

Rahmenbedingungen der Entwicklung moderner Flammenschutzmittel für die Materialien der E & E Industrie

Adrian Beard¹, Elmar Schmitt²

¹Clariant GmbH - Business Unit Plastic Industries, Industriestrasse Geb. 2703, D-50354 Hürth-Knapsack, Germany; adrian.beard@clariant.com

²Clariant GmbH - Business Unit Plastic Industries, Am Unisyspark, D-65840 Sulzbach, Germany; elmar.schmitt@clariant.com

1. Zusammenfassung

Unter dem Begriff Flammenschutzmittel fasst man eine große Gruppe chemisch sehr verschiedener Verbindungen zusammen, die alle die Eigenschaft haben, die Entzündbarkeit von Materialien herabzusetzen. Als Flammenschutzmittel werden Verbindungen eingesetzt, die als wirkungsbestimmende Elemente z.B. Brom, Chlor, Phosphor, Stickstoff oder Bor enthalten oder die bei Temperaturen ab etwa 200 °C inerte Zersetzungsprodukte (z.B. H₂O) abgeben wie Hydroxide des Aluminiums oder Magnesiums. Der flammhemmende Effekt kann sowohl auf chemischen Reaktionen, z.B. Terminierung radikalischer Reaktionen in der Flamme, als auch auf physikalischen Effekten wie der Verdünnung und Abkühlung der Verbrennungsatmosphäre beruhen. Ohne Flammenschutzmittel wäre der Einsatz leicht entzündlicher und gut brennbarer Kunststoffe in vielen Anwendungsbereichen nicht möglich.

In Europa gibt es Bedenken wegen der möglichen Umweltauswirkungen und der Toxizität bestimmter Flammenschutzmittel. Ein wichtiger Aspekt im Zusammenhang von Flammenschutzmitteln und Umweltschutz ist die oft vernachlässigte Tatsache, dass auch Brände eine wichtige Ursache für Umweltverschmutzung sind. Das ist besonders für den unmittelbaren Brandbereich von Bedeutung und hat oft sehr hohe finanzielle Aufwendungen für die Sanierung der durch Brandprodukte belasteten Bereiche zur Folge: Ruß enthält krebserregende polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und manchmal in Spuren halogenierte Dibenzodioxine und -furane. Freigesetzte Halogenwasserstoffsäuren können Korrosionsschäden an Stahlbeton oder elektronischen Geräten verursachen. Unter diesem Aspekt ist jeder verhinderte Brand auch ein Beitrag zum Umweltschutz.

Bei den Brandschutzanforderungen in der Elektrotechnik und Elektronik gibt es einen starken Trend zur internationalen Harmonisierung von technischen Normen. Die wichtigsten Stan

dards kommen von den Underwriters' Laboratories (UL-Normen) und der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC). Der UL 94 Vertikaltest ist ein einfacher Entflammbarkeitstest an einem kleinen Probekörper. Da UL auch eine Zertifizierung anbietet („Yellow Cards“), können Gerätehersteller aus Listen von zertifizierten Materialien auswählen, ohne selbst noch einmal Tests durchführen zu müssen. Inzwischen wurden einige UL Normen auch von der IEC übernommen. Brandschutzanforderungen werden generell zunehmen, dies zeigt auch der Trend, bei den Normen zur Unterhaltungselektronik und Computern externe Zündquellen zu berücksichtigen. Mit relativ geringem zusätzlichem Aufwand lässt sich so die Brandsicherheit von Produkten deutlich erhöhen.

Der Gestaltungsrahmen für die Entwicklung neuer Flammschutzmittel ist von zahlreichen Randbedingungen gekennzeichnet. Einerseits möchte man natürlich umweltfreundliche Flammschutzmittel, die idealerweise

- nicht toxisch für Menschen, Tiere und Pflanzen sind
- nicht migrieren, das heißt nicht aus dem fertigen Produkt durch Ausgasung freigesetzt werden
- beim Brand keine zusätzlichen toxischen oder korrosiven Rauchgase freisetzen
- die Recyclingeigenschaften der Produkte nicht negativ beeinflussen
- umweltverträglich, also neutral oder abbaubar in der Natur sind

In erster Linie gilt es jedoch nach der Erfüllung der geforderten Brandtests einige technische Nebenbedingungen zu erfüllen:

- Verträglichkeit mit dem Polymer
- Kompatibilität mit dem Verarbeitungsprozess des Polymers
- Tolerierbare Veränderung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Polymers
- Farbe / Färbbarkeit und Lichtechtheit

Ein zentrales Kriterium, ob ein neues Flammschutzmittel überhaupt im Markt eine Chance hat, ist natürlich der Preis. Dabei ist nicht in erster Linie der Preis pro Kilogramm Flammschutzmittel entscheidend, sondern der Gesamtpreis des flammgeschützten Compounds. Da der Compoundeur den Kunststoff zu Werkstücken verarbeitet und diese durch ihr Materialvolumen und nicht das Materialgewicht definiert sind (Spritzgussform), ist die Bezugsgröße der Preis pro Volumen flammgeschütztem Compound. Aus der Kunststoffpyramide in Folie 4 ergibt sich, dass in preiswerten Massenkunststoffen auch die Flammschutzausrüstung nicht viel kosten darf (d.h. geringste Menge teures oder mehr preiswertes Flammschutzmittel). Sonst lohnt es sich eher, einen teureren technischen Kunststoff einzusetzen, der von sich

aus weniger brennbar ist bzw. mit weniger Flammschutz auskommt. Der einzige Fall, wo Flammschutzmittel die Kunststoffkosten verdünnen, ist bei anorganischen Füllstoffen wie Aluminiumhydroxid oder Calciumcarbonat. Bei der Entwicklung von umweltfreundlichen Flammschutzmitteln ist ferner zu beachten, dass Kunden kaum bereit sind, einen Mehrpreis für umweltfreundliche Produkte zu bezahlen. Neuentwicklungen müssen also gleiche oder bessere technische Eigenschaften bieten bei gleichem Preisniveau und möglichst keine Anforderungen an eine Umstellung der etablierten Verarbeitungsprozesse stellen.

Die Firma Clariant stellt Flammschutzmittel auf der Basis von Phosphor her, die unter der Marke Exolit vertrieben werden. Eine Neuentwicklung für Kunststoffe im E+E Bereich sind organische Phosphinate, die sich besonders für Polyamide und Polyester eignen. Auch in Leiterplatten auf Epoxidharzbasis können sie eingesetzt werden, allerdings stellt der komplexe Verarbeitungsprozess und insbesondere die Härtung der Harze besondere Anforderungen. Dass auch Brandtests nicht völlig produktneutral sind, sondern bestimmte Mechanismen des Flammschutz bevorzugen, zeigt sich am Glühdrahttest nach IEC wie er für elektrische Haushaltsgeräte vorgeschrieben ist. Phosphor-Flammschutzmittel zeigen nämlich oft ein kurzes – vom Test nicht erlaubtes - Aufflammen bevor sich auf der Oberfläche des Kunststoffs eine schützende verkohlte Schicht ausbildet. Dadurch, dass der Glühdraht mit einer bestimmten Kraft gegen die Probe gedrückt wird, kann diese schützende Schicht immer wieder zerstört werden und es kommt erneut zum kurzen Aufflammen. Halogenierte Flammschutzmittel zeigen kein solches Aufflammen, da sie direkt über die Gasphase wirken und dort die chemischen Reaktionen in der Flamme unterdrücken. So kommt es, dass der Brandtest aufgrund nicht ganz realistischer Testbedingungen und -anforderungen den Einsatz nicht-halogenierter Flammschutzmittel begrenzt, die andererseits aber ein gutes Profil an Umwelteigenschaften haben.

2. Die Autoren

Adrian Beard ist bei der Clariant GmbH in Hürth-Knapsack bei Köln tätig, wo er in der Geschäftseinheit Plastic Industries für phosphorbasierte Flammschutzmittel zuständig ist. Er kümmert sich um Fragen der Produktsicherheit, Brandschutzstandards und die Verbandsarbeit. So ist er seit 2001 auch stellvertretender Vorsitzender des europäischen Verbands der Flammschutzmittelhersteller (European Flame Retardants Association, EFRA), einer Sektion des europäischen Chemieherstellerverbands (European Chemical Industry Council, Cefic) in Brüssel. Von 1991 bis 1999, bevor er zu Clariant kam, war er Leiter des analytischen Labors beim Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik in Oberhausen. Dort engagierte er sich auch in der Brandschutzforschung und nahm an der Untersuchung des Brandes auf dem Düsseldorfer Flughafen im Jahre 1996 teil. Seinen Dokortitel der Chemie erwarb er an der Universität von Waterloo, Ontario, Kanada, und das Diplom in Geoökologie an der Universität Bayreuth in Deutschland.



Elmar Schmitt ist Marketing Manager in der Business Unit Plastic Industries und dort unter anderem für Flammschutzmittel in Thermoplast-Anwendungen zuständig.

3. Literatur und weitere Informationen

Weitere Informationen zu Flammschutzmitteln im Internet:

www.cefic-efra.org

www.exolit.com

www.flammschutz-online.de

Ash M, Ash I (1997):

The Index of Flame Retardants. GOWER. pp. 1-303

Bate R. (1997):

What Risk? Science, Politics & Public Health. Butterworth/Heinemann. pp. 1-327

Beard A (2002):

Flammschutzmittel in der Diskussion - Verbraucherschutz, Brandsicherheit und Umweltschutz. GDCh Mitteilungen Fachgr. Umweltchemie. pp. Nr. 1, 6-8

Bromine Science and Environmental Forum (2002):

Bromine: Frequently Asked Questions. . pp. 1-28

Brushlinski N, Sokolov S, Wagner P (2000):

World fire statistics at the end of 20th century. Brennpunkt Edition. pp. 1-221

Bürgi D (2002):

Organophosphate in der Innenraumluft. . pp. 1-76

Danish Electricity Council (2003):

Final report on the project "TV Fires 2001". . pp. 1-13

de Wit C (2002):

An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere. pp. 583-624

Deutscher Feuerwehr Verband (2001):

Feuerwehr Jahrbuch 2001. DFV Medien GmbH. pp. 1-323

Dodder N, Strandberg B, Hites R (2002):

Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Several Organochlorine Compounds in Fishes from the Northeastern United States. Environmental Science & Technology, Vol. 36, No. 2. pp. 146-151

DTI (1999):

A Guide to the Furniture and Furnishings (Fire Safety) Regulations. London. pp. 1-30

ECOSA (2001):

Priorities for consumer safety in the EU. Agenda for Action ECOSA. pp. 48

European Union (2003):

Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE). Official Journal of the European Union. pp. L37/24-38

European Union (2003):

Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations.. Official Journal of the European Union. pp. 42-45

European Union (1967):

Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws,

regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substance. Official Journal P 196. pp. 0001 - 0098

European Union (2003):

Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Official Journal of the European Union. pp. L37/19-23

Grand F, Wilkie C (2000):

Fire Retardancy of Polymeric Materials. Marcel Dekker. pp. 1-567

Grayson S, Van Hees P, Vercellotti U, Breulet H, Green A (2000):

Fire Performance of Electric Cables - New test methods and measurement techniques. pp. 1-391

Gunja M, Wayne G, Landman A, Connolly G, McGuire A (2002):

The case for fire safe cigarettes made through industry documents. pp. 346-353

Hieber M, Hornberger M, (2003):

Handlungshilfen für Kommunen zur Elektro- und Elektronik-Altgeräteentsorgung. Informationsbroschüre. Fraunhofer IPA, Stuttgart

Hietaniemi J, Mangs J, Hakkarainen T (2002):

Fires originating from electric household appliances: An experimental and simulation study. Interflam 2001 Conference. pp.

Horrocks A, Price D (2001):

Fire retardant materials. CRC Press. pp. 1-425

Ikonomou M, Rayne S, Addison R (2002):

Exponential increases of the brominated flame retardants Polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. Environmental Science & Technology, Vol. 36, No. 9. pp. 1886-1892

Lemieux P Lutes C, Abbott J, Aldous K (2000):

Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and polychlorinated Dibenzofurans from the Open Burning of Household Waste in Barrels. Environmental Science & Technology, Vol. 34. pp.

Manchester-Neesvig J, Walters K, Sonzogni W (2001):

Comparison of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Lake Michigan Salmonids. Environmental Science & Technology, Vol. 35, No. 6. pp. 1072-1077

Mark F (2002):

Verwerten von Altkunststoffen aus E+E: Auswirkungen und Folgen der neuen europäischen Elektro-/Elektronikschrottverordnung. KU Kunststoffe. pp. 22-27

Mehran A, Wenning R (2002):

The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. Chemosphere. pp. 579-582

Morf L, Taverna R, Daxbeck H, Smutny R (2002):

Umweltgefährdende Stoffe - Ausgewählte polybromierte Flammschutzmittel. Schriftenreihe Umwelt Nr. 338. pp. 11-19

National Research Council (2000):

Toxicological Risks of Selected Flame-Retardant Chemicals. National Academy Press. pp. 1-499

Pardemann J, Salthammer T, Uhde E, Wensing M (2000):

Flame retardants in the indoor environment, Part 1: Specification of the problem and results of screening tests. pp. 125-130

Poortere De M, Schonbach C, Simonson M (1999):

The fire safety of TV set enclosure materials, A survey of European Statistics. Fire

and Materials 24. pp. 53-60

Sagunski H, Roßkamp E (2002):

Richtwerte für die Innenraumluft: Tris (2-chlorethyl)phosphat.
Bundesgesundheitsblatt, Vol. 45. pp. 300-306

Salthammer T, Fuhrmann F, Uhde E (2002):

Flame Retardants in the Indoor Environment - Part II: Release of VOCs from
Polyurethane. Indoor Air. pp. 1-9

Salthammer T, Wensing M (2002):

Flame retardants in the indoor environment Part IV, Classification of experimental
data from house dust, indoor air and chamber tests. Indoor Air 2002 Conference,
Monterey, California, Vol. 2. pp. 213-218

Schartel B, Braun U (2002):

Comprehensive Fire Behaviour Assessment of Polymeric Materials Based on Cone
Calorimeter Investigations. BAM (Federal Institute for Materials Research and
Testing). pp. 1-14

Schwartzenbach R, Gschwend P, Imboden P (2002):

Environmental Organic Chemistry. Wiley-VCH.

Simonson M, Blomqvist P, Bodizar A, Möller K, Rosell L, Tullin C, Stripple H,

Sundqvist J (2000): Fire-LCA Model: TV Case Study. SP Swedish Testing Institute. pp. 1-157

Sjödin A, Carlsson H, Thuresson K, Sjölin S, Bergman A, Östman C (2001):

Flame Retardants in Indoor Air at an Electronics Recycling Plant and at Other Work
Environments. ES&T, Vol. 35. pp. 448-454

Sjödin A, Patterson D, Bergman A (2001):

Brominated Flame Retardants in Serum from U.S. Blood Donors. ES&T, Vol. 35, No.
19. pp. 3830-3833

Stevens G (2000):

Effectiveness of the Furniture and Furnishings Fire Safety Regulations. Fire Safety
Regulations 1988. pp. 1-49

Stevens G, Mann A (1999):

Risks and Benefits in the Use of Flame Retardants in Consumer Products - A
Report for the Department of Trade and Industry. University of Surrey. pp. 1-75

Thiry M (2003):

Textile Flammability A European Perspective - Burning Issues. AATCC Review. pp.
8-12

Thomsen C, Lundanes E, Becher G (2002):

Brominated Flame Retardants in Archived Serum Samples from Norway: A Study on
Temporal trends and the Role of Age. Environmental Science & Technology, Vol.
36, No. 7. pp. 1414-1418

Trotzsch J (2002):

Flammschutzmittel - Trends und Innovationen. KU Kunststoffe. pp. 41-44

Moderne Flammschutzmittel für Elektro- und Elektronikgeräte

2. Fachtagung Kunststoffe in der Elektrotechnik und Elektronik
SKZ, Würzburg, 12. + 13. November 2003

Adrian Beard, Elmar Schmitt
Clariant GmbH, Hürth-Knapsack

Brandschutz in Deutschland

- ◆ Todesopfer:
 - etwa 600 Tote und 6 000 schwer Verletzte durch Brände pro Jahr in D
 - etwa 75 % in Privatwohnungen
 - Rauchvergiftung wichtigste Todesursache
- ◆ Wirtschaftliche Schäden (Jahr 2000, GDV):
 - 6 Mrd. EUR insgesamt
 - 1.9 Mrd. EUR Versicherungsaufwand
 - ca. 100 000 Schadensfälle
 - ca. 200 "Millionen-Schäden" (> 500 000 EUR)
 - Kosten für Feuerwehren: ca. 4 Mrd. EUR



Flammschutzmittel - Warum?

Phasen eines Brandes

Entzündung

Entstehungsbrand

Brandendphase

Vollbrand

Flammschutzmittel

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 17

Flammschutzmittel - Markt

Die Kunststoff-Pyramide

Verbrauch weltweit (2000)

Kunststoffkategorie	Werkstoffe	Weltweiter Verbrauch (2000)	Anteil
Hochleistungskunststoffe	PI, PEEK, PES, FP, PTFE, LCP	250 kt	< 1 %
Technische Kunststoffe	COC, PA 4.6, PC, PBT/PET, PPO, POM, PA 6/6.6	5.700 kt	4 %
Standard-Kunststoffe	ABS, PUR, PPV, PS, PP, PVC, PE-HD, PE-LD	131.000 kt	96 %

Beständigkeit gegen Chemikalien, Wärme und Feuer (steigt von unten nach oben)

Preise (EUR / kg):
 Standard-Kunststoffe: 1.00 ... 2.00
 Technische Kunststoffe: 2.50 ... 3.50
 Hochleistungskunststoffe: 5 ... 20 (100)

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 18 data from: Kunststoffe, 8/2001, p. 46 ff

Flammschutzmittel - Markt

Die Vielfalt der Flammschutzmittel

$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} - \text{O} \\ | \\ \text{ONH}_2 \end{array} \right]_n$$

^{35}Cl

$$\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

^{31}P

$$\text{M}^{n+} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} \right]_n$$

^{27}Al

Cc1c(O)c(Br)cc(Br)c1C(C)c2c(O)c(Br)cc(Br)c2

^{14}N

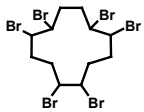
^{80}Br

COP(=O)(OC)OC

^{24}Mg

$\text{Al}(\text{OH})_3$

^{11}B

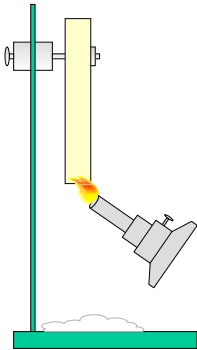


Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 19

Flammschutzmittel - Normen

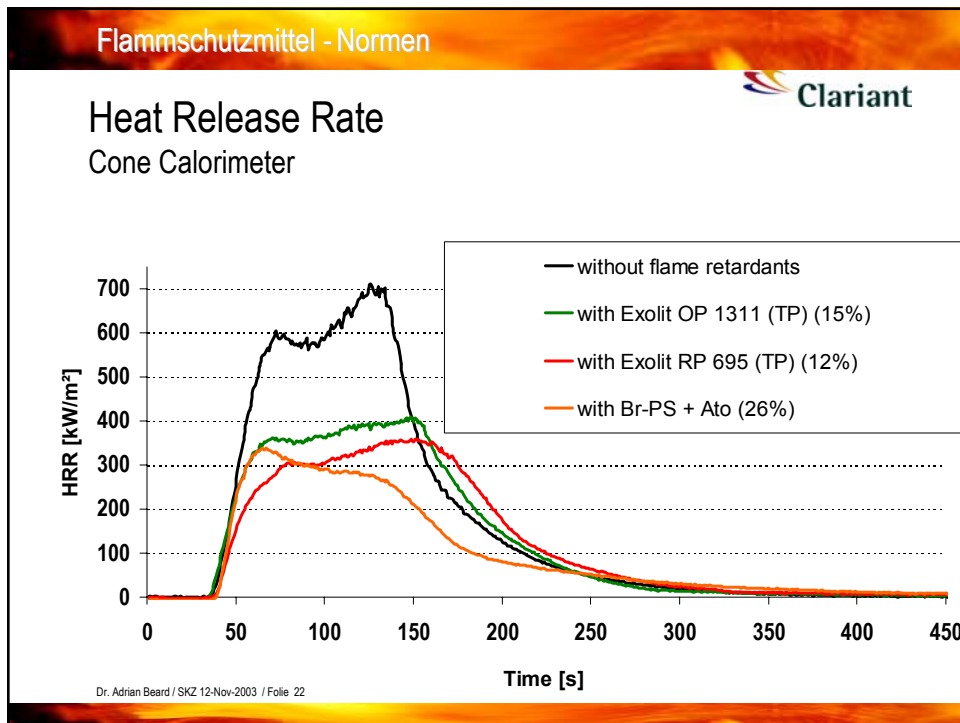
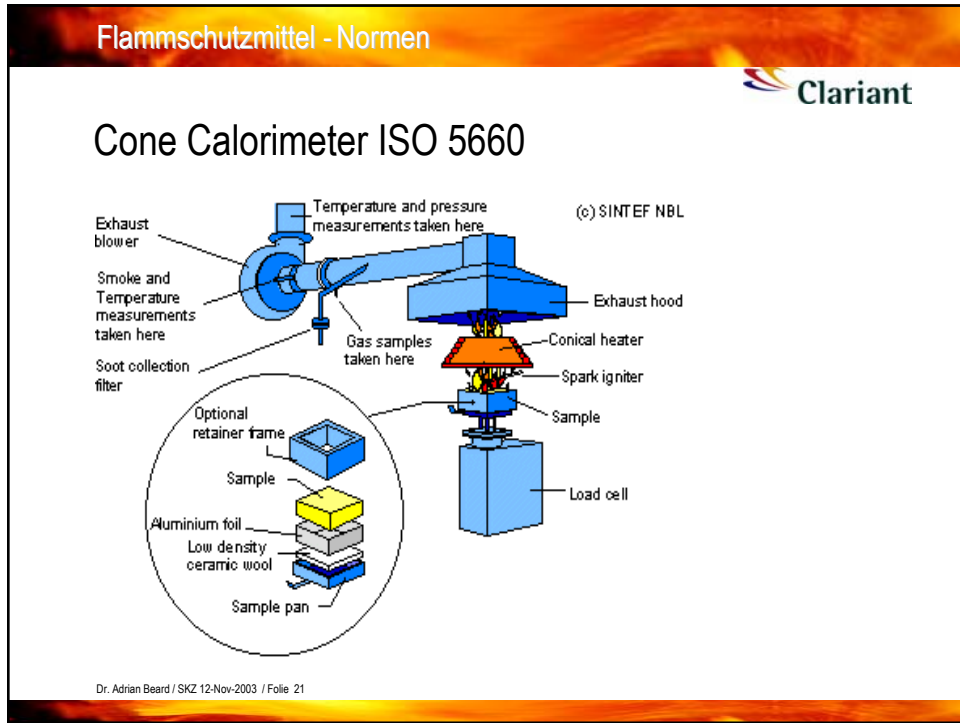
Trends bei Brandschutz-Anforderungen

- ◆ Internationale Harmonisierung von Brandtests
- ◆ Niveau und Bedeutung von Produkt- und Brandsicherheit steigen
- ◆ Im E&E-Bereich: Externe Zündquellen werden zunehmend anerkannt
- ◆ Zunehmend Ingenieur-Methoden: Simulation + Berechnungen



the UL 94 fire test
(Underwriters' Laboratories)

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 20



Bedenken gegenüber Flammschutzmitteln

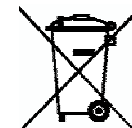
- ◆ Bedenken in Europa wegen des Umweltverhaltens und toxikologischer Eigenschaften einiger FSM
- ◆ Reihe von Studien in Deutschland, Schweden, Dänemark, UK, Schweiz, USA, ...
- ◆ Einige Skandinavische Länder empfehlen, halogenierte FSM nicht mehr zu verwenden; alternative FSM werden untersucht
- ◆ Das "grüne" Verlangen nach Alternativen zu bromierten FSM hat eine verstärkte Nachfrage nach nicht-halogenierten FSM bewirkt
- ◆ Abwägung von Risiken gegen Nutzen der FSM

Umwelt und Flammschutzmittel

- ◆ Umweltzeichen (Ecolabels)
 - Blauer Engel
 - EU Blume
 - TCO
- ◆ EU-Direktiven:
 - WEEE: Separierung von Kunststoffen mit bromierten FSM
 - RoHS: evt. Verbot von Deca-BDE ab 2006
 - Penta-BDE Verbot (Beschränkungs-RL) ab Aug-2004



EG-Umweltzeichen



Flammschutzmittel - Einsatz



Nebenwirkungen

- ◆ bei Verarbeitung und Nutzung von Kunststoffen
 - mechanische Eigenschaften
 - elektrische Eigenschaften
 - Beständigkeit
 - Preis
 - Migration / Emission
- ◆ bei Recycling oder Entsorgung
 - mögliche Freisetzung unerwünschter Zersetzungsprodukte
 - bei halogenierten Produkten:
 - Abtrennung vor dem Recycling notwendig (WEEE)
 - bei unkontrollierter Verbrennung: korrosive Brandgase, Dioxine



Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 25

Flammschutzmittel - Innovation



Neue Entwicklungen bei FSM

Forschung richtet sich auf:

- ◆ Daten für Risikobewertungen liefern
- ◆ FSM mit verbesserten Eigenschaften bei Umwelt, Sicherheit und Gesundheit
- ◆ Verbesserungen bei technischen Defiziten bestehender FSM-Systeme

Nicht-halogenierte FSM:

- Verbesserte thermische und hydrolytische Stabilität
- Bessere elektrische Eigenschaften
- Bessere Verarbeitung / geringere Dosierungen

Bromierte FSM

- Alternativen zu Diphenylethern
- Höheres Molekulargewicht
- Reaktive Systeme

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 26

Flammschutzmittel - Innovation

Clariant

Vor- und Nachteile konventioneller FSM

- ◆ Bromiertes PS / Antimon Trioxid
 - Hohe Stabilität
 - Gute Kompatibilität
 - Gute mechanische Eigenschaften
- ◆ Roter Phosphor
 - Geringe Dosierung
 - Sehr gute mechanische und Elektrische Werte
 - Geringere Dichte
 - Farbe
 - Handling



Dr.




Exolit® RP

Flammschutzmittel - Innovation

Clariant

Neue Flammschutzmittel auf Basis von organischen Phosphinsäuresalzen

- ◆ Besonders effektiv in Polyamiden und Polyestern
- ◆ Synergismus mit bestimmten organischen Stickstoffverbindungen
 - Exolit® OP 1311 (TP) für PA 6-GF
 - Exolit® OP 1312 (TP) für PA 66-GF



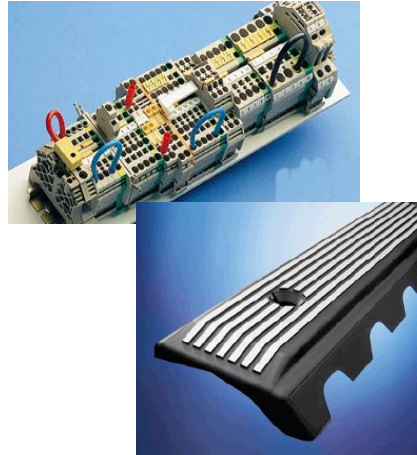
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 - \text{P} - \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{M}^{n+} \end{array} \right]_n^-$$

Structure of phosphinic acid salts

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 28

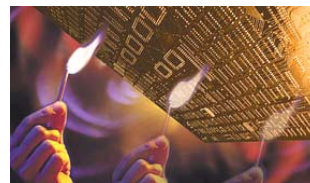
Phosphinate in Polyamiden

- ◆ Effektive Flammschutzwirkung
- ◆ Exzellente elektrische Eigenschaften (CTI 600 V)
- ◆ Gute mechanische Eigenschaften
- ◆ Geringe Dichte
- ◆ Färbbarkeit
- ◆ Hohe thermische Stabilität



Leiterplatten

- ◆ Tetrabrombisphenol-A ist der Industriestandard
 - Reaktives FSM
- ◆ Verarbeiter zögern, feste Füllstoffe einzusetzen
- ◆ Der Härtingprozess ist diffizil
- ◆ Systeme auf Basis von Phosphor- und Stickstoffverbindungen wurden entwickelt
 - Phosphinate haben Potential



Flammschutzmittel - Innovation

Glühdrahttest nach IEC 60695

Problem: Phosphor-FSM zeigen kurzes Aufflammen vor Ausbildung der verkohlten Oberfläche

GWIT	keine Entzündung bei Testtemperatur erlaubt (Entzündung = Flamme > 5 s)
GWFI	Flammen müssen innerhalb von 30 s verlöschen

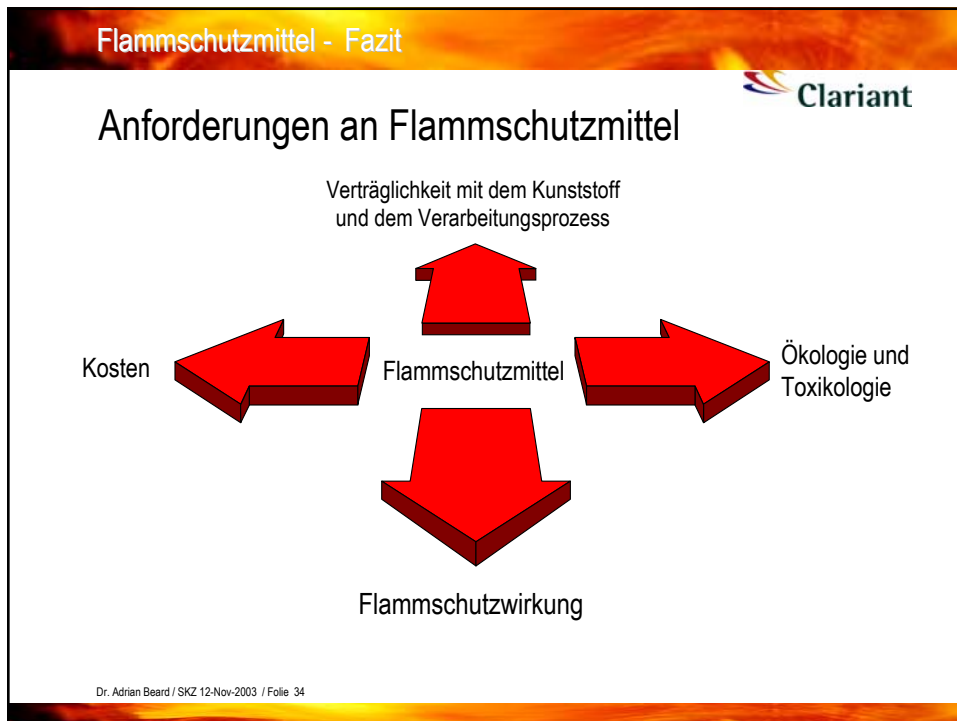
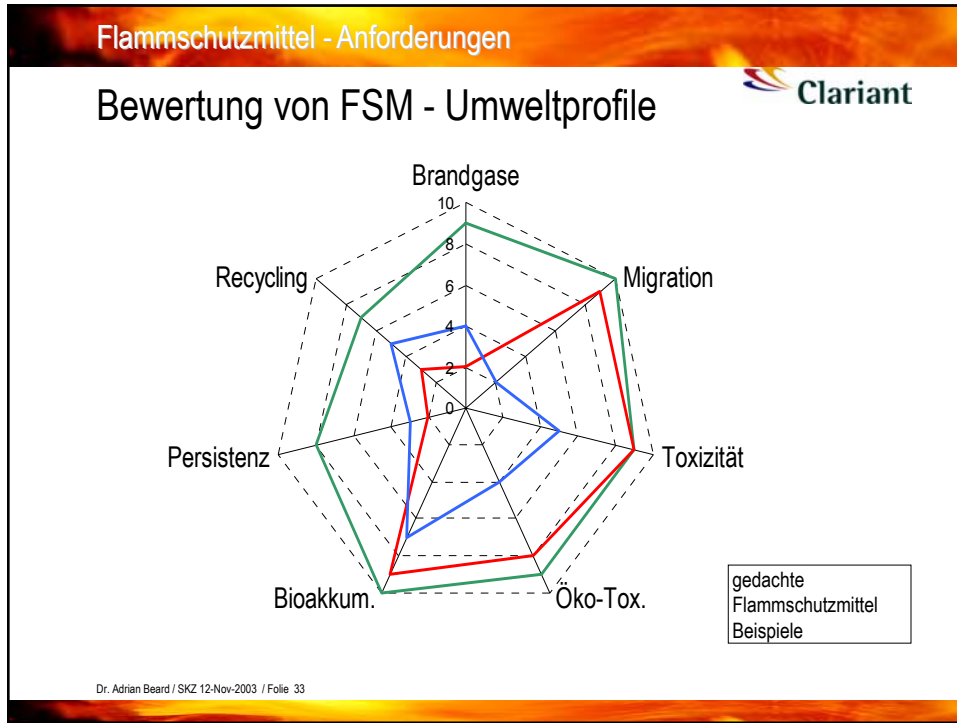
Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 31

Flammschutzmittel - Anforderungen

Technische Parameter für FSM


—	Phosphinat
—	Br-PS + ATO
—	Roter Phosphor

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 32



Flammschutzmittel -


Anhang



Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 35

Flammschutzmittel - Markt

Weltweiter Verbrauch



nach Produktbasis, geschätzt für 2001 basierend auf 1998 Zahlen
(SRI International, Zürich 1999)

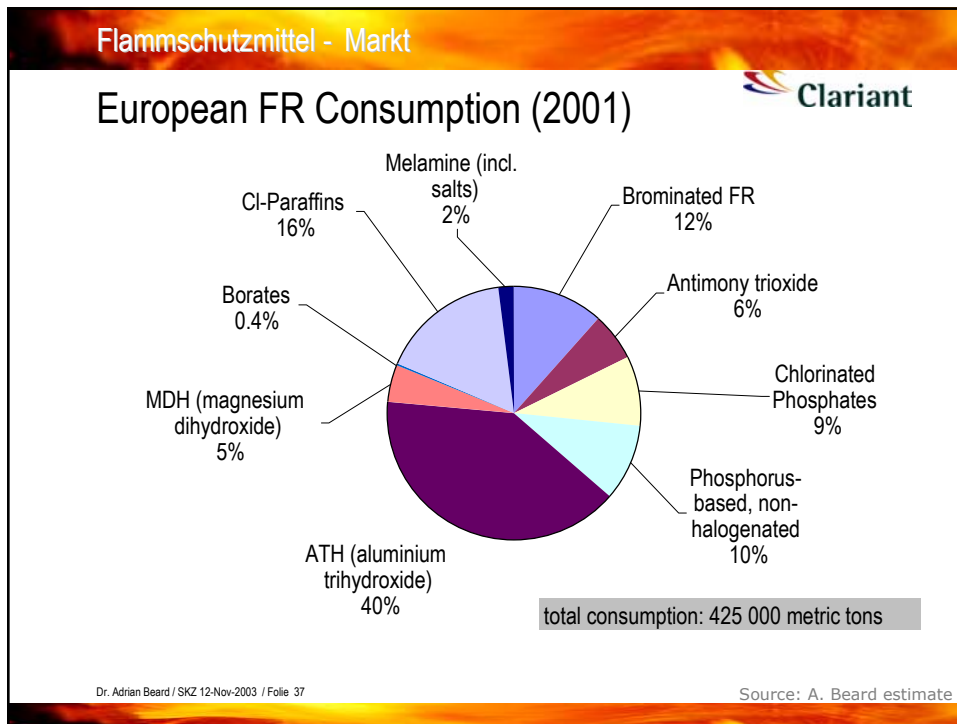
Gesamtmenge: 1 230 000 t

Gesamtwert: 2.3 Mrd. US-\$

Produkt	Anteil (Volumen)	Anteil (Wert)
Aluminium	41%	13%
Chlor	6%	6%
Brom	23%	37%
Antimon	8%	16%
Phosphor	15%	21%
sonstige	7%	7%

geschätztes Wachstum 1998 - 2003: ca. 4 % pro Jahr

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 36



Flammschutzmittel - Umwelt

EU Risk Assessments

Substance	Abbreviation	Rapporteur	Published (expected)
Antimony trioxide	ATO	Sweden	(2004)
Short-chain Chlorinated Paraffins	SCCP	UK	1999
Medium-chain Chlorinated Paraffins	MCCP	UK	(2003)
Pentabromodiphenyl ether	PBDE	UK	1999
Octabromodiphenyl ether	OBDE	UK / France	2002
Decabromodiphenyl ether	DBDE	UK / France	2003
Hexabromocyclododecane	HBBD	Sweden	(2004)
Tris(2-chloroethyl) phosphate	TCEP	Germany	(2004)
Tetrabromobisphenol A	TBBPA	UK	(2004)
Tris(2-chloroisopropyl) phosphate	TDCPP	Eire / UK	(2005)
Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate	TDCPP	Eire / UK	(2005)
2,2-bis(chloromethyl)trimethylene bis(bis(2-chloroethyl)phosphate)	V6	Eire / UK	(2005)

- PEC = Predicted Environmental Concentration
- PNEC = Predicted No Effect Concentration
- <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 38

European WEEE Directive



- ◆ European Directive 2002/95/EC on the Waste of Electrical and Electronic Equipment published on 13-Feb-2003
- ◆ Objective: shift responsibility for the collection, recycling and re-use of end-of-life E&E products to E&E producers
- ◆ Impact on brominated FRs:
 - Annex II: separation of brominated FRs before recycling, energy recovery or disposal
 - Imposes costly separation requirements on dismantlers/recyclers and costs borne by E&E manufacturers



Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 39

European RoHS Directive



- ◆ European Directive 2002/96/EC on the Restrictions on the use of certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment published on 13-Feb-2003
- ◆ 4 Brominated FRs concerned:
 - Ban Polybrominated Biphenyls (PBB), Penta-BDE and Octa-BDE: August 2004 (pentaBDE directive), they need to be sorted out and handled in thermal processes
 - Deca-BDE: decision on ban from July 2006 linked to results of ongoing risk assessment, to be finalised in 2003



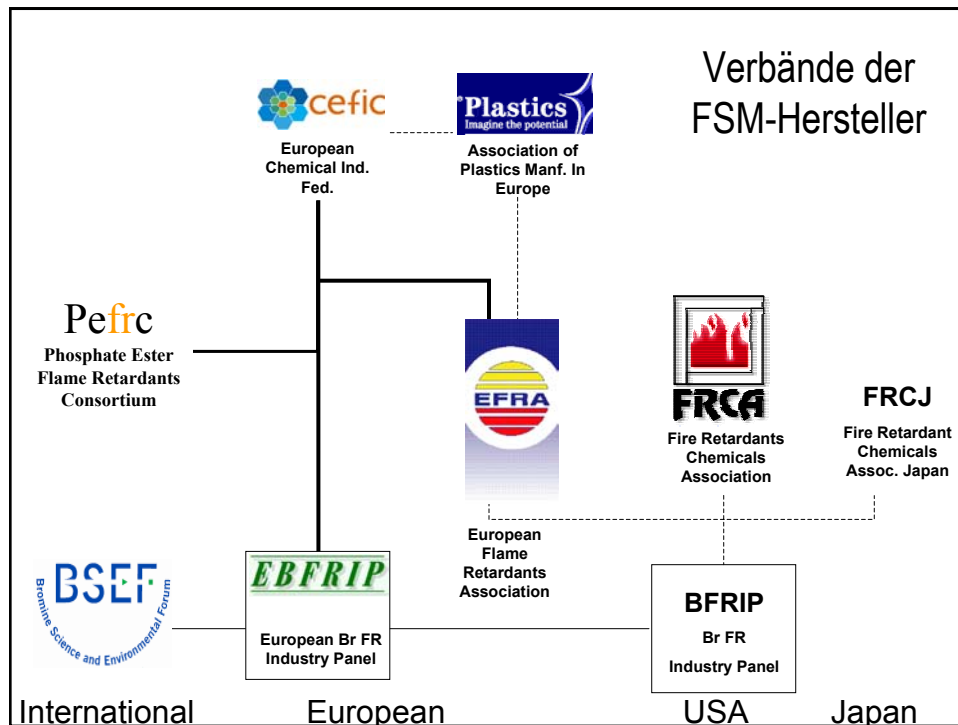
Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 40

European Ban on Penta- and Octa-BDE




- ◆ Directive 2003/11/EC amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations – following the EU Risk Assessment for Penta- and Octa-BDE
- ◆ PentaBDE and OctaBDE may not be placed on the market or used as a substance or as a constituent of substances or of preparations in concentrations higher than 0.1% by mass.
- ◆ Articles may not be placed on the market if they, or FR-parts thereof, contain these substances in concentrations higher than 0.1% by mass.
- ◆ Ban to be effective from **15.08.2004**

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 41



Flammschutzmittel - Umwelt

 **Clariant**

UBA: Bewertung der Flammschutzmittel

I	Anwendungsverzicht	Decabromdiphenylether Tetrabrombisphenol A, additiv
II	Minderung sinnvoll, Substitution anzustreben	Tetrabrombisphenol A, reaktiv Tris(chlorpropyl)phosphat
III	problematische Eigenschaften; Minderung sinnvoll	Hexabromcyclododecan Natriumborat-decahydrat (Borax) Antimontrioxid
IV	wegen Kenntnisdefiziten keine Empfehlung möglich	Bis(pentabromphenyl)ethan Resorcinol-bis-diphenyl-phosphat Pyrovatex CP neu Melamincyanurat
V	Anwendung unproblematisch	Roter Phosphor Ammoniumpolyphosphat Aluminiumtrihydroxid

Umweltbundesamt (2001): Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel.
Forschungsbericht 297 44 542, Band I, II, III. <http://www.umweltbundesamt.de>

Dr. Adrian Beard / SKZ 12-Nov-2003 / Folie 43