R^{25}$ , H, eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, Benzyl, wobei die vier letztgenannten Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl substituiert sind;

15

$R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{24}$  und  $R^{25}$  sind gleich oder verschieden Wasserstoff, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, SR<sup>26</sup>, COR<sup>27</sup>, COOR<sup>28</sup>, CONR<sup>29</sup>R<sup>30</sup> oder zwei Reste  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$  bilden zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, oder einer Gruppe P-O-B-O-P ein Ringsystem;

20

$R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  sind gleich oder verschieden H, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy;

25

$R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{29}$ ,  $R^{30}$  sind gleich oder verschieden H, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy;

$X^4$ ,  $X^5$  sind gleich oder verschieden S oder O;

b, c sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, 0 oder 1;

30

$X^6$ ,  $X^7$ ,  $X^8$ ,  $X^9$  sind gleich oder verschieden S oder O und

a ist eine natürliche Zahl von 1 bis 50.

35

Bevorzugt haben die Symbole in der Formel (III) folgende Bedeutung:

B ist bevorzugt eine Gruppe der Formel (IV), (V) oder (VI).

5 R<sup>19</sup> ist bevorzugt (X<sup>5</sup>)<sub>c</sub>PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup> oder H.

R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> sind bevorzugt gleich oder verschieden C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy.

10 R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> sind bevorzugt H, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy,

X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup> sind bevorzugt gleich oder verschieden S oder O.

15

b, c sind bevorzugt gleich 0 oder 1.

X<sup>6</sup>, X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup> sind bevorzugt O.

20 a ist bevorzugt eine natürliche Zahl von 1 bis 30.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen alle Symbole die bevorzugten Bedeutungen haben.

25 Besonders bevorzugt haben die Symbole in der Formel (III) folgende Bedeutung:

B ist besonders bevorzugt eine Gruppe der Formel (IV), (V) oder (VI).

R<sup>19</sup> ist besonders bevorzugt (X<sup>5</sup>)<sub>c</sub>PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>.

30

R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden Phenyl, Phenoxy, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy.

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> sind besonders bevorzugt H.

35

X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup> sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden S oder O.

b, c sind besonders bevorzugt gleich 0 oder 1.

40 X<sup>6</sup>, X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup> sind besonders bevorzugt O.

a ist besonders bevorzugt 1.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen alle Symbole und Indizes die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> gleich sind.

10 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen R<sup>17</sup> und R<sup>24</sup> oder R<sup>17</sup> und R<sup>25</sup> gleich sind. Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen R<sup>18</sup> und R<sup>24</sup> oder R<sup>18</sup> und R<sup>25</sup> gleich sind.

Weiter bevorzugt sind Verbindungen, in denen R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>24</sup> und R<sup>25</sup> gleich sind.

15 Insbesondere bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (III) folgende Bedeutung:

B ist insbesondere bevorzugt eine Gruppe der Formel (IV), (V) oder (VI).

20 R<sup>19</sup> ist insbesondere bevorzugt (X<sup>5</sup>)<sub>c</sub>PR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>.

R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> sind insbesondere bevorzugt gleich und sind Phenyl oder Phenoxy.

25 R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> sind insbesondere bevorzugt H.

X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup> sind insbesondere bevorzugt gleich S oder O.

b, c sind insbesondere bevorzugt gleich und sind 0 oder 1.

30 X<sup>6</sup>, X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup> sind insbesondere bevorzugt Sauerstoff.

a ist insbesondere bevorzugt 1.

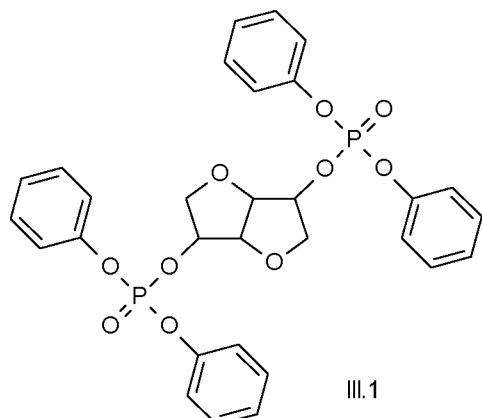
35 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen alle Symbole und Indizes die insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (III), in denen jeweils zwei der Reste R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, oder der Gruppe P-O-B-O-P- ein drei- bis zwölfgliedriges Ringsystem bilden.

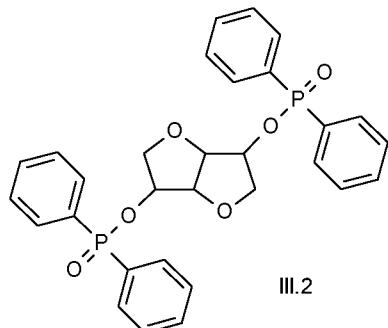
Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (III), in denen zwei Reste R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> zusammen kein Ringsystem bilden.

Weiterhin insbesondere bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (III):

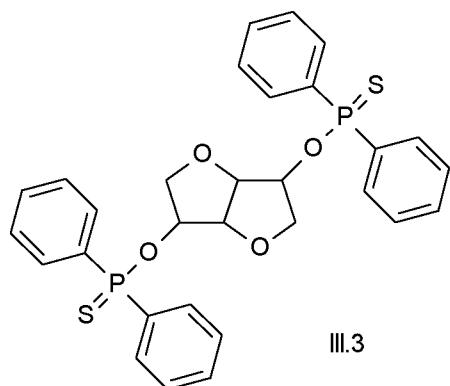
5



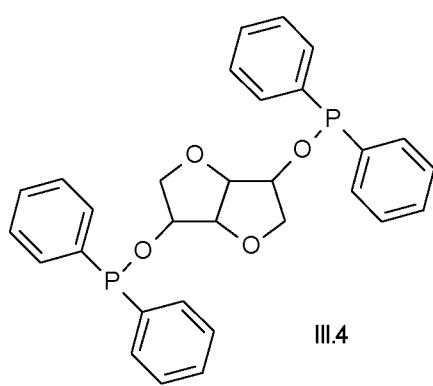
III.1



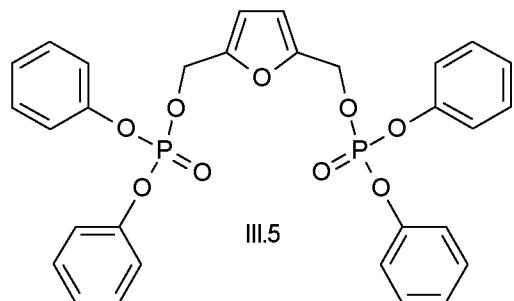
III.2



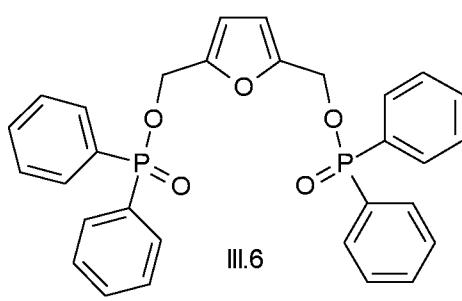
III.3



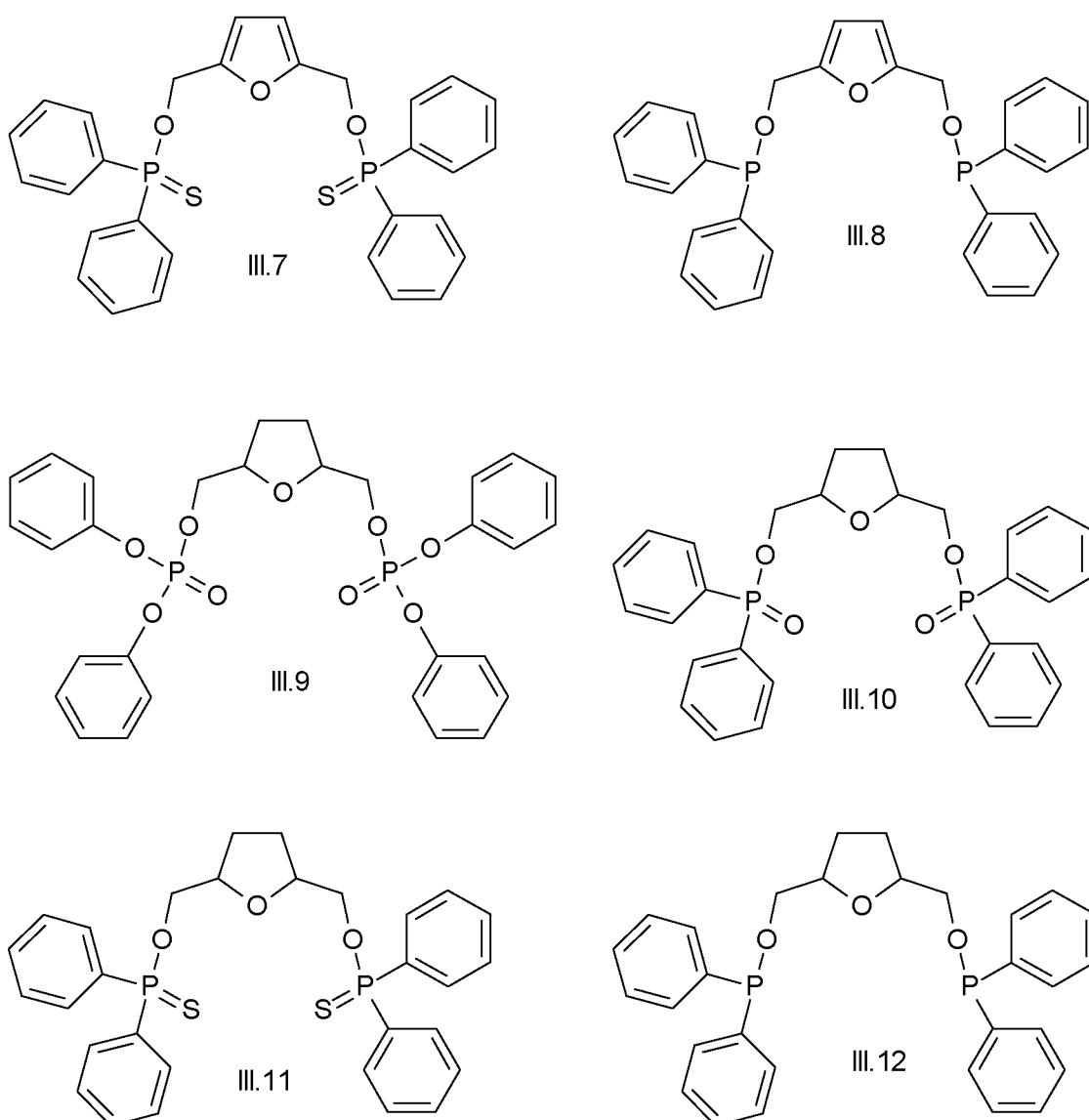
III.4



III.5



III.6



Die Verbindungen der Formel (III) sind teilweise aus der Literatur bekannt. Die Synthese gelingt beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden furan- oder thiophenbasierten Diolgrundkörper mit Chlorphosphorverbindungen in Gegenwart einer Base. Der zugrundeliegende Reaktionstyp der Umsetzung von Chlorphosphorverbindungen mit Alkoholen ist in der Literatur weitreichend bekannt [siehe z.B. WO-A 2003/062251; Dhawan, Balram; Redmore, Derek, J. Org. Chem. (**1986**), 51(2), 179-83; WO 96/17853; Kumar, K. Ananda; Kasthuraiah, M.; Reddy, C. Suresh; Nagaraju, C, Heterocyclic Communications (**2003**), 9(3), 313-318; Givelet, Cecile; Tinant, Bernard; Van Meervelt, Luc; Buffeteau, Thierry; Marchand-Geneste, Nathalie; Bibal, Brigitte. J. Org. Chem. (**2009**), 74(2), 652-659.]

Die furan- oder thiophenbasierten Diol-Grundkörper sind größtenteils kommerziell erhältlich oder können leicht nach literaturbekannten Methoden ausgehend von Zuckern dargestellt werden [siehe z.B.: WO 2006/063287 (Darstellung von 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran); Cottier, Louis; Descotes, Gerard; Soro, Yaya. *Synth. Comm.*

5 (**2003**), 33(24), 4285 - 4295], (Darstellung von 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan);

CA 2196632, Katritzky, Alan R.; Zhang, Zhongxing; Lang, Hengyuan; Jubran, Nusrallah; Leichter, Louis M.; Sweeny, Norman. *J. Heterocycl. Chem.* (**1997**), 34(2), 561-565].

10 Auch die Darstellung von in 2,5-Position substituierten furanbasierten Derivaten ist in der Literatur wohlbekannt ( $R^5$ - $R^8$  ganz oder teilweise gleich oder verschieden ungleich H):

- z.B. die Darstellung  $\alpha$ 2, $\alpha$ 5-arylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)furane): Ishii, Akihiko;

15 Horikawa, Yasuaki; Takaki, Ikuo; Shibata, Jun; Nakayama, Juzo; Hoshino, Masamatsu, *Tetrahedron Lett.* (**1991**), 32(34), 4313-16; Jang, Yong-Sung; Kim, Han-Je; Lee, Philip-Ho; Lee, Chang-Hee. *Tetrahedron Lett.* (**2000**), 41(16), 2919-2923, oder

- z.B. die Darstellung  $\alpha$ 2, $\alpha$ 5-alkylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)furane): Krauss, Juergen; Unterreitmeier, Doris; Antlsperger, Dorothee, *Archiv der Pharmazie*, (**2003**),

20 336(8), 381-384.

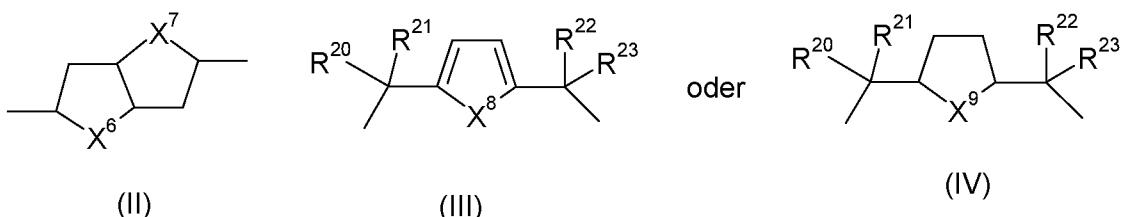
- z.B. die Darstellung  $\alpha$ 2, $\alpha$ 5-alkylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofurane): Walba, D. M.; Wand, M. D.; Wilkes, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, (**1979**), 101(15), 4396-4397.

25 z.B. die Darstellung  $\alpha$ 2, $\alpha$ 5-alkenylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofurane): Morimoto, Yoshiki; Kinoshita, Takamasa; Iwai, Toshiyuki, *Chirality* (**2002**), 14(7), 578-586.

Auch die Synthese in 2,5-Position unsymmetrisch substituierter furanbasierender Diole dieser Art ist literaturbekannt, z.B. die Darstellung  $\alpha$ 2-alkylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofurane): Donohoe, Timothy J.; Williams, Oliver; Churchill, Gwydian H, *Angew. Chem. Int. Ed.* (**2008**), 47(15), 2869-2871; oder die Synthese  $\alpha$ 2-alkylierter,  $\alpha$ 5 alkinylirter 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofurane): Abe, Masato; Kubo, Akina; Yamamoto, Shuhei; Hato, Yoshinori; Murai, Masatoshi; Hattori, Yasunao; Makabe, Hidefumi; Nishioka, Takaaki; Miyoshi, Hideto. *Biochemistry* (**2008**), 47(23), 6260-6266;

oder die Darstellung  $\alpha$ 2,alkoxylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)furane: Lu, Dan; Li, Pingya; Liu, Jinping; Li, Haijun, CN 101544624 A.

Auch ist die Synthese der Thioanaloga ( $X=S$ ) von (II) ist literaturbekannt [vgl. Kuszmann, J.; Sohar, P., *Carbohydrate Research* (1972), 21(1), 19-27].



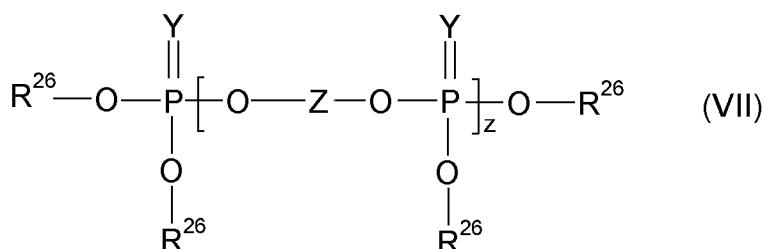
- 5 Ebenso ist die Synthese der Thioanaloga (X=S) von (III). [vgl. Garrigues, Bernard.,  
Phosph., *Sulfur and Silicon* (1990), 53(1-4), 75-9.] bzw. substituierter Thioanaloga von  
III, z.B.  $\alpha$ 2, $\alpha$ 5-arylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)thiophene bekannt [vgl. Kumaresan, D.;  
Agarwal, Neeraj; Gupta, Iti; Ravikanth, M. *Tetrahedron* (2002), 58(26), 5347-5356.]

10 Weiterhin ist die Synthese der Thioanaloga (X=S) von (IV) beschrieben [vgl.  
Luttinghaus, A.; Merz, H. *Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharma-  
zeutischen Gesellschaft* (1960), 293 881-890.] bzw. substituierter Thioanaloga von  
IV, z.B.  $\alpha$ 2, $\alpha$ 5-alkylierter 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrothiophene bekannt [vgl.  
Block, Eric; Ahmad, Saleem. *Phosph. Sulfur and the Related Elements* (1985), 25(2),  
15 139-145.]

Die furan- oder thiophenbasierten Diole liegen teilweise in enantiomeren- bzw. diastereomerenreiner Form vor. Die furan- oder thiophenbasierten Diole können in Form ihrer reinen Enantiomere oder Diastereomere eingesetzt werden. Bevorzugt sind jedoch Mischungen der respektiven Konfigurationsisomere.

Die zur Synthese der Flammenschutzagonisten notwendigen Chlorphosphorderivate sind üblicherweise kommerziell erhältlich oder lassen sich über in der Literatur gut bekannte Synthesewege darstellen [vgl. Science of Synthesis (former Houben Weyl) 42 (2008);  
Houben Weyl E1-2 (1982); Houben Weyl 12 (1963-1964)].

Weiterhin bevorzugt als Phosphorverbindungen b) sind oligomere oder polymere Phosphate der Formel (VII),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

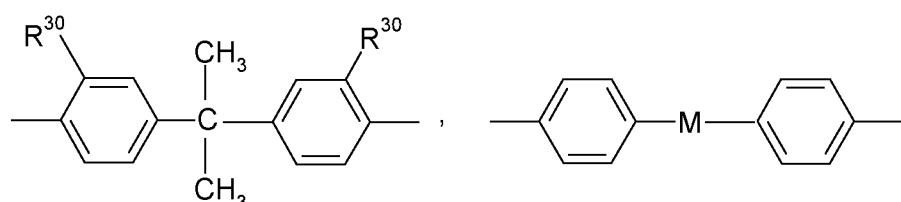
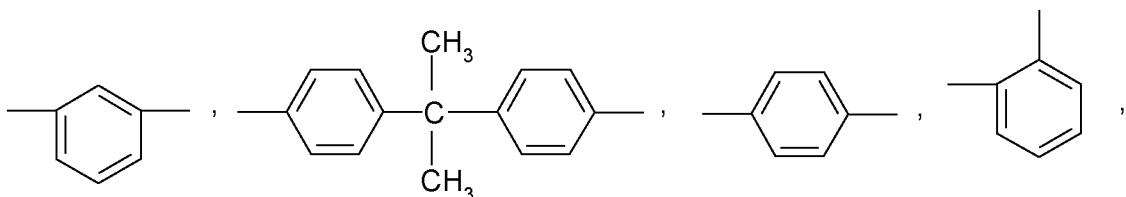
$R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}$  sind gleich oder verschieden H, lineares oder verzweigtes  $C_1-C_{16}$ -Alkyl, lineares oder verzweigtes  $C_2-C_{16}$ -Alkenyl, lineares oder verzweigtes  $C_2-C_{16}$ -

5 Alkinyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl, Heteraryl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl- $C_1-C_{10}$ -Alkyl, wobei Aryl in den Resten  $R^{26} - R^{28}$  jeweils unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1 bis 3 Resten aus der Gruppe  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6-C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy, OH, CHO, COOH, CN, SH,  $SCH_3$ ,  $SO_2CH_3$ ,  $SO_2-C_6-C_{10}$ -Aryl,  $SO_3H$ ,  $COCH_3$ ,  $COC_2H_5$ ,  $CO-C_6-C_{10}$ -Aryl und  $S-S-C_6-C_{10}$ -Aryl substituiert ist,

10 oder

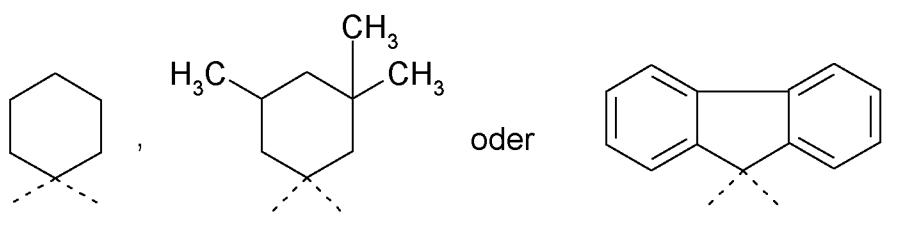
$R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}$  sind ein kationischer Rest aus der Gruppe der Metalle, bevorzugt Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Al und Zn, sowie stickstoffhaltigen Kationen, insbesondere Ammonium,

15 Z ist



M ist  $-CH_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ ,  $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ ,  $-C(C_6H_5)_2-1,3\text{-Phenylen}-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-1,4\text{-Phenylen}-C(CH_3)_2-$ ,

20



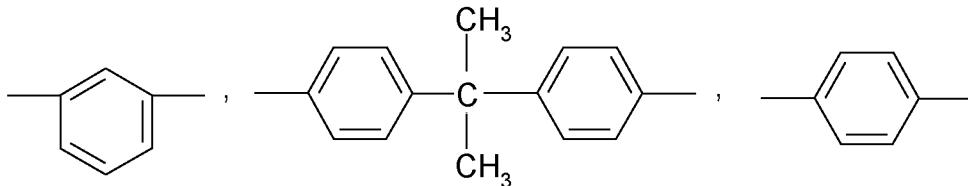
$R^{30}$  ist  $-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  oder  $C_6H_5$  und

25 n ist 1 bis 100.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel VII folgende Bedeutungen:

$R^{30}$  ist bevorzugt Phenyl.

5 Z ist bevorzugt

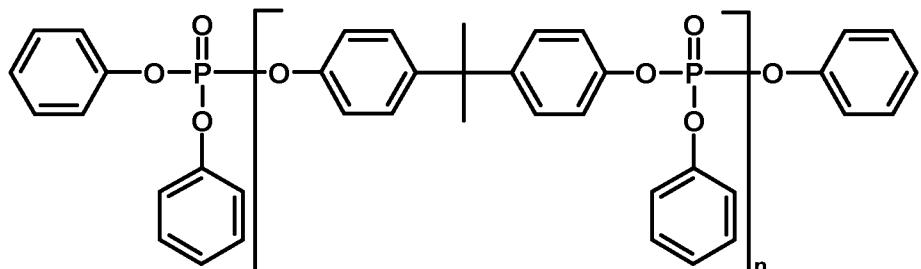
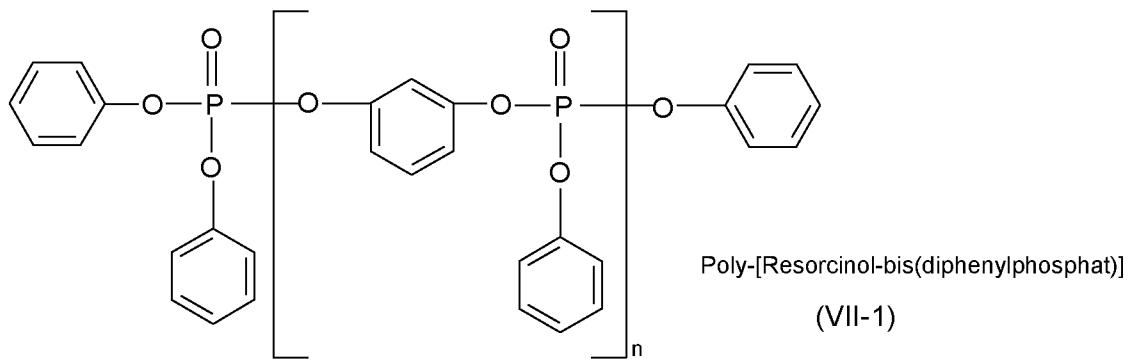


n ist bevorzugt 1 bis 50, besonders bevorzugt 1 bis 10.

10 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel VII, bei denen alle Symbole und Indizes die bevorzugten Bedeutungen haben.

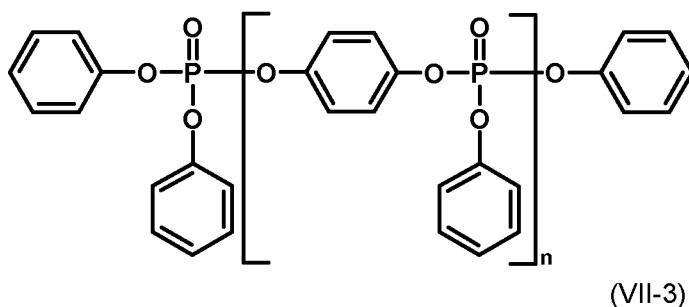
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (VII) sind die Verbindungen (VII-1) und (VII-2):

15



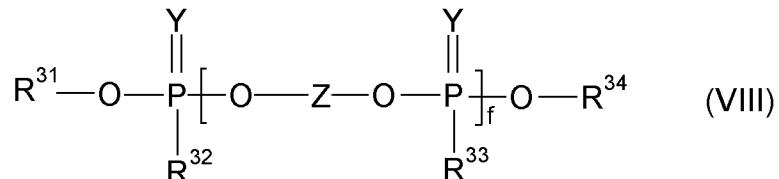
Poly-[Bisphenol A-bis(diphenylphosphat)]  
(VII-2)

20



Die Verbindungen der Formel (VII) sind bekannt und teilweise kommerziell erhältlich, z.B. die Verbindung (VII-1) unter der Bezeichnung Fyrolflex® RDP von der ICL-IP-Europe BV, und die Verbindung (VII-2) unter der Bezeichnung Fyrolflex® BDP von der ICL-IP-Europe BV.

Weiterhin bevorzugt als Phosphorverbindungen b) sind oligomere oder polymere Phosphonate der Formel (VIII),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

15

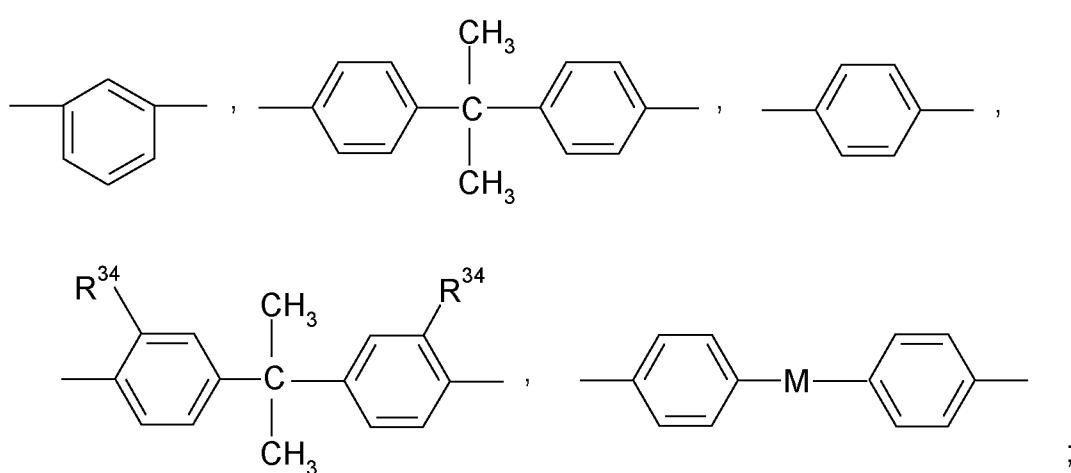
$R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34}$  sind gleich oder verschieden H, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Heteroaryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl; wobei Aryl in den Resten  $R^{30} - R^{33}$  jeweils unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1

20

bis 3 Resten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, OH, CHO, COOH, CN, SH, SCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, SO<sub>3</sub>H, COCH<sub>3</sub>, COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CO-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und S-S-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl substituiert ist;

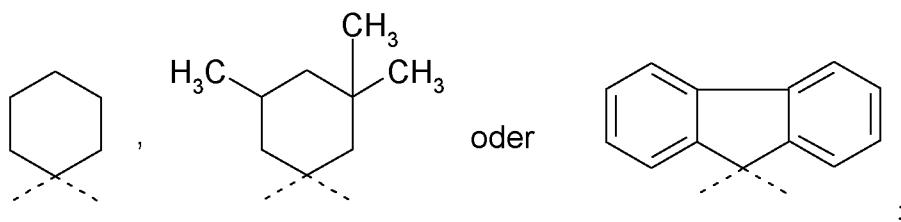
Z ist

23



M ist  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ,  $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -1,3-Phenylene-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,4-Phenylene-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-<sub>2</sub>, -O-, -S-,

5



R<sup>34</sup> ist -CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und

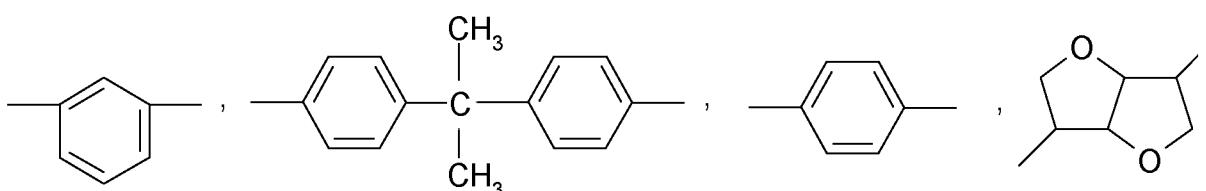
10 f ist 1 bis 1000.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (VIII) folgende Bedeutungen:

R<sup>31</sup> und R<sup>34</sup> sind bevorzugt Phenyl.

15 R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> sind bevorzugt Phenyl, Methyl, Ethyl.

Z ist bevorzugt

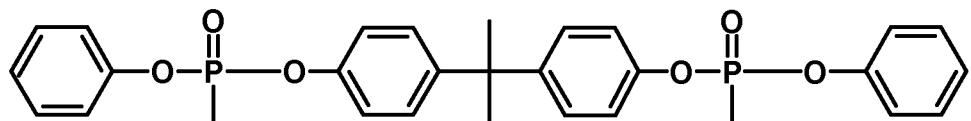


20 f ist bevorzugt 1 bis 1000, besonders bevorzugt 100 bis 500.

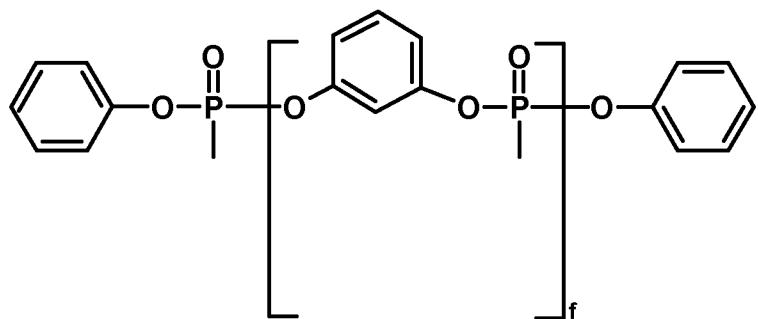
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (VIII), bei denen alle Symbole und Indizes die bevorzugten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (VIII) sind die Verbindungen (VIII-1) und (VIII-2):

5



Poly-[Bisphenol A-bis(phenylmethanphosphonat)]  
(VIII-1)



Poly-[Resorcinol-bis(phenylmethanphosphonat)]  
(VIII-2)

10

Die Verbindung der Formel (VIII) sowie Derivate hiervon sind bekannt und teilweise kommerziell erhältlich, z.B. die Verbindung (VIII-1) unter der Bezeichnung FRX100® von FRX Polymers (USA). Das erfindungsgemäße Flammenschutzsystem aus den 15 genannten Schwefel- und Phosphorverbindungen wird in der Regel zum Schutz von Polymeren, insbesondere Polymerschäumen eingesetzt. Mengen von 2 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf das Polymer, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf das Polymer, gewährleisten insbesondere bei Schaumstoffen aus expandierbaren Styrolpolymeren einen ausreichenden Flammeschutz.

20

Ebenso bevorzugt ist der Einsatz in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf das Polymer. Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf das Polymer, bevorzugt 0,75 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf das Polymer, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf das Polymer, gewährleisten insbesondere bei Schaumstoffen aus expandierbaren Styrolpolymeren einen ausreichenden Flammenschutz.

Werden als Phosphorverbindungen b) solche der Formel VII eingesetzt, beträgt die Menge des erfindungsgemäßen Flammenschutzsystems (d.h. die Summe der Komponenten a) und b)) bevorzugt  $\leq 5$  Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer.

Die Angabe von Gewichtsteilen bezieht sich dabei im Rahmen dieser Anmeldung - soweit nicht anders angegeben - stets auf 100 Gew.-Teile der Verbindung, insbesondere des Polymers, das flammhemmend ausgerüstet wird, ohne Berücksichtigung von etwaigen Additiven.

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Flammenschutzsystems kann durch den Zusatz weiterer geeigneter Flammenschutzsynergisten, wie die thermischen Radikalbildner Dicumylperoxid, Di-tert-butylperoxid, noch weiter verbessert werden. In diesem Falle werden üblicherweise 0,05 bis 5 Gew.-Teile des Flammenschutzsynergisten, bezogen auf das Polymer, eingesetzt. Ebenso bevorzugt ist der Einsatz von 2,5-Dimethyl-2,5-di-(*tert*-butyl-peroxy)hexin-3, Cumylhydroperoxid, 1,3-Bis-(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzol und 1,4-Bis-(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzol in den genannten Mengen.

- 25 Auch können zusätzlich weitere Flammenschutzmittel, wie Melamin, Melamincyanurate, Metalloxide, Metallhydroxide, Phosphate, Phosphonate, DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid) oder DOPO-Derivate, Phosphinate, Phosphite, Phosphinito, Blähgraphit oder Synergisten wie Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn-Verbindungen oder Nitroxyl-Radikale enthaltende oder freisetzende Verbindungen, eingesetzt werden. Geeignete zusätzliche halogenfreie Flammenschutzmittel sind beispielsweise im Handel unter den Bezeichnungen Exolit® OP 930, Exolit® OP 1312, HCA®, HCA-HQ®, Cyagard® RF-1243, Fyrol® PMP, Phoslite® IP-A, Melapur® 200, Melapur® MC oder Budit® 833 erhältlich.
- 35 Falls auf die vollständige Halogenfreiheit verzichtet werden kann, können halogenreduzierte Materialien durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Flammenschutzmittels und den Zusatz geringerer Mengen an halogenhaltigen, insbesondere bromierten Flammenschutzmitteln, wie Hexabromcyclododecan (HBCD) oder bromierten Styrolhomo- bzw. Styrolcopolymeren/-oligomeren (z.B. Styrol-Butadien-Copolymeren, wie in WO-A 2007/058736 beschrieben), bevorzugt in Mengen im Bereich von 0,05 bis

1, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.- Teile (bezogen auf das Polymer), hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Flammschutzsystem  
5 halogenfrei.

Besonders bevorzugt ist die Zusammensetzung aus Polymer, Flammschutzsystem und weiteren Zusatzstoffen halogenfrei.

10 Bei dem erfindungsgemäß zu schützenden Material handelt es sich vorzugsweise um eine Polymerzusammensetzung, d.h. eine Zusammensetzung, die ein oder mehrere Polymere enthält und bevorzugt aus einem oder mehreren Polymeren besteht. Bevorzugt sind thermoplastische Polymere. Besonders bevorzugt ist die Polymerzusammensetzung ein Schaumstoff.

15 Die erfindungsgemäßen Flammschutzsysteme werden bevorzugt für die Herstellung flammhemmend ausgerüsteter (bzw. flammgeschützter) Polymere, insbesondere thermoplastischer Polymere, verwendet. Hierfür werden die Flammschutzsysteme vorzugsweise physikalisch mit dem entsprechenden Polymer in der Schmelze vermischt  
20 und dann entweder als Polymermischung mit Phosphorgehalten zwischen 0,05 Gew.-Teile und 5 Gew.-Teile und Schwefelgehalten zwischen 0,1 Gew.-Teile und 10 Gew.-Teile (bezogen auf das Polymer) zunächst fertig konfektioniert und dann in einem zweiten Verfahrensschritt zusammen mit demselben oder mit einem anderen Polymer weiterverarbeitet. Alternativ ist im Falle von Styrolpolymeren auch der Zusatz des erfindungsgemäßen Flammschutzsystems vor, während und/oder nach der Herstellung  
25 durch Suspensionspolymerisation bevorzugt.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine, vorzugsweise thermoplastische Polymerzusammensetzung, enthaltend eine oder mehrere Polymere und das erfindungsgemäße Flammschutzsystem.  
30

Als Polymer können beispielsweise geschäumte oder ungeschäumte Styrolpolymere, einschließlich ABS, ASA, SAN, AMSAN, SB und HIPS Polymere, Polyimide, Polysulfone, Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen, Polyacrylate, 35 Polyetheretherketone, Polyurethane, Polycarbonate, Polyphenylenoxide, ungesättigte Polyesterharze, Phenolharze, Aminoplaste, Epoxidharze, Polyamide, Polyethersulfone, Polyetherketone und Polyethersulfide, jeweils einzeln oder in Mischung als Polymerblends eingesetzt werden.

Bevorzugt sind thermoplastische Polymere, wie geschäumte oder ungeschäumte Styrolhomopolymere und -copolymere jeweils einzeln oder in Mischung als Polymerblends.

- 5 Bevorzugt sind flammgeschützte Polymerschaumstoffe, insbesondere auf Basis von Styrolpolymeren, vorzugsweise EPS und XPS.

Die flammgeschützten Polymerschaumstoffe weisen (nach ISO 845) bevorzugt eine Dichte im Bereich von 5 bis 150 kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 10 kg/m<sup>3</sup>, auf und sind bevorzugt zu mehr als 80 %, besonders bevorzugt zu 90 bis 100 % geschlossenzellig.

Erfindungsgemäß flammgeschützte, expandierbare Styrolpolymere (EPS) und Styrolpolymerextrusionsschaumstoffe (XPS) können durch Zugabe des Treibmittels 15 und des erfindungsgemäßen Flammschutzsystems vor, während oder nach der Suspensionspolymerisation oder durch Einmischen eines Treibmittels und des erfindungsgemäßen Flammschutzsystems in die Polymerschmelze und anschließende Extrusion und Granulierung unter Druck zu expandierbaren Granulaten (EPS) oder durch Extrusion und Entspannung unter Verwendung entsprechend geformter Düsen zu Schaumstoffplatten (XPS) oder Schaumstoffsträngen verarbeitet werden. 20

Erfindungsgemäß umfasst der Begriff Styrolpolymer Polymere, auf Basis von Styrol, alpha-Methylstyrol oder Mischungen von Styrol und alpha-Methylstyrol; analog gilt dies für den Styrolanteil in SAN, AMSAN, ABS, ASA, MBS und MABS (siehe unten). Erfindungsgemäß Styrolpolymere basieren auf mindestens 50 Gew.-% Styrol und/oder alpha-Methylstyrol Monomeren.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer ein expandierbares Polystyrol (EPS).

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Schaumstoff ein Styrolpolymerextrusionsschaumstoff (XPS).

Bevorzugt weisen expandierbare Styrolpolymere ein Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich 35 von 180.000 bis 300.000 g/mol, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie mit refraktometrischer Detektion (RI) gegenüber Polystyrolstandards, auf. Aufgrund des Molekulargewichtsabbaus durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 bis 40.000 40 g/mol unter dem Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  ist bevorzugt kleiner als 120.000 g/mol.

Bevorzugt sind als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol-alpha-Methylstyrol-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-  
5 Butadien-Copolymere (SB), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Acrylnitril-alpha-Methylstyrol-Copolymere (AMSAN), Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere (SMA), Styrol-Methylmethacrylat-Copolymere (SMMA), Styrol-N-Phenylmaleimid-Copolymere (SPMI), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder  
10 Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE).

Die genannten Styrolpolymere können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA),  
15 Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyester, 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  
20 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Des Weiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch mit z. B hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydienen, z.B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

25

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

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate 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.-%.  
30

35 Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält 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 treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan,  
40

n-Butan, iso-Pantan, n-Pantan eingesetzt. Für XPS wird bevorzugt CO<sub>2</sub> oder dessen Mischungen mit Alkoholen und/oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonylverbindungen, insbesondere Ketone, eingesetzt.

- 5 Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischer oder statischer Mischer  
10 erreicht werden. In der Regel sind 0 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 µm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.  
15

Die zugesetzte Treibmittel- und Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymere (EPS) ein Expansionsvermögen  $\alpha$ , definiert als Schütt-  
20 dichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 bevorzugt 15 bis 100 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis  
25 660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.

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 sowie weitere athermische Materialien 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 5 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. Analog können diese Stoffe auch  
30  
35

vor, während oder nach der Suspensionspolymerisation zu erfindungsgemäßem EPS zugegeben werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerivate nach dem  
5 Granulierverfahren kann das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt werden. Ein mögliches Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlung d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparatekombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder.  
10 Die Polymerschmelze kann direkt aus einem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in separaten Kühlern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulation in Betracht. Zur Durchführung  
15 des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:  
16

- Polymerisationsreaktor – statischer Mischer/Kühler – Granulator
- Polymerisationsreaktor – Extruder – Granulator
- Extruder – statischer Mischer – Granulator
- Extruder – Granulator.

Weiterhin kann die Anordnung Seitenextruder zur Einbringung von Additiven, z.B. von  
25 Feststoffen oder thermisch empfindlichen Zusatzstoffen aufweisen.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze wird in der Regel mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist  
30 nicht notwendig.

Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten, sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von  
40 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit las-

sen sich auch nach Strangauweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 1,4 mm gezielt einstellen.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von halogenfrei flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS), umfassend die Schritte

- 5        a) Einmischen eines organischen Treibmittels und 1-25 Gew.-% des erfindungsgemäßen Flammenschutzsystems in die Polymerschmelze mittels eines statischen oder dynamischen Mischers bei einer Temperatur von mindestens 10        150°C,
- 15      b) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C
- 20      c) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- 25      d) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 bar.

Bevorzugt ist es auch, die expandierbaren Styrolpolymere (EPS) durch Suspensionspolymerisation in wässriger Suspension in Gegenwart des erfindungsgemäßen 20 Flammenschutzsystems und eines organischen Treibmittels herzustellen.

Bei der Suspensionspolymerisation wird als Monomer bevorzugt Styrol allein eingesetzt. Es kann jedoch zu bis zu 20 % seines Gewichts durch andere ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril, 1,1-Diphenylethen oder 25 alpha-Methylstyrol ersetzt sein.

Bei der Suspensionspolymerisation können die üblichen Hilfsmittel, wie Peroxidinitiatoren, Suspensionsstabilisatoren, Treibmittel, Kettenüberträger, Expandierhilfsmittel, Keimbildner und Weichmacher zugesetzt werden. Das erfindungsgemäße 30 Flammeschutzmittel wird bei der Polymerisation in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, zugesetzt. Treibmittel werden in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Monomer zugesetzt. Man kann sie vor, während oder nach der Polymerisation der Suspension zusetzen. Geeignete Treibmittel sind zum Beispiel aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Es ist vorteilhaft, als 35 Suspensionsstabilisatoren anorganische Pickering-Dispergatoren, z.B. Magnesiumpyrophosphat oder Calciumphosphat einzusetzen.

Bei der Suspensionspolymerisation entstehen perlörmige, im Wesentlichen runde Teilchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,2 bis 2 mm.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten werden.

- 5 Das EPS Granulat kann mit Glycerinmonostearat GMS (typischerweise 0,25 %), Glycerintristearat (typischerweise 0,25 %) feinteiliger Kieselsäure Aerosil R972 (typischerweise 0,12 %) und Zn-Stearat (typischerweise 0,15 %), sowie Antistatikum beschichtet werden.
- 10 Die expandierbaren Styrolpolymergranulate können in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 5 bis 200 kg/m<sup>3</sup>, insbesondere 10 bis 50 kg/m<sup>3</sup> vorgesäumt und in einem zweiten Schritt in einer geschlossenen Form zu Partikelformteilen verschweißt werden.
- 15 Die expandierbaren Polystyrolteilchen können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von 8 bis 200 kg/m<sup>3</sup> bevorzugt von 10 bis 50 kg/m<sup>3</sup>, verarbeitet werden. Hierzu werden die expandierbaren Partikel vorgesäumt. Dies geschieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumern. Die so vorgesäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgesäumten Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach dem Abkühlen können die Formteile entnommen werden.  
20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Schaumstoff ein extrudiertes Polystyrol (XPS), erhältlich durch:

- 25 (a) Erhitzen einer Polymerkomponente P zur Ausbildung einer Polymerschmelze,
- (b) Einbringen einer Treibmittelkomponente T in die Polymerschmelze zur Ausbildung einer schäumbaren Schmelze,
- (c) Extrusion der schäumbaren Schmelze in einen Bereich niedrigeren Drucks unter Aufschäumen zu einem Extrusionsschaum und
- 30 (d) Zugabe des erfindungsgemäßen Flammenschutzsystems sowie gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe in mindestens einem der Schritte a) und/oder b).
- 35 Erfnungsgemäße Schaumstoffe auf Basis von Styrolpolymeren, insbesondere EPS und XPS, eignen sich beispielsweise zur Verwendung als Dämm- und/oder Isolierstoffe, insbesondere in der Bauindustrie. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung als Verpackungsmaterialien. Bevorzugt ist eine Verwendung als halogenfreies Dämm- und/oder Isoliermaterial, insbesondere in der Bauindustrie.

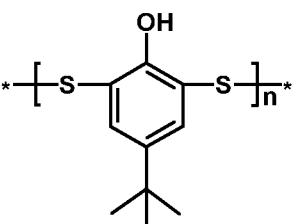
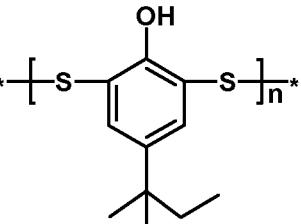
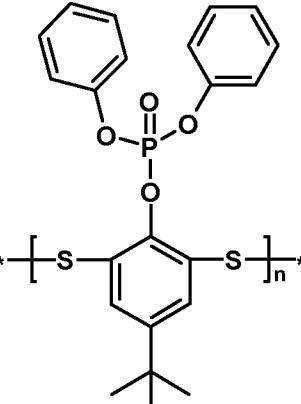
Erfindungsgemäße Schaumstoffe, insbesondere auf Basis von Styrolpolymeren, wie EPS und XPS, zeigen bevorzugt eine Verlöschenzeit (Brandtest B2 nach DIN 4102 nach einer Ablagerungszeit von 72 h und, wenn nicht anders angegeben, einer Schaumstoffdichte von 15 g/l) von  $\leq 15$  sec, besonders bevorzugt  $\leq 10$  sec, und erfüllen damit  
 5 die Bedingungen zum Bestehen des genannten Brandtests, solange die Flammenhöhe die in der Norm angegebene Messmarke nicht überschreitet.

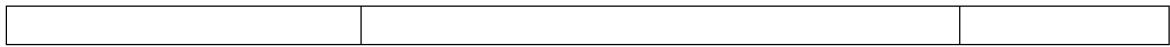
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch zu beschränken.

10

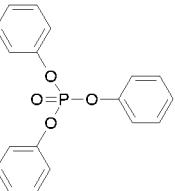
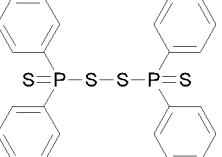
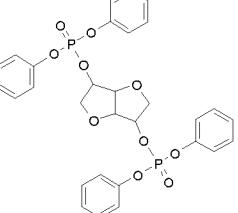
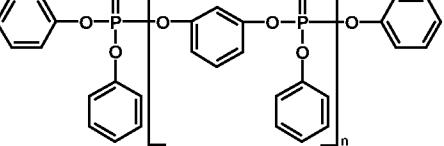
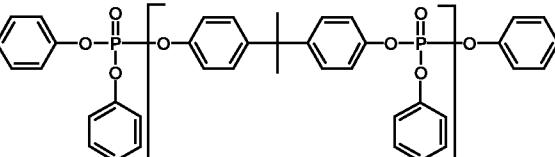
### Beispiele

#### Komponente a) Di- und Polysulfide (I)

	Poly-( <i>tert</i> -Butylphenoldisulfid)	SV1
	Poly-( <i>tert</i> -Amylphenoldisulfid)	SV2
	Phosphatiertes Poly-( <i>tert</i> -Butylphenoldisulfid)	SV3



## Komponente b) Phosphorverbindungen

	Triphenylphosphat	PV1
	Bis(diphenylphosphinothioyl)disulfid	PV2
	Phosphorsäure-6-(dipheoxy-phosphoryloxi)-hexahydro-furo[3,2-b]-furan-3ylester diphenylester	PV3
	Poly-[Resorcinol bis(diphenyl phosphat)]	PV4
	Poly-[Bisphenol A-bis(diphenyl phosphat)]	PV5

5

Bei den in den Versuchen eingesetzte Schwefelverbindungen SV1 und SV2 handelt es sich um kommerziell erhältliche Verbindungen der Firma Arkema, die als Vultac 2 bzw. Vultac 3 und Vultac TB7 im Handel sind. Die Verbindung SV3 wurde gemäß nachfolgend angegebener Synthesevorschrift synthetisiert.

**Polyphosphatierung von Poly-(*tert*-Butylphenoldisulfid) (SV3)**

## Apparatur

5 1000 mL-Rührapparatur, Argoninertisierung

**Ansatz:**

42,6g	(0,1mol)	Poly-( <i>tert</i> -Butylphenoldisulfid)
10 22,3g	(0,22mol)	Triethylamin
53,7g	(0,2mol)	Chlordiphenylphosphat
250mL		Methylenchlorid

In einer 1 L-Standardrührapparatur wurde Poly-(*tert*-Butylphenoldisulfid) (42,6 g 0,1 mol) in Methylenchlorid (250 mL) und Triethylamin (22,3 g, 0,22 mol) bei Raumtemperatur (RT) eingebracht. Bei 23 bis 31 °C wurde Chlordiphenylphosphat (53,7 g, 0,2 mol) innerhalb von 30 min unter Rühren zugetropft. Eine exotherme Reaktion war zu beobachten. Der Ansatz wurde 4,5 h bei 40 °C Ölbadtemperatur nachgerührt, anschließend auf R.T. abgekühlt. Hierbei bildeten sich 2 Phasen aus. Reaktionskontrolle der 15 dunklen, klaren Unterphase via  $^{31}\text{P}$ -NMR indizierte quantitativen Umsatz. Das Reaktionsgemisch wurde mit entionisiertem Wasser (3 x 200 mL) gewaschen, die resultierende organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über Nacht getrocknet. Das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde abgesaugt und mit Methylenchlorid (1x 100 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wurde 20 am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt (65 °C, 77 mbar) und anschließend 4 h abgekühlt. Hierbei bildeten sich 2 Phasen aus. Reaktionskontrolle der dunklen, klaren Unterphase via  $^{31}\text{P}$ -NMR indizierte quantitativen Umsatz. Das Reaktionsgemisch wurde mit entionisiertem Wasser (3 x 200 mL) gewaschen, die resultierende organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über Nacht getrocknet. Das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde abgesaugt und mit Methylenchlorid (1x 100 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wurde 25 am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt (65 °C, 77 mbar) und anschließend 4 h bei 60°C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt wurde als gelbbraunes Harz (83,3 g, 99 % d.Th.) erhalten, Reinheit >98 % (basierend auf P-NMR).

30 **Analytische Daten:**

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), [ppm] : (-17.4)-(-18.6) Multiplett.

Die in den Versuchen eingesetzten organischen Phosphorverbindungen PV 1 bis 5 wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert oder kommerziell erworben:

35

**PV1:** Disflamoll TP (Lanxess)

**PV2:** M. G. Zimin; N. G. Zabirov; V. Smirnov; Zhurnal Obschei Khimii; 1980; 50; 1; 24-30.

40

**PV3:**

Synthese von Isosorbid-bis-diphenylphosphat:

5 Apparatur:

4000 ml-Rührapparatur, Argoninertisierung

Ansatz:

10

298,2 g (2,0 mol) Isosorbid 98 %

506 g (5,0 mol) Triethylamin

2000 mL Toluol

1120 g (4,0 mol) Chlordiphenylphosphat 96 %

15

In einer 4 L-Standardrührapparatur wird aufgeschmolzenes Isosorbid (298,2 g, 2 mol) in Toluol (2000 mL) bei RT eingebracht. Hierbei fällt ein Großteil des Isosorbids wieder aus. Der Ansatz wird auf 80°C erwärmt (90% des Isosorbids sind gelöst). Die Lösung wird anschließend wieder auf RT kommen gelassen. Bei 22 bis 42°C wird Chlordiphenylphosphat (1120 g, 4,0 mol) innerhalb von 5 h zugetropft. Der gelbe, trübe Ansatz wird über Nacht bei RT nachgerührt. Reaktionskontrolle via  $^{31}\text{P}$ -NMR indiziert quantitativen Umsatz.

Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird über eine Schlenckfritte (Stickstoff-inertisiert) absaugt und mit Toluol (1x 300 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wird mit gesättigter, wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (2 x 500 mL) ausgeschüttelt, anschließend mit Wasser (2 x 500 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über Nacht getrocknet. Das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird abgesaugt und mit Toluol (1x 300 mL) nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt (65 °C, 77 mbar), anschließend 4 h bei 80°C am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das Produkt wird als rotbraunes Öl (1046g, 86 % d.Th.) erhalten, Reinheit > 96 % (basiert auf  $^{31}\text{P}$ -NMR).

Eine wässrige Emulsion des Produkts wies pH 5,0 auf.

35 **Analytische Daten:**

$^{31}\text{P}$ -NMR (toluol<sub>d8</sub>), [ppm] : -11.2 (d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}=7$  Hz), -11.9 (d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}=7$  Hz) (2 Isomere).

$^1\text{H}$ -NMR (toluol<sub>d8</sub>), [ppm] : 7.37-7.22 (m, 8 H, ar), 7.16-7.00 (m, 8 H, ar), 7.00-6.89 (m, 4H, ar), 5.15-5.01 (m, 1H, CH<sub>isosorbid</sub>), 4.95-4.82 (m, 1H, CH<sub>isosorbid</sub>), 4.62-4.52 (m, 1H,

CH<sub>isosorbid</sub>), 4.50-4.40 (m, 1H, CH<sub>isosorbid</sub>), 4.08-3.96 (m, 1H, CH<sub>isosorbid</sub>), 3.83-3.71 (m, 1H, CH<sub>isosorbid</sub>), 3.69-3.59 (m, 1H, CH<sub>isosorbid</sub>), 3.59-3.47 (m, 1H, CH<sub>isosorbid</sub>).

- PV4: Fyrolflex® RDP (ICL-IP Europe BV)  
5 PV5: Fyrolflex® BDP (ICL-IP Europe BV)

#### Beschreibung der Versuche:

Die Ermittlung des Brandverhaltens der Schaumstoffplatten erfolgte bei einer Schaumstoffdichte von 15 kg/m<sup>3</sup> nach DIN 4102 (Brandtest B2).

10

Als Vergleichsversuch wurde Hexabromcyclododecan (im Folgenden als HBCD bezeichnet) eingesetzt.

#### Expandierbare Styrolpolymerisate (Extrusionsprozess)

15

7 Gew.-Teile n-Pentan wurden in eine Polystyrolschmelze aus PS 148H (Mw = 240 000 g/mol, Mn = 87 000 g/mol bestimmt mittels GPC, RI-Detektor, PS als Standard) der BASF SE mit einer Viskositätszahl VZ von 83 ml/g eingemischt. Nach Abkühlen der treibmittelhaltigen Schmelze von ursprünglich 260°C auf eine Temperatur von 190°C, 20 wurde eine Polystyrolschmelze, welche die in der Tabelle genannten Flammenschutzmittel enthielt, über einen Seitenstromextruder in den Hauptstrom eingemischt (Tabelle 1a).

25

In einigen Versuchen wurden 3,6 Gew.-Teile Graphit zu der Polymerschmelze zudosiert (Tabelle 1b).

Die angegebenen Mengen in Gew.-Teilen beziehen sich auf die gesamte Polystyrolmenge, 100 Teile.

30

Das Gemisch aus Polystyrolschmelze, Treibmittel und Flammenschutzmittel wurde mit 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düsen 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt.

35

Das Molekulargewicht der Granulate betrug 220 000 g/mol (Mw) bzw. 80 000 g/mol (Mn) (bestimmt mittels GPC, RI-Detektor, PS als Standard).

40

Durch Einwirkung von strömendem Wasserdampf wurden die Granulate vorgeschaumt und nach 12-stündiger Lagerung durch weitere Behandlung mit Wasserdampf in einer geschlossenen Form zu Schaumstoffblöcken einer Dichte von 15 kg/m<sup>3</sup> verschweißt.

Die Ermittlung des Brandverhaltens der Schaumstoffplatten erfolgte nach 72-stündiger Lagerung bei einer Schaumstoffdichte von 15 kg/m<sup>3</sup> nach DIN 4102.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

5

Tabelle 1a: Brandverhalten von erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen (Beispiele) und von Vergleichsbeispielen

10

Bei-spiel	Flammschutzmittel (Gew.-Teile bezogen auf Polystyrol)	Synergist (Gew.- Teile bezogen auf Polystyrol)	Brandtest (B2 nach DIN 4102) / Verlöschenzeit (s)
VB1	-	-	nicht bestanden / brennt ab
VB2	HBCD (4,0)	-	bestanden / 6,4 s
1	PV1 (5,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 9,7 s
2	PV2 (2,5)	SV2 (2,5)	bestanden / 12,1 s
3	PV3 (2,5)	SV1 (2,5)	bestanden / 5,6 s
4	PV3 (2,5)	SV2 (2,5)	bestanden / 7,6 s
5	PV2 (2,5)	SV3 (5,0)	bestanden / 9,1 s
6	PV4 (2,5)	SV3 (5,0)	bestanden / 9,5 s
7	PV4 (2,5)	SV1 (2,5)	bestanden / 8,6 s
8	PV4 (2,5)	SV2 (2,5)	bestanden / 7,2 s
9	PV1 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 7,5 s
10	PV1 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 7,1 s
11	PV3 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 9,3 s
12	PV3 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 8,6 s
14	PV4 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 6,5 s
14	PV4 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 7,8 s

15

Tabelle 1b: Brandverhalten von erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen enthaltend 3,6 Gew.-Teile Graphit (Beispiele) und von Vergleichsbeispielen

5

Bei-spiel	Flammschutzmittel (Gew.-Teile bezogen auf Polystyrol)	Synergist (Gew.- Teile bezogen auf Polystyrol)	Brandtest (B2 nach DIN 4102) / Verlöschanzeit (s)
<b>VB3</b>	-	-	nicht bestanden / brennt ab
<b>VB4</b>	HBCD (4,0)	-	bestanden / 8,1 s
<b>15</b>	PV1 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 5,0 s
<b>16</b>	PV1 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 8,8 s
<b>17</b>	PV3 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 7,9 s
<b>18</b>	PV3 (0,5)	SV1 (3,5)	bestanden / 8,2 s
<b>19</b>	PV3 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 7,5 s
<b>20</b>	PV4 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 3,8 s
<b>21</b>	PV4 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 4,5 s
<b>22</b>	PV5 (1,0)	SV1 (3,5)	bestanden / 5,6 s
<b>23</b>	PV5 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 9,2 s

Tabelle 2: Einfluss der Schaumstoffdichte von Polystyrolschaumstoffprüfkörpern her-  
gestellt aus EPS auf das Brandergebnis

Bei-spiel	Flammschutzmittel (Gew.-Teile bezogen auf Polystyrol)	Schaumstoff- dichte [kg/m <sup>3</sup> ] (ISO 845)	Brandtest (B2 nach DIN 4102) / Verlöschanzeit (s)
<b>3</b>	PV3 (2,5) + SV2 (2,5)	14,8	bestanden / 5,6 s
<b>24</b>	PV3 (2,5) + SV2 (2,5)	25,2	bestanden / 7,0 s
<b>25</b>	PV3 (2,5) + SV2 (2,5)	51,6	bestanden / 12,1 s
<b>26</b>	PV3 (2,5) + SV2 (2,5)	111,8	bestanden / 14,5 s

15

Tabelle 3: Einfluss der Flammenschutzmittel auf die Wärmeformbeständigkeit von Polystyrolschaumstoffprüfkörpern hergestellt aus EPS

Bei-spiel	Flammenschutzmittel (Gew.-Teile bezogen auf Polystyrol)	Wärmeformbeständigkeit (nach DIN EN 1604; Lineare Maßänderung nach 48 h, 70 °C) (%)
VB1	-	0,0
VB2	HBCD (4,0)	0,5
1	PV1 (5,0) + SV1 (2,5)	2,1
2	PV2 (2,5) + SV2 (2,5)	1,5
3	PV3 (2,5) + SV1 (2,5)	1,5
4	PV3 (2,5) + SV2 (2,5)	1,7
7	PV4 (2,5) + SV1 (2,5)	1,9
8	PV4 (2,5) + SV2 (3,5)	2,0
9	PV1 (1,0) + SV1 (2,5)	0,7
10	PV1 (1,0) + SV2 (3,5)	0,9
11	PV3 (1,0) + SV1 (2,5)	0,5
12	PV3 (1,0) + SV1 (3,5)	0,6
13	PV4 (1,0) + SV1 (2,5)	0,7
14	PV4 (1,0) + SV2 (3,5)	0,8

5

Tabelle 4: Einfluss der Flammenschutzmittel auf die Druckspannung von Polystyrolschaumstoffprüfkörpern hergestellt aus EPS

Bsp.	Flammenschutzmittel (Gew.-Teile bezogen auf Polystyrol)	Druckspannung (kPa) (nach ISO 844)
VB2	HBCD (4,0)	75,2
1	PV1 (5,0)+SV1 (2,5)	71,6
3	PV3 (2,5)+SV2 (2,5)	73,3
4	PV3 (2,5)+SV1 (2,5)	72,7

#### 10 Styrolpolymerisate (Minieextruder-Experimente)

Polystyrol 158K wurde mit den jeweiligen Flammenschutz-Additiven in einem Extruder (DSM Micro 15) bei 180 °C während 5 min extrudiert. Die Vicat-Teststäbe wurden mit einer Micro-Injection Moulding Machine 10cc, (Fa. DSM) spritzgegossen.

Die Ergebnisse der Vicat-Messungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Einfluss der Flammenschutzmittel auf die Vicat-Erweichungstemperatur von Polystyrolprüfkörpern

5

Bsp.	Flammschutzmittel (Gew.-Teile bezogen auf Polystyrol)	Vicat-Erweichungstemperatur VST/B/50 (°C) (nach ISO 306)
VB3	-	101
VB4	HBCD (4,0)	96
27	PV3 (2,5)+SV1 (2,5)	93
28	PV3 (1,0)+SV1(2,5)	96
29	PV3 (1,0)+SV3(2,5)	95
30	PV4 (1,0) + SV1 (2,5)	96
31	PV5 (1,0) + SV1 (2,5)	96

#### Extrudierte Polystyrol-Schaumstoffplatten

- 10 100 Gew.-Teile Polystyrol 158K ( $M_w = 261\,000$  g/mol,  $M_n = 77\,000$  g/mol bestimmt mittels GPC, RI-Detektor, PS als Standard) der BASF SE mit einer Viskositätszahl von 98 ml/g, 0,1 Teile Talkum als Keimbildner zur Regelung der Zellgröße und die in der Tabelle angegebenen Teile an Flammeschutzmitteln sowie gegebenenfalls Schwefel werden einem Extruder mit einem inneren Schneckendurchmesser von 120 mm kontinuierlich zugeführt.
- 15 Durch eine in den Extruder angebrachte Einlassöffnung wird gleichzeitig ein Treibmittelgemisch aus 3,25 Gew. Teilen Ethanol und 3,5 Gew. Teilen  $C_2O_2$  kontinuierlich eingedrückt. Das in dem Extruder bei 180 °C gleichmäßig geknetete Gel wird durch eine Beruhigungszone geführt und nach einer Verweilzeit von 15 Minuten mit einer Austrittstemperatur von 105 °C durch eine 300 mm breite und 1,5 mm weite Düse in die Atmosphäre extrudiert.
- 20 Der Schaum wird durch einen mit dem Extruder verbundenen Formkanal geführt, wobei eine geschäumte Plattenbahn mit einem Querschnitt 650 mm x 50 mm und einer Dichte von 35 g/l entsteht. Das Molekulargewicht des Polystyrols betrug 240 000 g/mol ( $M_w$ ) bzw. 70 000 g/mol ( $M_n$ ) (bestimmt mittels GPC, RI-Detektor, PS als Standard). Das Produkt wurde in Platten geschnitten. Geprüft wurde das Brandverhalten der Proben mit
- 25 Dicken von 10 mm nach einer Ablagerungszeit von 30 Tagen nach DIN 4102.

Die Ergebnisse der Beispiele sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

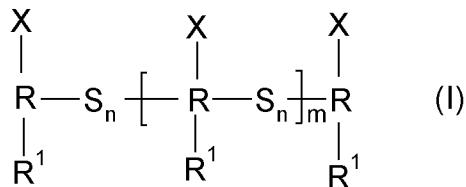
Tabelle 6: Brandverhalten von erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen (Beispiele) und von Vergleichsbeispielen

<b>Bei-spiel</b>	<b>Flammschutzmittel (Gew.-% bezogen auf Polystyrol)</b>	<b>Synergist (Gew.-% bezogen auf Polystyrol)</b>	<b>Brandtest (B2 nach DIN 4102) / Verlöschenzeit (s)</b>
<b>VB21</b>	-	-	nicht bestanden / brennt ab
<b>VB22</b>	HBCD (4,0)	-	bestanden / 7,2 s
<b>VB23</b>	PV3 (5,0)	-	nicht bestanden / brennt ab
<b>VB24</b>	PV4 (5,0)	-	nicht bestanden / brennt ab
<b>32</b>	PV3 (2,5)	SV1 (2,5)	bestanden / 5,8 s
<b>33</b>	PV3 (2,5)	SV2 (2,5)	bestanden / 7,7 s
<b>34</b>	PV3 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 6,1 s
<b>35</b>	PV3 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 5,5 s
<b>36</b>	PV3 (0,75)	SV1 (2,5)	bestanden / 6,0 s
<b>37</b>	PV3 (0,75)	SV2 (2,5)	bestanden / 8,4 s
<b>38</b>	PV3 (0,5)	SV1 (3,5)	bestanden / 3,9 s
<b>39</b>	PV3 (0,5)	SV2 (4,0)	bestanden / 7,0 s
<b>40</b>	PV1 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 5,3 s
<b>41</b>	PV4 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 4,4 s
<b>42</b>	PV4 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 6,3 s
<b>43</b>	PV5 (1,0)	SV1 (2,5)	bestanden / 8,8 s
<b>44</b>	PV5 (1,0)	SV2 (3,5)	bestanden / 9,1 s

## Patentansprüche

## 1. Flammschutzsystem, enthaltend

5 a) mindestens eine Schwefelverbindung der Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

10

R ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—Aryl, eine 5-10gliedrige Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>—Alkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>—Alkenyl, C<sub>3</sub>—C<sub>18</sub>—Alkinyl oder C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>—Cycloalkyl;

15

X ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>2</sup>, CONR<sup>2</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, F, Cl, Br, R, H, oder eine Gruppe —Y<sup>1</sup>—P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R";

Y<sup>1</sup> ist O, S oder NR"";

20

Y<sup>2</sup> ist O oder S;

p ist 0 oder 1;

R', R" sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>—Alkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>—Alkenyl, C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>—Alkinyl, C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—Aryl, C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>—Cycloalkyl, C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>—Alkyl, eine Heteroarylgruppe oder Heteroaryloxygruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, O-(C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>)-Alkinyl, O-(C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>)-Aryl, O-(C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkyl-O;

R''' ist H, C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>—Alkyl oder (P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R");

30

R<sup>1</sup> ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>—Alkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>—Alkenyl, C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>—Alkinyl, C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—Aryl, C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>—Cycloalkyl, C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>—Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>—Alkyl, eine Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, O-(C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>3</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkinyl, O-(C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>)-Aryl, O-(C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkyl-O, S-(C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkyl, S-(C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkenyl, S-(C<sub>2</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkinyl, S-(C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>)-Aryl, S-(C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>6</sub>—C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>)-Alkyl-S, OH, F, Cl, Br oder H;

35

- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder eine Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält;
- 5 n ist eine ganze Zahl von 1 bis 8 und  
m ist eine Zahl von 1 bis 1000;
- 10 b) mindestens eine halogenfreie organische Phosphorverbindung mit einem Phosphorgehalt im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Phosphorverbindung.
2. Flamschutzsystem gemäß Anspruch 1, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:
- 15 R ist C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder eine 5-10 gliedrige Heteroarylgruppe, die ein bis drei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält;
- X ist OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>2</sup>, CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, F, Cl, Br, H oder eine Gruppe Y<sup>1</sup>-P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R";
- 20 Y<sup>1</sup> ist O oder S;
- Y<sup>2</sup> ist O oder S;
- 25 p ist 0 oder 1;
- R', R" sind gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl, O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl, (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl-O;
- 30 R<sup>1</sup> ist C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, O-(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkenyl, O-(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkinyl oder O-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)-Cycloalkyl;
- 35 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich oder verschieden H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl;
- n ist eine ganze Zahl von 2 bis 6 und
- 40 m ist eine Zahl von 2 bis 500.

3. Flammschutzsystem gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Symbole in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

5 R ist C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl;

X ist OR<sup>2</sup>, SR<sup>2</sup>, NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>2</sup>, COONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup> oder eine Gruppe Y<sup>1</sup>-P(Y<sup>2</sup>)<sub>p</sub>R'R";

10 Y<sup>1</sup> ist O oder S;

Y<sup>2</sup> ist O oder S;

p ist 0 oder 1;

15 R', R" sind gleich und sind C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl oder O-(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl);

R<sup>1</sup> ist C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl;

20 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> sind gleich und sind H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl;

n ist 2 – 4 und

25 m ist eine Zahl von 2 bis 250.

4. Flammschutzsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindung(en) der Formel (I) ausgewählt sind aus Poly-(tert.-Butylphenoldisulfid-), Poly-(tert-Amylphenoldisulfid) und mit Diphenylphosphatgruppen phosphatiertem Poly-(tert.-Butylphenoldisulfid).

5. Flammschutzsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Phosphorverbindung(en) b) gewählt sind aus:

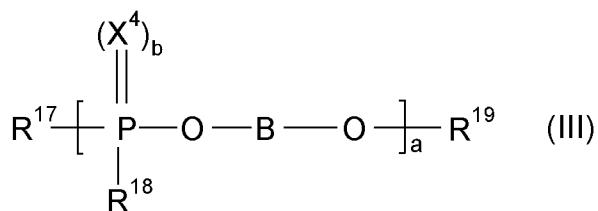
35 b') Phosphorverbindungen der Formel (II),



wobei die Symbole und Indizes in der Formel (II) folgende Bedeutungen haben:

- 5            R<sup>4</sup>        ist C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, SR<sup>12</sup>, COR<sup>13</sup>, COOR<sup>14</sup>, CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>,
- 10          R<sup>5</sup>        ist C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, SR<sup>12</sup>, COR<sup>13</sup>, COOR<sup>14</sup>, CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>,
- 15          R<sup>6</sup>        ist H, SH, SR<sup>7</sup>, OH, OR<sup>8</sup> oder eine Gruppe  
 $-(Y^3)v-[P(=X^2)_uR^9-(Y^4)_k]_l-P(=X^3)_tR^{10}R^{11};$   
oder zwei Gruppen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> bilden zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, ein Ringsystem;
- 20          X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>    sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander O oder S;  
Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>        sind gleich oder verschieden O oder S;
- 25          R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>    sind gleich oder verschieden C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert ist, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkinyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl;
- 30          R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>    sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, SR<sup>12</sup>, COR<sup>13</sup>, COOR<sup>14</sup>, CONR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>,
- 35          k, v        sind 0 oder 1, falls Y<sup>3</sup> bzw. Y<sup>4</sup> O ist, und 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, falls Y<sup>2</sup> bzw. Y<sup>4</sup> S ist, und  
l            ist eine ganze Zahl von 0 bis 100;
- 40          s, t, u      sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

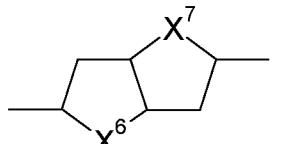
b") Phosphorverbindungen der Formel (III),



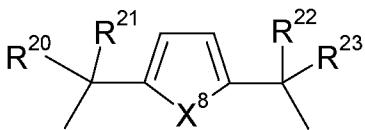
,

5 wobei die Symbole in der Formel (III) folgende Bedeutungen haben:

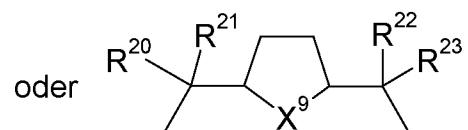
B ist eine Gruppe



10



(V)



(VI)

15

$\text{R}^{19}$  ist  $-\text{P}(=\text{X}^5)_c\text{R}^{24}\text{R}^{25}$ , H, eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylgruppe, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, Benzyl, wobei die vier letztgenannten Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl substituiert sind;

20

$\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$ ,  $\text{R}^{24}$  und  $\text{R}^{25}$  sind gleich oder verschieden Wasserstoff, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, SR<sup>26</sup>, COR<sup>27</sup>, COOR<sup>28</sup>, CONR<sup>29</sup>R<sup>30</sup> oder zwei Reste  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$ ,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$  bilden zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, oder einer Gruppe P-O-B-O-P ein Ringsystem;

25

$\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$ ,  $\text{R}^{23}$  sind gleich oder verschieden H, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenoxy;

30

$\text{R}^{26}$ ,  $\text{R}^{27}$ ,  $\text{R}^{28}$ ,  $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{30}$  sind gleich oder verschieden H, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy;

$\text{X}^4$ ,  $\text{X}^5$  sind gleich oder verschieden S oder O;

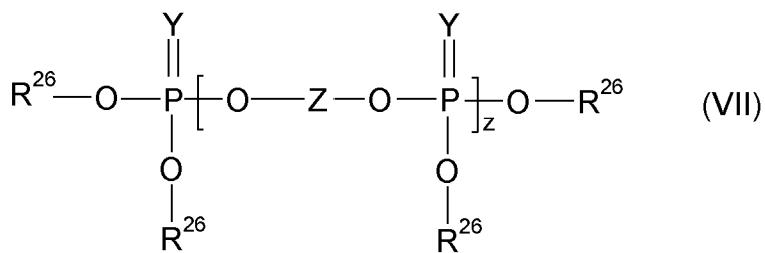
b, c sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, 0 oder 1;

X<sup>6</sup>, X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>, X<sup>9</sup> sind gleich oder verschieden S oder O und

5 a ist eine natürliche Zahl von 1 bis 50.

6. Flammschutzsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei eine oder mehrere Phosphorverbindungen b) gewählt sind aus oligomeren oder polymeren Phosphaten der Formel (VII),

10



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

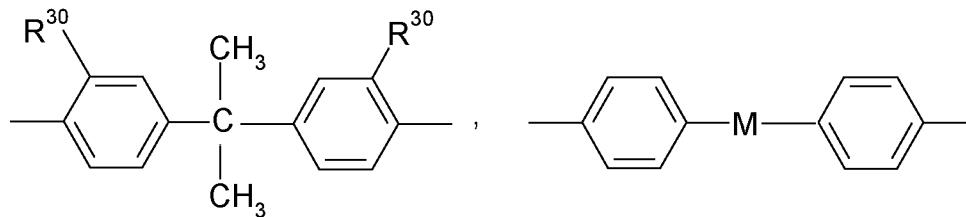
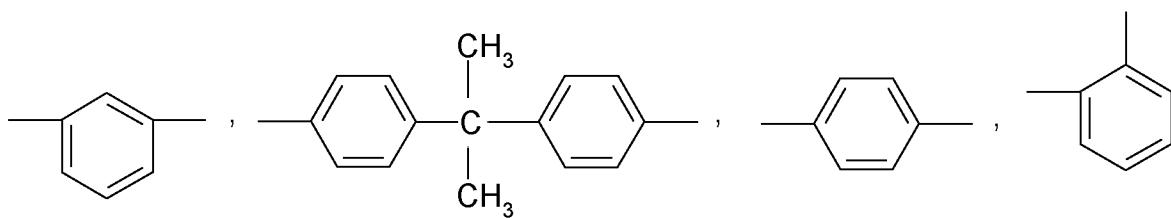
15 R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup> sind gleich oder verschieden H, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Heteroaryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wobei Aryl in den Resten R<sup>26</sup> – R<sup>28</sup> jeweils unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1 bis 3 Resten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, OH, CHO, COOH, CN, SH, SCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, SO<sub>3</sub>H, COCH<sub>3</sub>, COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CO-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und S-S-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl substituiert ist,

oder

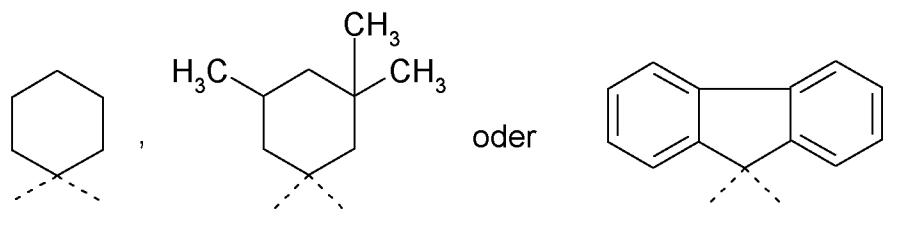
25

R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup> sind ein kationischer Rest aus der Gruppe der Metalle und stickstoffhaltigen Kationen,

Z ist

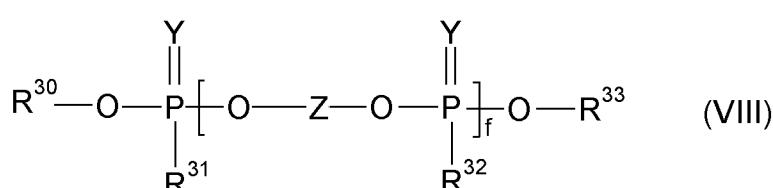


5        M     ist -CH<sub>2</sub>- , -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- , -C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- , -C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)- , -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-1,3-  
Phenylen-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- , -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,4-Phenylen-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ,



10      R<sup>30</sup> ist -CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und  
n        ist 1 bis 100;

oder oligomeren oder polymeren Phosphonaten der Formel (VIII),



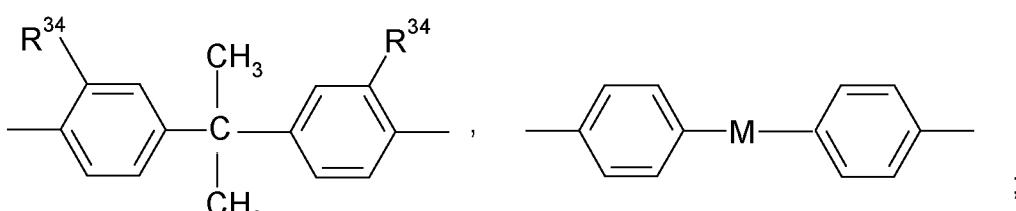
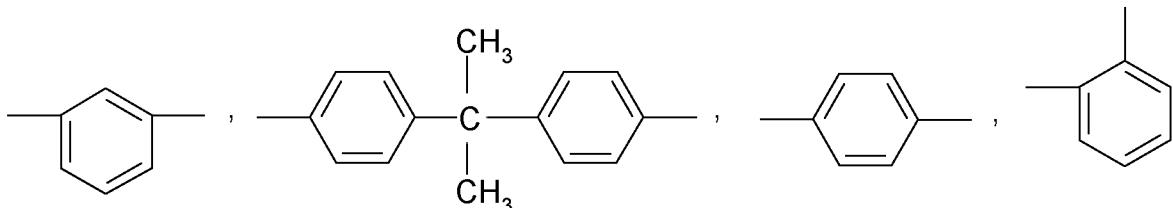
15

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

20      R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup> sind gleich oder verschieden H, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Heteroaryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl; wobei Aryl in den Resten R<sup>30</sup> – R<sup>33</sup> jeweils unabhängig voneinander unsubstituiert oder mit 1 bis 3 Resten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-

$C_{10}$ -Aryl,  $C_6-C_{10}$ -Aryloxy, OH, CHO, COOH, CN, SH,  $SCH_3$ ,  $SO_2CH_3$ ,  $SO_2-C_6-C_{10}$ -Aryl,  $SO_3H$ ,  $COCH_3$ ,  $COC_2H_5$ ,  $CO-C_6-C_{10}$ -Aryl und S-S- $C_6-C_{10}$ -Aryl substituiert ist;

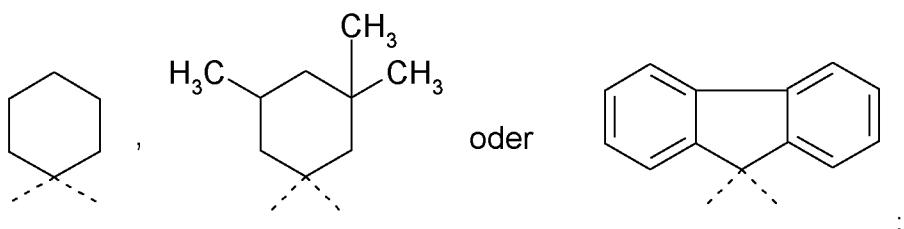
Z ist



5

M ist  $-CH_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ ,  $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ ,  $-C(C_6H_5)_2-1,3$ -Phenylen-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- $,$   $-C(CH_3)_2-1,4$ -Phenylen-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- $,$   $-O-$ ,  $-S-$ ,

10



15

$R^{34}$  ist  $-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  oder  $C_6H_5$  und

f ist 1 bis 1000.

7. Verwendung einer Mischung der Flammschutzsynergisten a) und Flammschutzmittel b) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Flammschutzsystem.

8. Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von geschäumten oder ungeschäumten Polymeren, wobei man eine Schmelze des Polymers oder die Monomere, aus denen das Polymer erzeugt wird, mit dem Flammschutzsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 vermischt.

25

9. Polymerzusammensetzung, enthaltend ein oder mehrere Polymere und ein Flammenschutzsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
10. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 9, enthaltend 0,1 bis 15 Gew.-Teile  
5 (bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer) an dem Flammenschutzsystem.
11. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeich-  
net, dass sie halogenfrei ist.
- 10 12. Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, enthaltend ein Styrolpolymer.
13. Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass das Polymer ein Schaumstoff ist.  
15
14. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass  
der Polymerschaumstoff eine Dichte von 5 bis 150 g/l aufweist.
15. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 12, in Form eines expandierbaren  
20 Styrolpolymers (EPS).
16. Verfahren zur Herstellung eines expandierbaren Styrolpolymers (EPS) gemäß  
Anspruch 15, umfassend die Schritte:  
25
- a) Einmischen eines organischen Treibmittels und eines Flammenschutz-  
systems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 sowie gegebenenfalls weite-  
rer Hilfs- und Zusatzstoffe in eine Styrolpolymerschmelze mittels statischer  
und/oder dynamischer Mischer bei einer Temperatur von mindestens  
150°C,  
30
- b) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur  
von mindestens 120°C,
- c) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am  
Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- d) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze direkt hinter der Düsenplatte  
35 unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 20 bar.
17. Verfahren zur Herstellung eines expandierbaren Styrolpolymers gemäß An-  
spruch 15, umfassend die Schritte:  
40
- a) Polymerisation einer oder mehrerer Styrolmonomere in Suspension;

- b) Zugabe eines Flammenschutzsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 sowie gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe vor, während und/oder nach der Polymerisation;
- c) Zugabe eines organischen Treibmittels vor, während und/oder nach der Polymerisation und
- d) Abtrennen der expandierbaren ein Flammenschutzsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltenden Styrolpolymerteilchen von der Suspension.

10 18. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 12 in Form eines Styrolpolymerextrusionsschaumstoffes (XPS).

15 19. Polymerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 12-15 oder 18, enthaltend als zusätzliche Komponente einen oder mehrere IR-Absorber.

20 20. Verfahren zur Herstellung eines Styrolextrusionsschaumstoffes (XPS) gemäß Anspruch 18, umfassend die Schritte:

- a) Erhitzen einer Polymerkomponente P, die mindestens ein Styrolpolymer enthält, zur Ausbildung einer Polymerschmelze,
- b) Einbringen einer Treibmittelkomponente T in die Polymerschmelze zur Ausbildung einer schäumbaren Schmelze,
- c) Extrusion der schäumbaren Schmelze in einen Bereich niedrigeren Drucks unter Aufschäumen zu einem Extrusionsschaum und
- d) Zugabe eines Flammenschutzsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 sowie gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe in mindestens einem der Schritte a) und b).

25 21. Verfahren gemäß Anspruch 16 oder 20, wobei als Zusatzstoff ein oder mehrere IR-Absorber zugesetzt werden.

30 22. Verwendung einer halogenfreien Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 15 und/oder einer halogenfreien Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 18 in expandierter Form als Dämm- und/oder Isoliermaterial.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/073958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C08J9/00	C08K5/00	C08K5/372	C08K5/49	C09K21/12
ADD.					

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08J C08K C09K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AT 508 304 A1 (SUNPOR KUNSTSTOFF GES M B H [AT]) 15 December 2010 (2010-12-15) page 3, line 3 - page 5, last line page 7, line 1 - page 10, line 4; example 4 ----- X AT 508 303 A1 (SUNPOR KUNSTSTOFF GES M B H [AT]) 15 December 2010 (2010-12-15) page 1, lines 1-9 page 3, line 1 - page 7, line 10 page 8, line 7 - page 12, line 2; example 5 ----- X US 3 284 544 A (JACOB EICHHORN) 8 November 1966 (1966-11-08) column 1, line 11 - column 2, line 16; tables 1-2 ----- -/-	1-22 1-22 1-5, 7-10, 12-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 April 2012	09/05/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Martinez Marcos, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/073958
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004 277609 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 7 October 2004 (2004-10-07) the whole document -----	1-22
X,P	WO 2011/000019 A1 (KREMS CHEMIE CHEMICAL SERVICES AG [AT]; ZICH THOMAS [AT]; ARTNER JOHAN) 6 January 2011 (2011-01-06) example 20B; tables 3-6 -----	1-22
X,P	WO 2011/121001 A1 (BASF SE [DE]; HAHN KLAUS [DE]; FUCHS SABINE [DE]; BELLIN INGO [DE]; SP) 6 October 2011 (2011-10-06) page 1, lines 6-15 page 2, lines 6-41 page 4, line 5 - page 17, line 2 page 21, lines 5-17 page 23, line 31 - page 26, line 40; examples -----	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2011/073958

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
AT 508304	A1 15-12-2010	NONE	
AT 508303	A1 15-12-2010	NONE	
US 3284544	A 08-11-1966	NONE	
JP 2004277609	A 07-10-2004	NONE	
WO 2011000019	A1 06-01-2011	EP 2449019 A1 09-05-2012 WO 2011000019 A1 06-01-2011	
WO 2011121001	A1 06-10-2011	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073958

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J9/00	C08K5/00	C08K5/372	C08K5/49	C09K21/12
ADD.				

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08J C08K C09K C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AT 508 304 A1 (SUNPOR KUNSTSTOFF GES M B H [AT]) 15. Dezember 2010 (2010-12-15) Seite 3, Zeile 3 - Seite 5, letzte Zeile Seite 7, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 4; Beispiel 4 -----	1-22
X	AT 508 303 A1 (SUNPOR KUNSTSTOFF GES M B H [AT]) 15. Dezember 2010 (2010-12-15) Seite 1, Zeilen 1-9 Seite 3, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 10 Seite 8, Zeile 7 - Seite 12, Zeile 2; Beispiel 5 -----	1-22
X	US 3 284 544 A (JACOB EICHHORN) 8. November 1966 (1966-11-08)  Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 2, Zeile 16; Tabellen 1-2 ----- -/-	1-5, 7-10, 12-21

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. April 2012	09/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Martinez Marcos, V
--	---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073958

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2004 277609 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 7. Oktober 2004 (2004-10-07) das ganze Dokument -----	1-22
X,P	WO 2011/000019 A1 (KREMS CHEMIE CHEMICAL SERVICES AG [AT]; ZICH THOMAS [AT]; ARTNER JOHAN) 6. Januar 2011 (2011-01-06) Beispiel 20B; Tabellen 3-6 -----	1-22
X,P	WO 2011/121001 A1 (BASF SE [DE]; HAHN KLAUS [DE]; FUCHS SABINE [DE]; BELLIN INGO [DE]; SP) 6. Oktober 2011 (2011-10-06) Seite 1, Zeilen 6-15 Seite 2, Zeilen 6-41 Seite 4, Zeile 5 - Seite 17, Zeile 2 Seite 21, Zeilen 5-17 Seite 23, Zeile 31 - Seite 26, Zeile 40; Beispiele -----	1-22
1		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
AT 508304	A1 15-12-2010	KEINE	
AT 508303	A1 15-12-2010	KEINE	
US 3284544	A 08-11-1966	KEINE	
JP 2004277609	A 07-10-2004	KEINE	
WO 2011000019	A1 06-01-2011	EP 2449019 A1 WO 2011000019 A1	09-05-2012 06-01-2011
WO 2011121001	A1 06-10-2011	KEINE	