

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-518956

(P2013-518956A)

(43) 公表日 平成25年5月23日(2013.5.23)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C08J	9/14	(2006.01)	C08J	9/14	CET	4F074
C08L	25/04	(2006.01)	C08L	25/04		4J002
C08K	5/49	(2006.01)	C08K	5/49		
C08K	3/06	(2006.01)	C08K	3/06		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2012-551617 (P2012-551617)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年2月3日 (2011.2.3)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成24年10月2日 (2012.10.2)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/051550		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02011/095540		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成23年8月11日 (2011.8.11)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	10152842.0		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成22年2月5日 (2010.2.5)	(72) 発明者	ハーン, クラウス
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ、67281、キルヒハイム、イム、ビュゲン、9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲンを有しない、リン含有の難燃性ポリマーフォーム

(57) 【要約】

密度が $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の範囲のポリマーフォームであって、

a) 少なくとも1種のスチレンポリマーを含むポリマー成分、

b) (成分a) を100質量部として) 0.1~5質量部の難燃剤混合物、

を含み、前記難燃剤混合物は、

b1) 少なくとも1種のリン化合物、及び

b2) 硫黄元素

を含み、

前記少なくとも1種のリン化合物は、式(I)、

$$(X^1)_s = PR^1R^2R^3 \quad (I)$$

(但し、式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 COO

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

密度が $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の範囲のポリマーフォームであって、

a) 少なくとも 1 種のスチレンポリマーを含むポリマー成分、

b) (成分 a) を 100 質量部として) 0.1 ~ 5 質量部の難燃剤混合物、

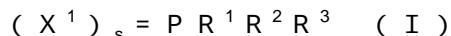
を含み、前記難燃剤混合物は、

b1) 少なくとも 1 種のリン化合物、及び

b2) 硫黄元素

を含み、

前記少なくとも 1 種のリン化合物は、式 (I)、



(但し、式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - [P(=X^2)_uR^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_tR^7R^8$ 基であり；

又は、2 つの基 R^1 、 R^2 、 R^3 が、これらに結合したリン原子と一緒に、環系を形成し；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立して O 又は S であり；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、及び O 又は S であり；

R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_{12}$ - アルキル、 $C_3 - C_8$ - シクロアルキルで、置換基を有していても良く、又は 1 つ以上の $C_1 - C_4$ - アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ - アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ - アルキニル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、又は $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_4$ - アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が O の場合には、1 であり、及び Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が S の場合には、1、2、3、4、5、6、7 又は 8 であり；

m が、0 ~ 100 の整数であり；

s、t 及び u が、相互に独立して、0 又は 1 である）

で表され、及び前記リン化合物のリン含有量が、該リン化合物に対して、5 ~ 80 質量 % である、ポリマーフォーム。

【請求項 2】

式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 C_6

- C_{10} - アリール - C_1 - C_{16} - アルキル、 C_6 - C_{10} - アリール - C_1 - C_{16} - アルコキシであり；

R^2 が、 C_1 - C_{16} - アルキル、 C_1 - C_{10} - ヒドロキシアルキル、 C_2 - C_{16} - アルケニル、 C_1 - C_{16} - アルコキシ、 C_2 - C_{16} - アルケノキシ、 C_3 - C_{10} - シクロアルキル、 C_3 - C_{10} - シクロアルコキシ、 C_6 - C_{10} - アリール、 C_6 - C_{10} - アリール - C_1 - C_{16} - アルキル、 C_6 - C_{10} - アリール - C_1 - C_{16} - アルコキシであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n$ - $[P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m$ - $P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及び相互に独立してO又はSであり

；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立してO又はSであり；

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そして C_1 - C_{12} - アルキル、 C_3 - C_8 - シクロアルキルで、置換基を有していても良く、又は1つ以上の C_1 - C_4 - アルキル基を置換基として有していても良く、又は C_2 - C_{12} - アルケニル、 C_2 - C_{12} - アルキニル、 C_6 - C_{10} - アリール、又は C_6 - C_{10} - アリール - C_1 - C_4 - アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 C_1 - C_{16} - アルキル、 C_2 - C_{16} - アルケニル、 C_1 - C_{16} - アルコキシ、 C_2 - C_{16} - アルケノキシ、 C_3 - C_{10} - シクロアルキル、 C_3 - C_{10} - シクロアルコキシ、 C_6 - C_{10} - アリール、 C_6 - C_{10} - アリールオキシ、 C_6 - C_{10} - アリール - C_1 - C_{16} - アルキル、 C_6 - C_{10} - アリール - C_1 - C_{16} - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 がOの場合には、1であり、及び Y^2 がSの場合には、1又は2であり；

m が、0 ~ 10の整数であり；

s 、 t 及び u が1である、

ことを特徴とする請求項1に記載のポリマーフォーム。

【請求項3】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 C_1 - C_8 - アルキル、 C_1 - C_8 - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシであり；

R^2 が、 C_1 - C_8 - アルキル、 C_1 - C_8 - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ベンジルオキシであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n$ - $P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及びO又はSであり；

Y^1 が、O又はSであり；

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そして C_1 - C_8 - アルキル、シクロヘキシル、フェニル、又はベンジルであり；

R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして C_1 - C_8 - アルキル、 C_1 - C_8 - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、又はベンジルオキシであり；

n は、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び Y^1 がSの場合には、1又は2であり、及び

s 及び t が1である、

ことを特徴とする請求項1又は2に記載のポリマーフォーム。

【請求項4】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、フェニル、フェノキシであり；

R^2 がフェニルであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

10

20

30

40

50

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；
 X^1 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及びO又はSであり；
 Y^1 が、O又はSであり；
 R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そしてシクロヘキシル、フェニル、又はベンジルであり；
 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そしてフェニル、フェノキシであり；
 n は、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び Y^1 がSの場合には、1又は2であり、及び；
 s 及び t が1である、
 ことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のポリマーフォーム。

10

【請求項5】

化合物(I)が、以下の群(Ia) - (Iy)、

$S = PR^1 R^2 - H$ (Ia)

$S = PR^1 R^2 - SH$ (Ib)

$S = PR^1 R^2 - OH$ (Ic)

$S = PR^1 R^2 - S - \text{フェニル}$ (Id)

$S = PR^1 R^2 - O - \text{フェニル}$ (Ie)

$S = PR^1 R^2 - S - \text{ベンジル}$ (If)

$S = PR^1 R^2 - O - \text{ベンジル}$ (Ig)

$S = PR^1 R^2 - P(=S) R^7 R^8$ (Ih)

$S = PR^1 R^2 - S - P(=S) R^7 R^8$ (Ii)

$S = PR^1 R^2 - S - S - P(=S) R^7 R^8$ (Ij)

$S = PR^1 R^2 - O - P(=S) R^7 R^8$ (Ik)

$O = PR^1 R^2 - H$ (Il)

$O = PR^1 R^2 - SH$ (Im)

$O = PR^1 R^2 - OH$ (In)

$O = PR^1 R^2 - S - \text{フェニル}$ (Io)

$O = PR^1 R^2 - O - \text{フェニル}$ (Ip)

$O = PR^1 R^2 - S - \text{ベンジル}$ (Iq)

$O = PR^1 R^2 - P(=S) R^7 R^8$ (Ir)

$O = PR^1 R^2 - S - P(=S) R^7 R^8$ (Is)

$O = PR^1 R^2 - S - S - P(=S) R^7 R^8$ (It)

$O = PR^1 R^2 - O - P(=S) R^7 R^8$ (Iu)

$O = PR^1 R^2 - P(=O) R^7 R^8$ (Iv)

$O = PR^1 R^2 - S - P(=O) R^7 R^8$ (Iw)

$O = PR^1 R^2 - S - S - P(=O) R^7 R^8$ (Ix)

$O = PR^1 R^2 - O - P(=O) R^7 R^8$ (Iy)

(但し、記号の定義が、式(I)に記載したものである)

から選ばれることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のポリマーフォーム。

20

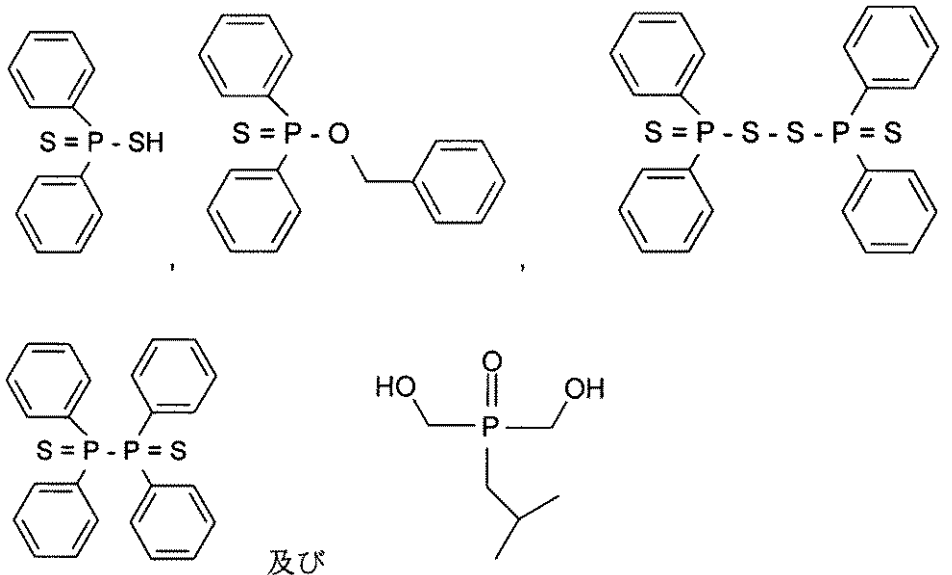
30

【請求項6】

式(I)の化合物が、

40

【化 1】



10

から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

20

【請求項 7】

式 (I) の化合物を 1 種含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 8】

式 (I) の化合物を 2 種以上含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 9】

成分 b 1) : b 2) の割合が、1 : 0.1 ~ 10 であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 10】

成分 a) を 100 質量部として、成分 b) を 2.5 ~ 4.0 質量部含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

30

【請求項 11】

成分 a) が、1 種以上の更なる難燃剤及び / 又は 1 種以上の更なる共力剤との混合物中に使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 12】

発泡性のペレット化したスチレンポリマー材料の発泡を介して得ることができる請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 13】

以下の工程、

40

a) 有機発泡剤及び請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物を、静的又は動的ミキサーを使用して、少なくとも 150 の温度で、スチレンポリマー融解物に混合導入する工程、

b) 発泡剤 - 含有スチレンポリマー融解物を少なくとも 120 の温度に冷却する工程、

c) ダイからの出口での直径が最も大きくて 1.5 mm である孔を有するダイプレートを通して排出する工程、

d) 発泡剤を含む融解物を、ダイプレートの直後に、水面下で、1 ~ 20 パールの範囲の圧力でペレット化する工程、

e) 得られた顆粒を発泡させて、密度が 5 ~ 120 kg / m³ の EPS フォームにする

50

工程、

を含む、請求項 1 2 に記載の発泡したスチレンポリマーフォーム（EPS）を製造するための方法。

【請求項 1 4】

- a) 懸濁物中の 1 種以上のスチレンモノマーを重合する工程、
 - b) 請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物及び任意に、更なる添加剤及び / 又は助剤を、重合の前、間、及び / 又は後に加える工程、
 - c) 有機発泡剤を重合の前、間、及び / 又は後に加える工程、及び
 - d) 請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物を含む、発泡性のスチレンポリマー粒子を分離する工程、
 - e) 得られた顆粒を、密度が $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の EPS に発泡する工程、
- を含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の発泡したスチレンポリマーフォームを製造するための方法。

10

【請求項 1 5】

押出しされたスチレンポリマーフォーム（XPS）の状態の、請求項 1 ~ 1 1 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 1 6】

- (a) 少なくとも 1 種のスチレンポリマーを含むポリマー成分 P を加熱してポリマー融解物を形成する工程、
 - (b) 発泡剤成分 T をポリマー融解物中に導入し、発泡性融解物を形成する工程、
 - (c) 発泡性融解物を、圧力が比較的低い領域に、発泡させながら押出し、密度が $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の押し出されたフォームを得る工程、及び
 - (d) 請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物及び適切であれば、更なる助剤、及び添加剤を、工程 a) 及び / 又は b) の少なくとも 1 工程に加える工程、
- を含むことを特徴とする請求項 1 5 に記載のスチレンポリマー（XPS）の押し出されたフォームを製造するための方法。

20

【請求項 1 7】

絶縁材として請求項 1 ~ 1 2 又は 1 5 の何れか 1 項に記載のポリマーフォームを使用する方法。

【請求項 1 8】

((a) を 100 質量部として) 0.1 ~ 5.0 質量部の難燃剤 (b) がポリマー成分 (a) に加えられることを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 又は 1 5 の何れか 1 項に記載のポリマーフォームを製造するための方法。

30

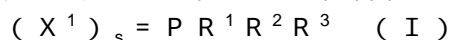
【請求項 1 9】

発泡性のペレット化したポリスチレン材料であって、

- a) 少なくとも 1 種のスチレンポリマーを含むポリマー成分、
 - b) (成分 a) を 100 質量部として) 0.1 ~ 5 質量部の難燃剤混合物、
- を含み、前記難燃剤混合物は、
- b1) 少なくとも 1 種のリン化合物、及び
 - b2) 硫黄元素

40

を含み、
前記少なくとも 1 種のリン化合物は、式 (I)、



(但し、式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニ

50

ル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^3 が、 H 、 SH 、 SR^4 、 OH 、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

又は、2つの基 R^1 、 R^2 、 R^3 が、これらに結合したリン原子と一緒に、環系を形成し；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立して O 又は S であり；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、及び O 又は S であり；

10

R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_{12}$ - アルキル、 $C_3 - C_8$ - シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は1つ以上の $C_1 - C_4$ - アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ - アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ - アルキニル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、又は $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_4$ - アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

20

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が O の場合には、1であり、及び Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が S の場合には、1、2、3、4、5、6、7又は8であり；

m が、0又は1～100の整数であり；

s 、 t 及び u が、相互に独立して、0又は1である）

で表され、及び前記リン化合物のリン含有量が、前記リン化合物に対して、5～80質量％である、発泡性のペレット化したポリスチレン材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、スチレンポリマーに基づく、ハロゲンを含しない難燃性のポリマーフォームに関し、ハロゲンを含しない難燃性のポリマーフォームを製造するための方法に関し、及びこれらを建設業に使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

難燃剤をフォームに与えることは、広い用途、例えば、建物の絶縁のための、発泡性ポリスチレン(EPS)でできた成形ポリスチレンフォーム、及び押出しポリスチレンフォームシート(XPS)において重要である。

【0003】

現在プラスチックに使用される難燃剤は主に、適切であれば、適切な共力剤、例えば有機過酸化物、又は窒素含有の化合物と結びついたポリハロゲン化炭化水素である。これらの従来の難燃剤の典型的な代表例は、例えば、ポリスチレン中に使用されるヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)である。プラスチック工業は、ハロゲン化された難燃剤の代替を見出すのに多大の努力を払っている。この理由は、生物濃縮のためであり、及びポリハロゲン化された炭化水素の一部は持続性の物質であるからである。

40

【0004】

難燃剤は、理想的には、プラスチックにおいて、低い積載レベルで高いレベルの難燃作用を示すのみならず、処理(加工)の目的で、熱と加水分解に対して、適切な抵抗性をも示すべきである。これらは、生物濃縮と持続性(persistence)が存在しないことを示すべきである。

50

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 (D E 1 6 9 4 9 4 5) には、フォームを製造するための方法が記載されており、同文献では、フォームは、硫黄を (単独で、又は臭素化リン化合物と組み合わせて) 難燃剤として組み込んでいる。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 (E P 0 8 0 6 4 5 1) には、有機リン化合物及び硫黄元素の組合せを含む難燃剤スチレンポリマー組成物が記載されている。十分な難燃性を達成するために、ここで要求される積載量は、大部分は、リン化合物と硫黄が、(ポリマー 1 0 0 質量部に対して) 少なくとも 1 0 質量部である。

【 0 0 0 7 】

特許文献 3 (W O 9 9 / 1 0 4 2 9) には、同様に、難燃剤スチレンポリマー組成物が記載されており、該難燃剤スチレンポリマーは、有機リン化合物、及び硫黄元素の組合せを含んでいる。十分な難燃性を得るために、ここで必要とされる合計量は、ポリマー 1 0 0 質量部に対して、少なくとも 1 0 質量部のリン化合物と硫黄である。

【 0 0 0 8 】

従来技術に記載されている難燃剤ポリマー組成物は、十分な難燃性を示している。しかしながら、熱可塑性ポリマー、例えばポリスチレンのために、従来技術で使用されている、非常に多い難燃剤の量は、ポリマーフォームの発泡工程、及びフォームの熱特性を乱し (崩壊させる) 得るものである。

【 0 0 0 9 】

発泡性ポリスチレンが懸濁重合によって製造される場合、大量の難燃剤が更に、懸濁物の安定性を低下させ得る。更に、熱可塑性ポリマーに使用される難燃剤の作用は、異なる火炎挙動 (fire behavior) と異なる火炎試験 (fire test) のために、しばしば、ポリマーフォーム内において予測することができない。

【 0 0 1 0 】

従って、このタイプのポリマー組成物の発泡性を改良するための主たる領域が存在する。更に、ハロゲンを有しない、難燃性ポリマー組成物及びポリマーフォームの難燃性及び機械的特性について改良する必要性がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 D E 1 6 9 4 9 4 5

【 特許文献 2 】 E P 0 8 0 6 4 5 1

【 特許文献 3 】 W O 9 9 / 1 0 4 2 9

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

従って、本発明の目的は、融解 (溶融) した時に、容易に発泡する、ハロゲンを有しない難燃性ポリマー組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、難燃性が改良され、及び機械的特性が改良された、ハロゲンを有しない難燃性ポリマーフォームを提供することにある。本発明の他の目的は、難燃剤の含有量が最小限の、難燃性ポリマーフォームを提供することにある。

【 0 0 1 3 】

1 種以上のリン化合物と硫黄元素の混合物でできた相乗的な混合物を極めて少量使用することによって、低密度のスチレンポリマーに基づく所定のフォームに、難燃性を与えることができることがわかった。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

従って、本発明は、密度が $5 \sim 120 \text{ kg} / \text{m}^3$ の範囲のポリマーフォームであって、

a) 少なくとも 1 種のスチレンポリマーを含むポリマー成分、

b) (成分 a) を 100 質量部として) 0.1 ~ 5 質量部の難燃剤混合物、
を含み、前記難燃剤混合物は、

b1) 少なくとも 1 種のリン化合物、及び

b2) 硫黄元素

を含み、

前記少なくとも 1 種のリン化合物は、式 (I)、

$$(X^1)_s = P R^1 R^2 R^3 \quad (I)$$

(但し、式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニ
ル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、
 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -アリールオキシ、 C_6
- C_{10} -アリール - $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール - $C_1 - C_{16}$ -アルコキ
シ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニ
ル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、
 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -アリール - $C_1 - C_{16}$
- アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール - $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 COO
 R^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

又は、2 つの基 R^1 、 R^2 、 R^3 が、これらに結合したリン原子と一緒に、環系を形成し
；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立して O 又は S であり；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、及び O 又は S であり；

R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} が、同一であるか、又は異なり、そして C_1
- C_{12} -アルキル、 $C_3 - C_8$ -シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は
1 つ以上の $C_1 - C_4$ -アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ -ア
ルケニル、 $C_2 - C_{12}$ -アルキニル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、又は $C_6 - C_{10}$ -アリール -
 $C_1 - C_4$ -アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ -
アルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ
、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、
 $C_6 - C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール - $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -
アリール - $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であ
り；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が O の場合には、0 又は 1 であり、及び Y^1 及び、それ
ぞれ、 Y^2 が S の場合には、1、2、3、4、5、6、7 又は 8 であり；

m が、0 ~ 100 の整数であり；

s、t 及び u が、相互に独立して、0 又は 1 である)

で表され、及び上記リン化合物のリン含有量が、上記リン化合物に対して、5 ~ 80 質
量 % である、ポリマーフォームを提供する。

【0015】

本発明は更に、ハロゲンを有しない、難燃性ポリマーを製造するための方法を提供し、
該方法では、(ポリマー成分を 100 質量部として) 0.1 ~ 5 質量部の難燃剤混合物 b
) が、それぞれのポリマー組成物に加えられる。本発明は更に、本発明のポリマーフォー
ムを絶縁材として、特に建設業に使用方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義されることが好ましい：

R^1 が、好ましくは、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C$

10

20

30

40

50

C_{16} - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシである。

R^2 が、好ましくは、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシである。

R^3 が、好ましくはH、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基である。

10

X^1 、 X^2 及び X^3 が、好ましくは同一であるか、又は異なり、及び相互に独立してO又はSである。

Y^1 及び Y^2 が、好ましくは同一であるか、又は異なり、相互に独立してO又はSである。

R^4 及び R^5 が、好ましくは同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_{12}$ - アルキル、 $C_3 - C_8$ - シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は1つ以上の $C_1 - C_4$ - アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ - アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ - アルキニル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、又は $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_4$ - アルキルである。

R^6 、 R^7 及び R^8 が、好ましくは同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ である。

20

【0017】

n は、好ましくは、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 がOの場合には、1であり、及び Y^2 がSの場合には、1又は2である。

m が、好ましくは、0 ~ 10の整数である。

s 、 t 及び u が、好ましくは、1である。

30

【0018】

式(I)中の記号とインデックスの定義の全てが、好ましい定義である式(I)の化合物が好ましい。

【0019】

2個の部分 R^1 、 R^2 、 R^3 が一緒に環系を形成しない、式(I)の化合物が好ましい。

【0020】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される式(I)の化合物も好ましい：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

40

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及び相互に独立してO又はSであり

50

；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立して O 又は S であり；

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そして $C_3 - C_{12}$ - アルキル、 $C_3 - C_8$ - シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は 1 つ以上の $C_1 - C_4$ - アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ - アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ - アルキニル、又は $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_4$ - アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が O の場合には、1 であり、及び Y^2 が S の場合には、1 又は 2 であり；

m が、0 又は 1 であり；及び

s 、 t 及び u が 1 である。

【0021】

式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される式 (I) の化合物も好ましい；

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

$-(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及び相互に独立して O 又は S であり；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、O 又は S であり；

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そして $C_3 - C_8$ - シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は 1 つ以上の $C_1 - C_4$ - アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ - アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ - アルキニルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が O の場合には、1 であり、及び Y^2 が S の場合には、1 又は 2 であり；

m が、0 又は 1 であり；及び

s 、 t 及び u が 1 である。

【0022】

式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される式 (I) の化合物も好ましい；

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - ア

ルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

R^3 が、 $-(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及び相互に独立してO又はSであり；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、O又はSであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 がOの場合には、1であり、及び Y^2 がSの場合には、1又は2であり；

m が、0又は1であり；及び

s 、 t 及び u が1である。

【0023】

他の好ましい実施の形態では、本発明の相乗的な難燃剤の組合せb)は、トリメチルホスフェートを含まず、及び/又はテトラメチルホスフィンジスルフィドを含まない。

【0024】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義されることが特に好ましい：

R^1 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシである。

R^2 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ベンジルオキシである。

R^3 が、特に好ましくは、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

$-(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基である。

X^1 及び X^3 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、O又はSである。

Y^1 が、特に好ましくは、O又はSである。

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_8$ - アルキル、シクロヘキシル、フェニル、又はベンジルである。

R^7 及び R^8 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、 $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル又はベンジルオキシである。

n は、特に好ましくは、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び特に好ましくは、 Y^1 がSの場合には、1又は2である。

s 及び t は、特に好ましくは1である。

【0025】

記号とインデックスが、特に好ましい定義である式(I)の化合物が特に好ましい。

【0026】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される式(I)の化合物が更に特に好ましい：

R^1 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシであり；

R^2 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ベンジルオキシであり；

10

20

30

40

50

R^3 が、特に好ましくは、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、O又はSであり；

Y^1 が、特に好ましくは、O又はSであり；

R^4 及び R^5 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、そして $C_3 - C_8$ -アルキル、シクロヘキシル、又はベンジルであり；

R^7 及び R^8 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、 $C_1 - C_8$ -アルキル、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル又はベンジロキシであり；

nは、特に好ましくは、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び特に好ましくは、 Y^1 がSの場合には、1又は2であり、及び

s及びtは、特に好ましくは1である。

10

【0027】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される式(I)の化合物が更に特に好ましい：

R^1 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ -アルキル、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジロキシであり；

R^2 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ -アルキル、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ベンジロキシであり；

R^3 が、特に好ましくは、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、O又はSであり；

Y^1 が、特に好ましくは、O又はSであり；

R^4 及び R^5 が、特に好ましくは、シクロヘキシルであり；

R^7 及び R^8 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、 $C_1 - C_8$ -アルキル、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル又はベンジロキシであり；

nは、特に好ましくは、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び特に好ましくは、 Y^1 がSの場合には、1又は2であり、及び

s及びtは、特に好ましくは1である。

20

30

【0028】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される式(I)の化合物が更に特に好ましい：

R^1 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ -アルキル、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジロキシであり；

R^2 が、特に好ましくは、 $C_1 - C_8$ -アルキル、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ベンジロキシであり；

R^3 が、特に好ましくは、

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、O又はSであり；

Y^1 が、特に好ましくは、O又はSであり；

R^7 及び R^8 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、 $C_1 - C_8$ -アルキル、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル又はベンジロキシであり；

nは、特に好ましくは、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び特に好ましくは、 Y^1 がSの場合には、1又は2であり、及び

s及びtは、特に好ましくは1である。

40

【0029】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義されることが特に好ましい：

R^1 が、特に好ましくは、フェニル、フェノキシである。

50

R^2 が、特に好ましくは、フェニルである。

R^3 が、特に好ましくは、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基である。

X^1 及び X^3 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、O又はSである。

Y^1 が、特に好ましくは、O又はSである。

R^4 及び R^5 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、シクロヘキシル、フェニル又はベンジルである。

R^7 及び R^8 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、フェニル、フェノキシである；

nは、特に好ましくは、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び特に好ましくは、 Y^1 がSの場合には、1又は2である。 10

s及びtは、特に好ましくは1である。

【0030】

記号とインデックスの定義が特に好ましい定義である、式(I)の化合物が特に好ましい。

【0031】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される、式(I)の化合物が、更に特に好ましい：

R^1 が、特に好ましくは、フェニル、フェノキシであり；

R^2 が、特に好ましくは、フェニルであり； 20

R^3 が、特に好ましくは、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、O又はSであり；

Y^1 が、特に好ましくは、O又はSであり；

R^4 及び R^5 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、ベンジルであり；

R^7 及び R^8 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、フェニル、フェノキシであり；

nは、特に好ましくは、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び特に好ましくは、 Y^1 がSの場合には、1又は2であり、及び

s及びtは、特に好ましくは1である。 30

【0032】

式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される式(I)の化合物が更に特に好ましい：

R^1 及び R^2 が、特に好ましくは、フェニル、フェノキシであり；

R^3 が、特に好ましくは、

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、O又はSであり；

Y^1 が、特に好ましくは、O又はSであり；

R^7 及び R^8 が、特に好ましくは、同一であるか、又は異なり、フェニル、フェノキシであり； 40

nは、特に好ましくは、 Y^1 がOの場合には、1であり、及び特に好ましくは、 Y^1 がSの場合には、1又は2であり、及び

s及びtは、特に好ましくは1である。

【0033】

式(I)の化合物の以下の群も更に好ましい：

$S = PR^1R^2 - H$ (I a)

$S = PR^1R^2 - SH$ (I b)

$S = PR^1R^2 - OH$ (I c)

$S = PR^1R^2 - S - \text{フェニル}$ (I d)

$S = PR^1R^2 - O - \text{フェニル}$ (I e) 50

$S = PR^1R^2 - S - \text{ベンジル}$	(I f)
$S = PR^1R^2 - O - \text{ベンジル}$	(I g)
$S = PR^1R^2 - P (= S) R^7R^8$	(I h)
$S = PR^1R^2 - S - P (= S) R^7R^8$	(I i)
$S = PR^1R^2 - S - S - P (= S) R^7R^8$	(I j)
$S = PR^1R^2 - O - P (= S) R^7R^8$	(I k)
$O = PR^1R^2 - H$	(I l)
$O = PR^1R^2 - SH$	(I m)
$O = PR^1R^2 - OH$	(I n)
$O = PR^1R^2 - S - \text{フェニル}$	(I o)
$O = PR^1R^2 - O - \text{フェニル}$	(I p)
$O = PR^1R^2 - S - \text{ベンジル}$	(I q)
$O = PR^1R^2 - P (= S) R^7R^8$	(I r)
$O = PR^1R^2 - S - P (= S) R^7R^8$	(I s)
$O = PR^1R^2 - S - S - P (= S) R^7R^8$	(I t)
$O = PR^1R^2 - O - P (= S) R^7R^8$	(I u)
$O = PR^1R^2 - P (= O) R^7R^8$	(I v)
$O = PR^1R^2 - S - P (= O) R^7R^8$	(I w)
$O = PR^1R^2 - S - S - P (= O) R^7R^8$	(I x)
$O = PR^1R^2 - O - P (= O) R^7R^8$	(I y)

10

20

(但し、記号の定義が、式 (I) で記載したものである)。

【 0 0 3 4 】

R^1 及び R^2 が同一である式 (I) の化合物も好ましい。

R^7 及び R^8 が異なる式 (I) の化合物も好ましい。

R^1 、 R^2 、 R^7 及び R^8 が同一である式 (I) の化合物が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

特に好ましい式 (I) の化合物は、実施例に記載された化合物 F S M 1 ~ F S M 6 である。

【 0 0 3 6 】

式 (I) の 1 化合物を難燃剤として使用することが好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

更に、難燃剤として、2 種以上、特に好ましくは 2 ~ 4 種、特に 2 種の、式 (I) の化合物が難燃剤として好ましい。

【 0 0 3 8 】

式 (I) の化合物の一部は市販されており、例えば A B C R G m b H & C o K G , K a r l s r u h e , G e r m a n y からの F S M 1、L a n x e s s からの D i s f l a m o l l T e m p e r a t u r の状態の F S M 4、S a n k o からの H C A の状態の F S M 6、及び C y t e c h からの C y a g a r d R F - 1 2 4 1 の状態の F S M 7 が例示される。

40

【 0 0 3 9 】

難燃剤 F M S 2 , 3 及び 4 は、例えば、以下の参照に従って製造することができる：

F S M 2 : J . I . G . C a d o g a n ; J . B . H u s b a n d ; H . M c N a b ; J . C h e m . S o c . P e r k i n T r a n s . I . ; 1 9 8 3 ; 1 4 8 9 t o 1 4 9 5。

【 0 0 4 0 】

F S M 3 : M . G . Z i m i n , N . G . Z a b i r o v ; V . S m i r n o v ; Z h o u r n a l O b s c h e i K h i m i i ; 1 9 8 0 ; 5 0 ; 1 ; 2 4 t o 3 0。

【 0 0 4 1 】

F S M 4 : W . K u c h e n , H . B u c h w a l d , C h e m . B e r . 1 9 5 8 , 9 1 , 2 8 7 1 t o 2 8 7 7。

50

【0042】

他の好ましいリン化合物（成分b1）として）は、ビス（ヒドロキシ・メチル）イソブチルフォスフィンオキシド（FSM6）である。

【0043】

成分b1）（リン化合物）の成分b2）（硫黄）に対する割合は通常、1：0.1～1：10、好ましくは、1：0.2～1：7、特に好ましくは1：0.3～1：5、及び特に1：0.3～1：3である。

【0044】

本発明の目的のために、成分b）及び成分b1）及びb2）のための質量部データは常に、100質量部のポリマー（成分a））に基づくものである。

10

【0045】

ポリマーフォームは、100質量部の成分a）に対して、通常0.1～5.0質量部、好ましくは0.5～4.5質量部、特に好ましくは1.0～4.0質量部、特に2.5～4.0質量部の量の、相乗的な難燃剤混合物を含む。

【0046】

ポリマー組成物は、成分b2）として、通常、0.1～5質量部、好ましくは0.2～3質量部、特に好ましくは0.3～2.5質量部の硫黄元素を含む。ポリマーフォーム中の硫黄元素の分布は、好ましくは、実質的に均一であり、そしてこのことは例えば、押し出し工程の間に混合することによって、又は静的又は動的ミキサー（例えばニーダー）によって達成することができる。

20

【0047】

硫黄元素が使用されるフォームは、（工程の条件下に、硫黄元素に分解される）出発化合物のものであることもできる。

【0048】

他の可能性は、硫黄元素を封入した状態で使用することである。封入材料の例は、メラミン樹脂（US-A4440880から類推）、及びウレアホルムアルデヒド樹脂（US-A4698215から類推）である。更なる材料及び参照はWO99/10429に見出される。

【0049】

本発明のポリマーフォームは、適切であれば、更なる適切な難燃共力剤を含むことができ、この例は、熱的な遊離基生成元の過酸化ジクミル、ジ-tert-ブチルペルオキシド、又はビスクミル（2,3-ジフェニル-2,3-ジメチルブタン）である。この場合、フォームは（1種以上の）リン化合物b1）に加え、（成分a）を100質量部として）通常、0.05～5質量部の難燃剤共力剤を含む。

30

【0050】

ポリマー組成物は、更なる難燃剤、例えばメラミン、メラミンシアヌレート、金属酸化物、金属水酸化物、フォスフェイト、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩、膨張性黒鉛、又は共力剤、例えば Sb_2O_3 、Sn化合物、又はニトロキシル基を含む又は解放する化合物を含むこともできる。適切な更なる、ハロゲンを有しない難燃剤は、例えば、Exolit OP930、Exolit OP1312、HCA-HQ、M-Ester、Cyagard RF-1243、Fyrol PMP、Phoslite IP-A（アルミニウム次亜リン酸塩）、Melapur MC、APP（アンモニウムポリリン酸塩）、及びBudite 833として市販されている。

40

【0051】

ハロゲンを完全に有しないことが必要とされない場合、本発明の化合物（I）を使用し、及び比較的少量のハロゲンを含む、特に臭素化された難燃剤、例えばヘキサブROMシクロドデカン（HBCD）、又は臭素化されたスチレンホモ-又はコポリマー/オリゴマー（例えば、WO-A2007/058736に記載されたスチレン-ブタジエンコポリマー）を加える（ここで、量は、成分a）を100質量部として、0.05～1質量部、特に0.1～0.5質量部である）ことによって、ハロゲン含有量が少ないポリマー組成物

50

を製造することができる。

【0052】

好ましい一実施の形態では、本発明の難燃剤混合物は、ハロゲンを有しない（ハロゲンフリーである）。ポリマー、難燃剤混合物、及び更なる添加剤からできる組成物が、ハロゲンを有しないことが特に好ましい。

【0053】

本発明のポリマーフォームの密度は、通常 $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $8 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、特に好ましくは $10 \sim 35 \text{ kg/m}^3$ の範囲である。

【0054】

ポリマー成分 a) は、少なくとも 1 種のスチレンポリマーを含む。

10

【0055】

本発明において、スチレンポリマーは、スチレン、アルファ - メチルスチレン、又はスチレンとアルファ - メチルスチレンに基づくポリマーを含み；このことは、類推的に、SAN、AMSAN、ABS、ASA、MBS 及び MABS 中のスチレン内容物に適用される（以下を参照）。本発明のスチレンポリマーは、スチレン及び / 又はアルファ - メチルスチレンモノマーの少なくとも 50 質量部に基づくものである。

【0056】

使用することが好ましいスチレンポリマーは、ガラスクリアーポリスチレン（GPPS）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アニオン性重合ポリスチレン、又は耐衝撃性ポリスチレン（AIPS）、スチレン - アルファ - メチルスチレンコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレンポリマー（ABS）、スチレン - アクリロニトリルコポリマー（SAN）、アクリロニトリル - アルファ - メチルスチレンコポリマー（AMSAN）、アクリロニトリル - スチレン - アクリレート（ASA）、メチルアクリレート - ブタジエン - スチレン（MBS）、又はメチルメタクリレート - アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン（MABS）ポリマー、又はこれらの混合物、又はポリフェニレンエーテル（PPE）の混合物を含む。

20

【0057】

機械的特性、又は温度変化に対する抵抗性を改良するために、上述したスチレンポリマーを熱可塑性ポリマー、例えばポリアミド（PA）、ポリオレフィン、例えばポリプロピレン（PP）又はポリエチレン（PE）、ポリアクリレート、例えばポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカルボネート（PC）、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、又はポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルケトン、又はポリエーテルスルフィド（PES）、又はこれらの混合物と混合することができ、その混合量は、ポリマー融解物を 100 質量部として、通常、合計割合で最大で 30 質量部、好ましくは 1 ~ 10 質量部の範囲であり、そして適切であれば和合剤を使用することができる。疎水的に変性された、又は官能化されたポリマー又はオリゴマー、又はゴム、例えばポリアクリレート、又はポリジエン、例えばスチレン - ブタジエンブロックコポリマー、又は生物分解性の脂肪族、又は脂肪族 / 芳香族コポリエステルとの、上述した量の範囲での混合物を製造することもできる。

30

【0058】

適切な和合剤の例は、無水マレイン酸 - 変性スチレンコポリマー、エポキシ基を含むポリマー、又は有機シランである。

40

【0059】

ポリスチレンを含む、好ましくはポリスチレンから成るフォームが特に好ましく、特に押し出されたポリスチレンフォーム（XPS）及び発泡性ポリスチレン（EPS）から得られるフォームが好ましい。

【0060】

発泡性スチレンポリマー（EPS）のモル質量 M_w (molar mass M_w) は、DIN 5567 2 - 1 に従いゲル浸透クロマトグラフィーを使用し、及び標準ポリスチレンに対しての屈折測定 (refractometric detection) (RI) を使用して測定して、好ましくは 1200

50

00 ~ 400000 g/mol の範囲、特に好ましくは 180000 ~ 300000 g/mol の範囲である。せん断及び / 又は熱への露出の間、モル質量が低下するので、発泡性ポリスチレンのモル質量は通常、使用するポリスチレンのモル質量よりも約 10000 g/mol 低い。

【0061】

本発明は、難燃剤混合物（成分 b））がポリマー成分 a）に加えられ、そして混合物が発泡されてポリマーフォームを形成する、本発明のポリマーフォームを製造する方法をも提供する。

【0062】

ここで本発明の目的のために、「ポリマーに加えられる」（添加）という表現は、従来技術で公知の全ての方法を含む。

【0063】

従って添加は、相乗的な難燃剤混合物（成分 b））を

i）仕上られたポリマーに、又は

ii）ポリマーの製造の間に

添加することによって行うことができる。

【0064】

ii）に記載された、製造に使用される方法の例では、重合工程は、成分 b）の存在下での、すなわち、重合工程の前、間、又は後にモノマーへ添加しての、バルク重合、溶液重合、又はエマルジョン重合、又は分散重合を使用する。懸濁重合法が好ましい。

【0065】

懸濁重合法では、スチレンが使用する唯一のモノマーであることが好ましい。しかしながら、スチレンの 20 質量 % 以下を他の不飽和モノマー、例えばアルキルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、1,1-ジフェニルエーテル、又はアルファ-メチルスチレンによって置き換えることができる。好ましいポリマーが得られるモノマーも好ましい。

【0066】

本発明のポリマー組成物が、仕上られたポリマー i）に加えることによって製造されることが好ましい。

【0067】

このために、好ましい一実施の形態では、ポリマー融解物が製造され、そして成分 b）が、融解物の製造の前、間、又は後に混合することによって導入される。

【0068】

ポリマー融解物は、上述した熱可塑性ポリマーのポリマー再生物、特にスチレンポリマーと、発泡性スチレンポリマー（EPS）の混合物を、その特性を実質的に損なわない量（該量は、ポリマー成分 a）の 100 質量部に対して、通常、最も多くて 50 質量部、特に 1 ~ 20 質量部である）で、受け入れることも可能である。

【0069】

ポリマー融解物に加えることができる他の材料は、添加剤、核形成剤、充填剤、可塑剤、溶解性及び不溶性無機及び / 又は有機染料、及び顔料、例えば IR 吸収剤、例えばカーボンブラック、グラファイト、又はアルミニウム粉（これらは、一緒に、又は例えばミキサー又は空間的に分けて、補助的な押出機を使用してのものである）である。染料及び顔料の加えられる量は、成分 a）を 100 質量部として、通常 0.01 ~ 30 質量部、好ましくは 1 ~ 5 質量部である。スチレンポリマー内に、均一な及び微粒分散物 (microdisperse distribution) を得るために、（特に極性顔料の場合に）分散剤、例えば有機シラン、ポリマー含有エポキシ基、又は無水マレイン酸-グラフトスチレンポリマーを使用することが有利であり得る。好ましい可塑剤は、鉱物油及びフタレートであり、及びこれらの使用可能な量は、100 質量部の成分 a）に対して、0.05 ~ 10 質量部である。類推的に、これらの化合物は、本発明に従う EPS への懸濁重合の前、間、及び / 又は後に加えることもできる。

10

20

30

40

50

【0070】

ハロゲンを有しない、難燃性のポリマーフォームの密度は、好ましくは $8 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ の範囲、特に好ましくは $10 \sim 35 \text{ kg/m}^3$ の範囲であり、及び独立気泡(closed cell)の割合は、好ましくは 80% を超え、特に好ましくは $90 \sim 100\%$ である。

【0071】

発泡性スチレンポリマーでできた、本発明に従うフォーム(EPSフォーム)、及び押出されたスチレンポリマーフォーム(XPS)は、発泡剤及び本発明に従う難燃剤をポリマー融解物中に混合し、圧力下に押出しと造粒を行い、発泡性ペレット(EPS)を得、そして次にペレットを発泡させてEPSフォームを得ることにより、又は対応する形状を有するダイを使用して、ポリマー融解物の押出しと発泡を行い、フォームシート(XPS)又はフォームストランドを得ることによって、加工することができる。

10

【0072】

一実施の形態では、フォームはEPSフォームである。

【0073】

他の好ましい実施の形態では、フォームは、押し出されたスチレンポリマーフォーム(XPS)である。

【0074】

発泡剤を含むポリマー融解物は、ポリマー融解物を 100 質量部として、合計割合が $2 \sim 10$ 質量部、好ましくは $3 \sim 7$ 質量部の 1 種以上の発泡剤を均一に分配した状態で含む。適切な発泡剤は、EPSに通常使用される物理的発泡剤、例えば $2 \sim 7$ 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、又はハロゲン化炭化水素である。イソブタン、 n -ブタン、イソペンタン、又は n -ペンタンを使用することが好ましい。XPSのために、 CO_2 又はこれらと、アルコール及び/又は $\text{C}_2 - \text{C}_4$ カルボニル化合物、特にケトンとの混合物を使用することが好ましい。

20

【0075】

発泡性を改良するために、ポリマーマトリックスに、微細に分散された内部水滴を導入することが可能である。このことは、例えば、水を融解した状態のポリマーマトリックスに加えることによって行うことができる。水の添加は、発泡剤の供給個所の上流の個所、同一の個所、又は下流の個所で行うことができる。水の均一な分配は、動的又は静的ミキサーを使用して達成することができる。水の十分な量は、成分 a) を 100 質量部として、通常 $0 \sim 2$ 質量部、好ましくは $0.05 \sim 1.5$ 質量部である。

30

【0076】

少なくとも 90% の内部水を、直径が $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ の内部水滴の状態の有する発泡性スチレンポリマー(EPS)の発泡は、適切な気泡数と均一なフォーム構造を有するフォームを与える。

【0077】

加えられる発泡剤と水の量は、発泡前のかさ密度/発泡後のかさ密度として定義される、発泡性スチレンポリマー(EPS)の発泡性能が、最大で 125 、好ましくは $15 \sim 100$ になるように選ばれる。

【0078】

本発明の発泡性スチレンポリマーペレット(EPS)のかさ密度は、通常、最大で 70 g/l 、好ましくは $590 \sim 660 \text{ g/l}$ の範囲である。充填剤が使用される場合、充填剤の性質と量の関数として、 $590 \sim 1200 \text{ g/l}$ の範囲のかさ密度を得ることができる。

40

【0079】

成分 b 1) 及び b 2) は、融解物の製造の前、間、又は後に加えられる。

【0080】

更なる添加剤及び助剤を加えることもできる。ここで、ポリマー組成物中に含まれる任意の添加剤及び助剤が好ましい。

【0081】

50

造粒法によって、本発明のハロゲンを有しない、難燃性ポリマーフォームを製造するために、発泡剤を、混合よってポリマーに導入することができる。ある可能な方法は、a) 融解物の製造、b) 混合、c) 冷却、d) 運搬、e) ペット化、及びf) 発泡の工程を含む。a) ~ e) の各工程は、プラスチック処理で公知の装置、又は装置の組合せを使用することができる。混合(ミキシング)による導入工程のために、静的又は動的ミキサーが適切であり、押出し機が例示される。ポリマー融解物は、重合反応器から直接的に取り出すことができ、又は混合押出し機内で、又は分離した融解押出し機内で直接的に、ポリマーペレットを融解することによって製造することができる。融解物の冷却は、混合アセンブリ内で、又は別の冷却機内で行うことができる。使用することができるペレット化法の例は、加圧水中ペレット化、回転ナイフを使用したペレット化、及び冷却液の噴霧による冷却、及びアトマイズ化(噴霧化)を使用したペレット化である。工程を行うことができる適切な装置配置は：

10

- a) 重合反応器 - 静的ミキサー / 冷却機 - ペレタイザー、
 - b) 重合反応器 - 押出し機 - ペレタイザー、
 - c) 押出し機 - 静的ミキサー - ペレタイザー、
 - d) 押出し機 - ペレタイザー、
- である。

【0082】

この配置は、添加剤、例えば固体、又は熱に弱い添加剤のために、補助的な押出し機を有することもできる。

20

【0083】

ダイプレートを通った時の、発泡剤を含むポリマー融解物の温度は通常、140 ~ 300 の範囲、好ましくは160 ~ 240 の範囲である。ガラス転移温度の範囲への冷却は不必要である。

【0084】

ダイプレートは、少なくとも発泡剤を含むポリマー融解物の温度にまで加熱される。ダイ中にポリマーが堆積することを避け、及び問題のないペレット化を確保するために、ダイプレートの温度は、発泡剤を含むポリマー融解物の温度よりも20 ~ 100 高いことが好ましい。

【0085】

市場性のあるペレットサイズを得るために、ダイの出口におけるダイ中の孔は、0.2 ~ 1.5 mmの範囲、好ましくは0.3 ~ 1.2 mmの範囲、特に好ましくは0.3 ~ 0.8 mmの範囲であるべきである。このことは、ダイ膨張の後であっても、2 mm未満、特に0.4 ~ 1.4 mmの範囲のペレットサイズへの目標とする調節を可能にする。

30

【0086】

ハロゲンを有しない難燃性EPSフォームを製造するために、以下の工程を有する方法が特に好ましい：

a) 有機発泡剤、及び好ましくは(成分a)を100質量部として)1 ~ 25質量部の本発明の難燃剤を、静的又は動的ミキサーを使用して、少なくとも150 の温度で、スチレンポリマー融解物に混合導入する工程、

40

b) 発泡剤 - 含有スチレンポリマー融解物を少なくとも120 の温度に冷却する工程、

c) ダイからの出口での直径が最も大きくて1.5 mmである孔を有するダイプレートを通して排出する工程、

d) 発泡剤を含む融解物を、ダイプレートの直後に、水面下で、1 ~ 20 パールの範囲の圧力でペレット化する工程、及び

e) 得られた顆粒を発泡させてEPSフォームを形成する工程。

【0087】

本発明の難燃剤及び有機発泡剤の存在下に、水性懸濁物中で懸濁重合することによって、本発明の発泡性スチレンポリマー(EPS)を製造することも好ましい。

50

【0088】

懸濁重合法の場合、スチレンが使用される唯一のモノマーであることが好ましい。しかしながら、20質量%以下のスチレンを、他のエチレン性不飽和モノマー、例えばアルキルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、1,1-ジフェニルエーテル、又はアルファ-メチルスチレンによって置き換えることができる。

【0089】

懸濁重合法の間、通常の助剤を加えることができ、例として、過酸化物開始剤、懸濁安定剤、発泡剤、連鎖移動剤、発泡助剤、核形成剤、及び可塑剤が例示される。重合工程で加えられる、本発明の難燃剤の量は、0.5～25質量部、好ましくは5～15質量部である。加えられる発泡剤の量は、モノマーに対して、2～10質量部である。これらの量は、懸濁物の重合の前、間、又は後に加えることができる。適切な発泡剤の例は、4～6個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である。無機のピカリング分散剤を懸濁安定剤として使用することが好ましく、例として、マグネシウムピロホスフェート又はカルシウムホスフェートが例示される。

【0090】

懸濁重合法は、基本的に丸く、平均径が0.2～2mmの範囲のビーズ形状の粒子を製造する。

【0091】

処理性を改良するために、仕上られた発泡性スチレンポリマーペレットは、グリセロールエステル、帯電防止剤、又固化防止剤で被覆することができる。

【0092】

EPSペレットは、グリセロールモノステアレートGMS（典型的には0.25%）、グリセロールトリステアレート（典型的には0.25%）、Aerossil R972微粒子セリア（典型的には0.12%）、又はZnステアレート（典型的には0.15%）、又は他に、帯電防止剤で被覆することができる。

【0093】

本発明は、これらから本発明のEPSフォームを得ることができる態様で（例えば、これらが含む発泡剤の量によって）製造された発泡性スチレンポリマーペレットをも提供する。

【0094】

本発明の方法の工程（e）が行われる時点は通常、工程（a）～（d）が行われる時点とは異なり、工程（e）は、例えば使用者の施設で行なわれる。

【0095】

本発明の発泡性スチレンポリマーペレットは、第1工程で、（いわゆるプレフォーマーに）熱い空気、又は蒸気を使用して予備発泡させ、密度が5～120kg/m³、特に8～60kg/m³のフォームビーズを得、及び第2工程で、閉鎖した型内で、これらを融合させることができる。このために、予備発泡したビーズは、気密シールを有しない型内に導入され、そして蒸気で処理される。型は、冷却の後に除去される。

【0096】

他の好ましい実施の形態では、ポリマーフォームは、

（a）ポリマーを加熱してポリマー融解物を形成する工程、

（b）発泡剤成分Tをポリマー融解物中に導入し、発泡性融解物を形成する工程、

（c）発泡性融解物を、圧力が比較的低い領域に、発泡させながら押出し、押し出されたフォームを得る工程、及び

（d）本発明の難燃剤混合物及び適切であれば、更なる助剤、及び添加剤（追加的な材料）を、工程a）及び/又はb）の少なくとも1工程に加える工程、

によって得ることができる、押し出されたポリスチレン（XPS）である。

【0097】

スチレンポリマーに基づく本発明のフォーム、特にEPS及びXPSは、特に建設業で、例えば絶縁材料として使用するのに適切である。ハロゲンを有しない絶縁材料として、

10

20

30

40

50

特に建設業に使用することが好ましい。

【 0 0 9 8 】

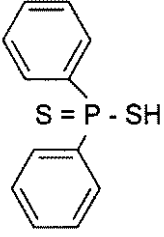
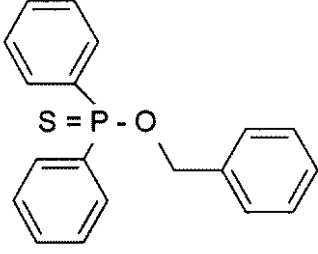
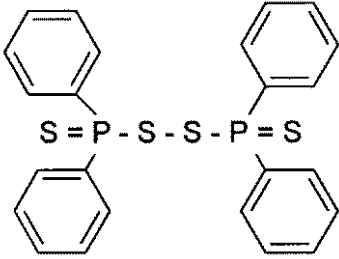
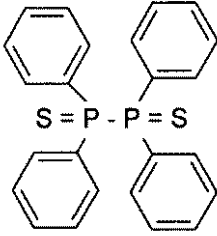
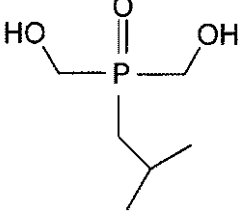
スチレンに基づく本発明のフォーム、例えばEPS及びXPSの消滅時間（DIN 4102ファイアー試験B2、フォーム密度15 g / l及びエイジング時間72 h）は、好ましくは15秒、特に好ましくは10秒であり、従って、フォームは、（炎の高さが、基準書（standard）に記載されている限界を超えない限り）上述したファイアー試験に合格するための条件に適合する。

【 0 0 9 9 】

以下に示す例は、本発明を更に説明するものであるが、本発明を限定するものではない。

【 0 1 0 0 】

使用された難燃剤（FSM）1～6：

	ジフェニルジチオホスフィン酸	FSM1
	ジフェニルホスフィンスルフィドのベンジルエステル	FSM2
	ビス（ジフェニルホスフィンチオイル）ジスルフィド	FSM3
	1,1,2,2-テトラフェニルジホスフィンジスルフィド	FSM4
	ビス（ヒドロキシメチル）イソブチルホスフィンオキシド	FSM5

10

20

30

40

50

【0101】

実験の説明：

フォームシートの炎の挙動を、DIN 4102に従い、フォーム密度 15 kg/m^3 で測定した。

【0102】

ヘキサブロモシクロドデカン（以降、HBCDと記載する）を比較試験（比較例）に使用した。

【0103】

発泡性スチレンポリマー（造粒工程）

固有粘度IVが 83 ml/g の、BASF SEからのPS 148H（標準としてPS、及びGPC, RI detectorを使用して、 $M_w = 240000 \text{ g/mol}$ 、 $M_n = 87000 \text{ g/mol}$ ）でできたポリスチレン融解物中に、7質量部のn-ペンタンを混合して導入した。発泡剤を含む融解物を、最初260 から190 の温度に冷却した後、表に記載した難燃剤及び任意に硫黄を含んだポリスチレン融解物を、補助的な押出機を使用して、混合することによって、主流中に導入した。

10

【0104】

上述した質量部での量は、100質量部のポリスチレンに対するものである。

【0105】

ポリスチレン融解物、発泡剤、及び難燃剤の混合物を 60 kg/h で、32個の孔（ダイの直径 0.75 mm ）を有するダイを通して運んだ。径分布の狭い、コンパクトペレットを製造するために、加圧、水中ペレット化法を使用した。

20

【0106】

ペレットのモル質量は、標準としてPS、及びGPC, RI detectorを使用して、 220000 g/mol (M_w) 及びそれぞれ、 80000 g/mol (M_n) であった。

【0107】

蒸気を通すことによってペレットを予備発泡させ、そして12時間貯蔵した後に、更に閉じた型内で蒸気処理することによって、これを融着（融合）させ、密度が 15 kg/m^3 のフォームスラブを得た。

【0108】

72時間のエイジングの後、 15 kg/m^3 のフォーム密度で、DIN 4102に従い、フォームシートの炎挙動を測定した。

30

【0109】

表1に結果を示す：

【0110】

【表 1】

表 1 本発明のポリマー組成物（本発明の実施例）及び比較例の炎挙動

実施例	難燃剤混合物 (ポリマー 100 質量部に対する質量部)		ファイアー試験 (B2, DIN 4102/, 消滅時間(s))
	b1)	b2)	
比較 1	4 - HBCD (比較)	—	適合 / 6.4 s
比較 2	8 - FSM1	—	適合 / 5.3 s
1	2.5 - FSM1	1 硫黄	適合 / 6.7 s
比較 3	12 - FSM2	—	適合 / 7.7 s
2	3 - FSM2	2 硫黄	適合 / 4.3 s
比較 4	8 - FSM3	—	適合 / 5.0 s
3	2 - FSM3	1.5 硫黄	適合 / 8.3 s
比較 5	8 - FSM4	—	適合 / 5.1 s
4	2.5 - FSM4	1 硫黄	適合 / 6.8 s
比較 6	20 - FSM5	—	不適合/燃焼
5	2.5 - FSM5	2.5 硫黄	適合 / 9.0 s
比較 7	---	—	不適合/燃焼

10

20

【 0 1 1 1 】

【表 2】

30

表 2 EPS から製造されたポリスチレンフォーム試料の密度の、炎挙動の結果への影響。
実施例中に記載された部(part)は、質量部である。

実施例	難燃剤混合物 (ポリマー 100 質量部 に対する質量部)		フォーム密度 [kg/m ³] (ISO 845)	ファイアー試験 (B2, DIN 4102/, 消滅時間(s))
	b1)	b2)		
6	2.5 FSM4	1 硫黄	15.2	適合 / 6,8 s
7	2.5 FSM4	1 硫黄	61.7	適合 / 9,8 s
8	2.5 FSM4	1 硫黄	118.3	適合 / 13,3 s
比較 8	2.5 FSM4	1 硫黄	176.9	不適合/ 燃焼

40

【 0 1 1 2 】

【表 3】

表 3 E P S から製造されたポリスチレンフォーム試料についての、 15 kg/m^3 のフォーム密度を使用した（10%圧縮における）圧縮応力。実施例中に記載された部(part)は、質量部である。

実施例	難燃剤混合物 (ポリマー 100 質量部 に対する質量部)		圧縮応力 (kPa) (ISO 844)	ファイアー試験 (B2, DIN 4102/ 消滅時間(s))
	b1)	b2)		
比較 9	4 - HBCD (比較)	—	75.2	適合 / 6.4 s
比較 10	8 - FSM1	—	66.3	適合 / 5.3 s
9	2.5 - FSM1	1 硫黄	76.2	適合 / 6.7 s
比較 11	12 - FSM2	—	64.7	適合 / 7.7 s
10	3 - FSM2	2 硫黄	74.3	適合 / 4.3 s
比較 12	8 - FSM4	—	64.5	適合 / 5.1 s
11	2.5 - FSM4	1 硫黄	75.8	適合 / 6.8 s

【 0 1 1 3 】

【表 4】

表 4 E P S から製造されたポリスチレンフォーム試料についての、 15 kg/m^3 のフォーム密度を使用した炎挙動。

実施例	難燃剤混合物 (ポリマー 100 質量部 に対する質量部)		グラファイト (質量部)	チョーク (質量部)	ファイアー試験 (B2, DIN 4102/ 消滅時間(s))
	b1)	b2)			
	b1)	b2)		0	
比較 13	4 - HBCD	—	0	0	適合 / 6.4 s
比較 14	4 - HBCD	—	4	0	不適合/燃焼
比較 15	4 - HBCD	—	0	4	不適合/燃焼
比較 16	8 - HBCD	—	4	0	適合 / 7.3 s
比較 17	8 - HBCD	—	0	4	適合 / 5.8 s
12	2.5 FSM4	1 硫黄	0	0	適合 / 6.8 s
13	2.5 FSM4	1 硫黄	4	0	適合 / 7.9 s
14	2.5 FSM4	1 硫黄	0	4	適合 / 7.8 s

【 0 1 1 4 】

グラファイト：K r o p f m u h lからのU F 2 9 8

チョーク：O m y aからのH y d r o c a r b O G

【 0 1 1 5 】

押出されたポリスチレンフォームシート

1 0 0質量部の、固有粘度IVが9 8 m l / gの、B A S F S Eからのポリスチレン 1 5 8 K (標準としてP S、及びG P C , R I d e t e c t o rを使用して測定して、 $M_w = 2 6 1 0 0 0 \text{ g / mol}$ 、 $M_n = 7 7 0 0 0 \text{ g / mol}$)、0 . 1質量部の、気泡サイズを調節するための核形成剤としてのタルク、及び表中に記載した質量部の難燃剤、及び適切であれば、硫黄を、内部スクリー径が1 2 0 m mの押出機内に連続的に導入した。3 . 2 5質量部のエタノール及び3 . 5質量部のC O₂でできた、発泡剤混合物を、押出機に設けられた入口開口部を介して、同時に、及び連続的に注入した。押出機内で1 8 0 で均一に練られたゲルは、緩和領域を通して導かれ、そして1 5 分の滞留時間の後、幅が3 0 0 m mで高さが1 . 5 m mのダイを通して1 0 5 の排出温度で大気中に押し出される。フォームは、押出機に連結された成形通路を通して押出機に導かれ、断面が6 5 0 m m × 5 0 m m及び密度が3 5 g / lのフォーム化したシートウェブを与える。

【 0 1 1 6 】

ポリスチレンのモル質量は、2 4 0 0 0 0 g / m o l (M_w) 及び、それぞれ7 0 0 0 0 g / m o l (M_n) (標準としてP S、及びG P C , R I d e t e c t o rを使用して測定) であった。

【 0 1 1 7 】

生成物をカットしてシートを与えた。試料の炎挙動を、D I N 4 1 0 2 に従い、3 0 日間のエイジングの後に試験した (1 0 m mの厚さを使用)。

【 0 1 1 8 】

表 5 に結果を示す。

【 0 1 1 9 】

【表 5】

表 5

実施例	難燃剤混合物 (ポリスチレン1 0 0質量部 に対する質量部)		ファイア試験 (B2, DIN 4102/ 消滅時間(s))
	b1)	b2)	
比較 18	4 - HBCD (比較)	—	適合 / 9.4 s
比較 19	8 - FSM1	—	適合 / 6.4 s
15	2.5 - FSM1	1 硫黄	適合 / 7.3 s
比較 20	8 - FSM3	—	適合 / 9.8 s
16	2 - FSM3	1.5 硫黄	適合 / 9.6 s
比較 21	8 - FSM4	—	適合 / 9.1 s
17	2.5 - FSM4	1 硫黄	適合 / 10.1 s
比較 22	---	—	不適合/燃焼

【 0 1 2 0 】

試験は、本発明の難燃剤混合物は、難燃剤の積載量を低減して、同一又は改良された炎

挙動（炎特性）を示す、スチレンポリマーに基く低密度フォームを製造するのに使用することができることの証拠を提供した。

【手続補正書】

【提出日】平成24年4月26日(2012.4.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

密度が $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の範囲のポリマーフォームであって、

a) 少なくとも1種のスチレンポリマーを含むポリマー成分、

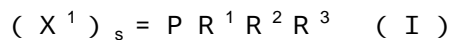
b) (成分a)を100質量部として)0.1～5質量部の難燃剤混合物、
を含み、前記難燃剤混合物は、

b1) 少なくとも1種のリン化合物、及び

b2) 硫黄元素

を含み、

前記少なくとも1種のリン化合物は、式(I)、



(但し、式(I)中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_1 - C_{10}$ -ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^3 が、 H 、 SH 、 SR^4 、 OH 、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

又は、2つの基 R^1 、 R^2 、 R^3 が、これらに結合したリン原子と一緒に、環系を形成し；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立してO又はSであり；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、及びO又はSであり；

R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_{12}$ -アルキル、 $C_3 - C_8$ -シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は1つ以上の $C_1 - C_4$ -アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ -アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ -アルキニル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、又は $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_4$ -アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_2 - C_{16}$ -アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ -アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、 $C_6 - C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルキル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール- $C_1 - C_{16}$ -アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 がOの場合には、1であり、及び Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 がSの場合には、1、2、3、4、5、6、7又は8であり；

m が、0 ~ 100 の整数であり；

s、t 及び u が、相互に独立して、0 又は 1 である）

で表され、及び前記リン化合物のリン含有量が、該リン化合物に対して、5 ~ 80 質量 % である、ポリマーフォーム。

【請求項 2】

式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

R^2 が、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_1 - C_{10}$ - ヒドロキシアルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及び相互に独立して O 又は S であり

；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立して O 又は S であり；

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_{12}$ - アルキル、 $C_3 - C_8$ - シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は 1 つ以上の $C_1 - C_4$ - アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ - アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、又は $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_4$ - アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 が O の場合には、1 であり、及び Y^2 が S の場合には、1 又は 2 であり；

m が、0 ~ 10 の整数であり；

s、t 及び u が 1 である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のポリマーフォーム。

【請求項 3】

式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、 $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシであり；

R^2 が、 $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、ベンジルオキシであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- $(Y^1)_n - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及び O 又は S であり；

Y^1 が、O 又は S であり；

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_8$ - アルキル、シクロヘキシル、フェニル、又はベンジルであり；

R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_8$ - アルキル、 $C_1 - C_8$ - アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル、フェノキシ、ベンジル、又はベンジルオキシであり；

n は、 Y^1 が O の場合には、1 であり、及び Y^1 が S の場合には、1 又は 2 であり、及び

s 及び t が 1 である、

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリマーフォーム。

【請求項 4】

式 (I) 中の記号とインデックスが、以下のように定義される：

R^1 が、フェニル、フェノキシであり；

R^2 がフェニルであり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

- (Y^1)_n - P (= X^3)_t $R^7 R^8$ 基であり；

X^1 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、及び O 又は S であり；

Y^1 が、O 又は S であり；

R^4 及び R^5 が、同一であるか、又は異なり、そしてシクロヘキシル、フェニル、又はベンジルであり；

R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そしてフェニル、フェノキシであり；

n は、 Y^1 が O の場合には、1 であり、及び Y^1 が S の場合には、1 又は 2 であり、及び

s 及び t が 1 である、

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 5】

化合物 (I) が、以下の群 (I a) - (I y)、

$S = PR^1 R^2 - H$ (I a)

$S = PR^1 R^2 - SH$ (I b)

$S = PR^1 R^2 - OH$ (I c)

$S = PR^1 R^2 - S - \text{フェニル}$ (I d)

$S = PR^1 R^2 - O - \text{フェニル}$ (I e)

$S = PR^1 R^2 - S - \text{ベンジル}$ (I f)

$S = PR^1 R^2 - O - \text{ベンジル}$ (I g)

$S = PR^1 R^2 - P (= S) R^7 R^8$ (I h)

$S = PR^1 R^2 - S - P (= S) R^7 R^8$ (I i)

$S = PR^1 R^2 - S - S - P (= S) R^7 R^8$ (I j)

$S = PR^1 R^2 - O - P (= S) R^7 R^8$ (I k)

$O = PR^1 R^2 - H$ (I l)

$O = PR^1 R^2 - SH$ (I m)

$O = PR^1 R^2 - OH$ (I n)

$O = PR^1 R^2 - S - \text{フェニル}$ (I o)

$O = PR^1 R^2 - O - \text{フェニル}$ (I p)

$O = PR^1 R^2 - S - \text{ベンジル}$ (I q)

$O = PR^1 R^2 - P (= S) R^7 R^8$ (I r)

$O = PR^1 R^2 - S - P (= S) R^7 R^8$ (I s)

$O = PR^1 R^2 - S - S - P (= S) R^7 R^8$ (I t)

$O = PR^1 R^2 - O - P (= S) R^7 R^8$ (I u)

$O = PR^1 R^2 - P (= O) R^7 R^8$ (I v)

$O = PR^1 R^2 - S - P (= O) R^7 R^8$ (I w)

$O = PR^1 R^2 - S - S - P (= O) R^7 R^8$ (I x)

$O = PR^1 R^2 - O - P (= O) R^7 R^8$ (I y)

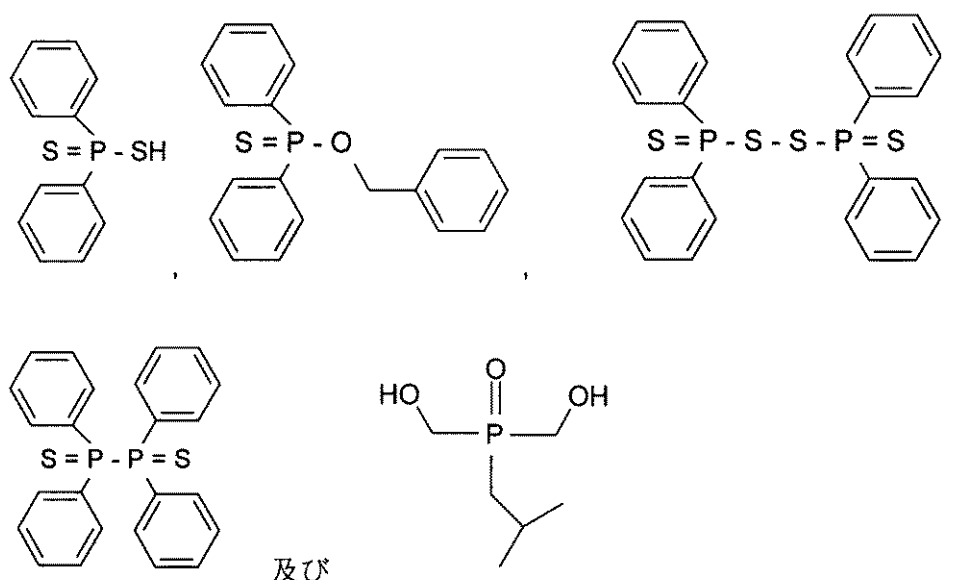
(但し、記号の定義が、式 (I) で記載したものである)

から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 6】

式 (I) の化合物が、

【化 1】



から選ばれることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 7】

式 (I) の化合物を 1 種含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 8】

式 (I) の化合物を 2 種以上含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 9】

成分 b 1) : b 2) の割合が、1 : 0.1 ～ 10 であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 10】

成分 a) を 100 質量部として、成分 b) を 2.5 ～ 4.0 質量部含むことを特徴とする請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 11】

成分 a) が、1 種以上の更なる難燃剤及び / 又は 1 種以上の更なる共力剤との混合物中に使用されることを特徴とする請求項 1 ～ 10 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 12】

発泡性のペレット化したスチレンポリマー材料の発泡を介して得ることができる請求項 1 ～ 11 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 13】

以下の工程、

a) 有機発泡剤及び請求項 1 ～ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物を、静的又は動的ミキサーを使用して、少なくとも 150 の温度で、スチレンポリマー融解物に混合導入する工程、

b) 発泡剤 - 含有スチレンポリマー融解物を少なくとも 120 の温度に冷却する工程、

c) ダイからの出口での直径が最も大きくて 1.5 mm である孔を有するダイプレートを通して排出する工程、

d) 発泡剤を含む融解物を、ダイプレートの直後に、水面下で、1 ～ 20 パールの範囲の圧力でペレット化する工程、

e) 得られた顆粒を発泡させて、密度が 5 ～ 120 kg / m³ の EPS フォームにする

工程、

を含む、請求項 1 2 に記載の発泡したスチレンポリマーフォーム（EPS）を製造するための方法。

【請求項 1 4】

- a) 懸濁物中の 1 種以上のスチレンモノマーを重合する工程、
 - b) 請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物及び任意に、更なる添加剤及び / 又は助剤を、重合の前、間、及び / 又は後に加える工程、
 - c) 有機発泡剤を重合の前、間、及び / 又は後に加える工程、及び
 - d) 請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物を含む、発泡性のスチレンポリマー粒子を分離する工程、
 - e) 得られた顆粒を、密度が $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の EPS に発泡する工程、
- を含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の発泡したスチレンポリマーフォームを製造するための方法。

【請求項 1 5】

押出しされたスチレンポリマーフォーム（XPS）の状態の、請求項 1 ~ 1 1 の何れか 1 項に記載のポリマーフォーム。

【請求項 1 6】

- (a) 少なくとも 1 種のスチレンポリマーを含むポリマー成分 P を加熱してポリマー融解物を形成する工程、
 - (b) 発泡剤成分 T をポリマー融解物中に導入し、発泡性融解物を形成する工程、
 - (c) 発泡性融解物を、圧力が比較的低い領域に、発泡させながら押出し、密度が $5 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ の押し出されたフォームを得る工程、及び
 - (d) 請求項 1 ~ 9 の何れかに記載の難燃剤混合物及び適切であれば、更なる助剤、及び添加剤を、工程 a) 及び / 又は b) の少なくとも 1 工程に加える工程、
- を含むことを特徴とする請求項 1 5 に記載のスチレンポリマー（XPS）の押し出されたフォームを製造するための方法。

【請求項 1 7】

絶縁材として請求項 1 ~ 1 2 又は 1 5 の何れか 1 項に記載のポリマーフォームを使用する方法。

【請求項 1 8】

((a) を 100 質量部として) 0.1 ~ 5.0 質量部の難燃剤 (b) がポリマー成分 (a) に加えられることを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 又は 1 5 の何れか 1 項に記載のポリマーフォームを製造するための方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/051550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J9/00 C08K5/51 C08K5/5398 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		
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 practical, search terms used) EP0-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	WO 99/10429 A1 (ALBEMARLE CORP [US]) 4 March 1999 (1999-03-04) cited in the application claims page 5, lines 9-26 examples C-1, C-2, C-3, C-21, C-22; table C page 19, line 10 - page 20, line 15 -----	1-19
E	WO 2011/035357 A1 (SUNPOR KUNSTSTOFF GES M B H [AT]; EBERSTALLER ROMAN [AT]; HINTERMEIER) 31 March 2011 (2011-03-31) claims 17-33 -----	1-5, 7, 9-13, 15-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
1 September 2011		08/09/2011
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
		Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/051550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9910429	A1	04-03-1999	EP 1007592 A1 14-06-2000 JP 2001514294 A 11-09-2001
WO 2011035357	A1	31-03-2011	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/051550

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J9/00 C08K5/51 C08K5/5398 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J C08K		
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	WO 99/10429 A1 (ALBEMARLE CORP [US]) 4. März 1999 (1999-03-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Seite 5, Zeilen 9-26 Beispiele C-1, C-2, C-3, C-21, C-22; Tabelle C Seite 19, Zeile 10 - Seite 20, Zeile 15 -----	1-19
E	WO 2011/035357 A1 (SUNPOR KUNSTSTOFF GES M B H [AT]; EBERSTALLER ROMAN [AT]; HINTERMEIER) 31. März 2011 (2011-03-31) Ansprüche 17-33 -----	1-5, 7, 9-13, 15-19
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" älteres Dokument, 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 der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien 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 anderen 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
1. September 2011		08/09/2011
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 Schlicke, Benedikt

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/051550

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9910429 A1	04-03-1999	EP 1007592 A1 JP 2001514294 A	14-06-2000 11-09-2001
WO 2011035357 A1	31-03-2011	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 クリハ, オラフ

ドイツ、67433、ノイシュタット、アイヒケーレ、22

(72)発明者 ベリン, インゴ

ドイツ、68159、マンハイム、5、ペー、2

(72)発明者 シュピース, パトリック

ドイツ、67433、ノイシュタット、マクスィミーリアーンシュトラッセ、23、ゲー

(72)発明者 フクス, ザビネ

ドイツ、68167、マンハイム、フェルシャフェルトシュトラッセ、7

(72)発明者 デグルマン, ベーター

ドイツ、68163、マンハイム、リンデンホーフシュトラッセ、118

(72)発明者 マソネ, クレーメンス

ドイツ、67098、バート、デュルクハイム、ヘーエンヴェーク、8

(72)発明者 デネケ, ハルトムート

ドイツ、67071、ルートヴィヒスハーフェン、オトガルトシュトラッセ、27

(72)発明者 フレケンシュタイン, クリストフ

ドイツ、63579、フライゲリヒト、ミテルシュトラッセ、21

(72)発明者 ヤンセンス, ゲールト

ドイツ、67159、フリーデルスハイム、プファルアカー、5アー

(72)発明者 ホフマン, マクスィミーリアーン

ドイツ、68167、マンハイム、マクス - ヨーゼフ - シュトラッセ、6

(72)発明者 デリング, マンフレート

ドイツ、76744、ヴェルト、ピーンヴァルトシュトラッセ、13

(72)発明者 ミヒャエル, ツィーゾールスキ

ドイツ、06217、メルゼブルク、ホルストシュトラッセ、5

(72)発明者 ヴァーグナー, ヨッヘン

ドイツ、67112、ムターシュタット、フランケンシュトラッセ、6

Fターム(参考) 4F074 AA32 AC03 AD16 AG10 BA39 CA23 CA30 CA33 CA38 CA49

CA51 CC24X DA32 DA58

4J002 BC031 DA047 EW126 EW166 FD136 FD137 GL00

【要約の続き】

R^{11} 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

R^3 が、H、SH、 SR^4 、OH、 OR^5 、又は

$-(Y^1)_n - [P(=X^2)_u R^6 - (Y^2)_n]_m - P(=X^3)_t R^7 R^8$ 基であり；

又は、2つの基 R^1 、 R^2 、 R^3 が、これらに結合したリン原子と一緒に、環系を形成し；

X^1 、 X^2 及び X^3 が、同一であるか、又は異なり、相互に独立してO又はSであり；

Y^1 及び Y^2 が、同一であるか、又は異なり、及びO又はSであり；

R^4 、 R^5 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} が、同一であるか、又は異なり、そして $C_1 - C_{12}$ -アルキル、 $C_3 - C_8$ -シクロアルキルで、置換基を有していなくても良く、又は1つ以上の $C_1 - C_4$ -アルキル基を置換基として有していても良く、又は $C_2 - C_{12}$ -アルケニル、 $C_2 - C_{12}$ -アルキニル、 $C_6 - C_{10}$ -アリール、又は $C_6 - C_{10}$ -ア

リール - $C_1 - C_4$ - アルキルであり；

R^6 、 R^7 及び R^8 が、同一であるか、又は異なり、そして相互に独立して、 $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_2 - C_{16}$ - アルケニル、 $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 $C_2 - C_{16}$ - アルケノキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、 $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $C_1 - C_{16}$ - アルコキシ、 SR^9 、 COR^{10} 、 $COOR^{11}$ 、 $CONR^{12}R^{13}$ であり；

n は、 Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 がOの場合には、1であり、及び Y^1 及び、それぞれ、 Y^2 がSの場合には、1、2、3、4、5、6、7又は8であり；

m が、0 ~ 100の整数であり；

s 、 t 及び u が、相互に独立して、0又は1である）

で表され、及びリン化合物のリン含有量が、リン化合物に対して、5 ~ 80質量%である、ポリマーフォーム。

【選択図】なし