

Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche

Dr. Sebastian Hörold

Sebastian Hörold
Flame Retardants
Development
12.11.2008



Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche

- Brandschutzanforderungen an Baumaterialien
- Wirkmechanismen verschiedener Flammschutzmittel Typen
- Flammschutzmittel für Polyurethan- und Polystyrolschäume
- Intumeszenzbeschichtungen für Stahl und Kabel



Brandschutz in Deutschland



- Todesopfer:
 - etwa 500 Tote durch Brände pro Jahr in D
 - etwa 75 % in Privatwohnungen
 - Rauchvergiftung wichtigste Todesursache
 - 6 000 schwer Verletzte durch Brände
- 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



Leicht entzündbare Materialien in Großbränden



- 2002-02-20 Rhode Island Club, USA
- 2001-01-01 Volendam, NL
- 2000-11-11 Kitzsteinhorn, A
- 1996-04-11 Dusseldorf Airport, D



Bauprodukte: Euro-Klassen



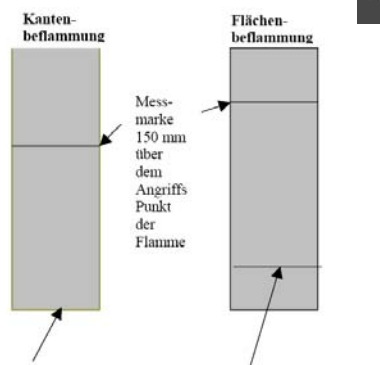
Class	criteria	fire scenarios	test
A1	no	fully developed fire	heat of combustion (Hc) + oven
A2	no contribution to a fire		SBI + (Hc or oven)
B	very limited	developing fire	SBI + small burner
C	limited		
D	acceptable		
E	acceptable reaction to fire	ignition phase, small fire	small burner
F	no criteria		no test

SBI definiert drei Klassen für:

- Rauchentwicklung: s1 ... s3
- Brennendes Tropfen: d0 ... d2

- Fußböden haben ein eigenes Klassifizierungssystem

Baustoffe: Kleinbrennertest DIN 4102



Prüfkörper: 190 mm x 90 mm x Prüfdicke

Prüfverfahren: einmaliges Beflammen
Beobachtung der Flammenhöhe (FH)

Bewertung: FH < 150 mm: B 2 = normal entflammbar
FH > 150 mm: B 3 = leicht entflammbar

Bild 2: Kleinbrenner nach EN-ISO 11925-1 Foto: BASF AG

*Baustoffe: Kleinbrennertest DIN 4102
PU Hartschaum*



**mit
Flammschutz**

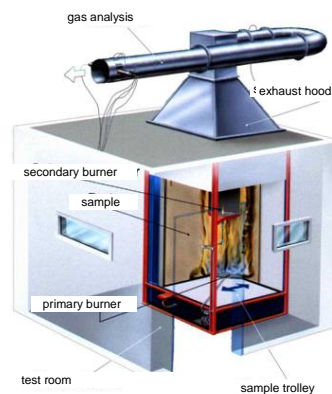


**ohne
Flammschutz**

SBI-Test for construction products



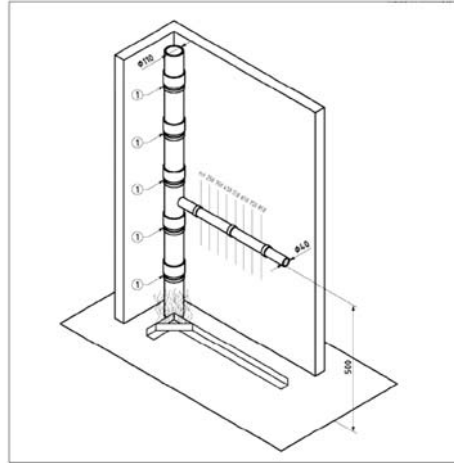
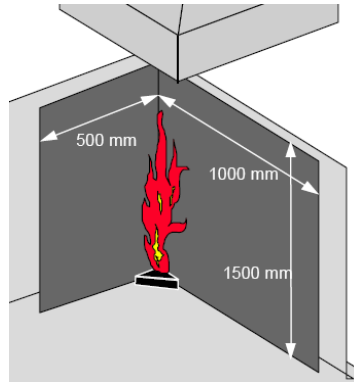
- SBI Single Burning Item
- PCS gross calorific potential (MJ/kg)
- FIGRA fire growth rate (W/s)
- THR total heat release (MJ)
- LFS lateral flame spread (m)
- TSP total smoke production (m²)
- SMOGRA
smoke growth rate (m²/s²)



Grafik: MPA-NRW Erwitte

SBI Prüfung an Bauprodukten

- Vorschlag zur Anordnung von Kunststoffrohren im SBI



Fußbodenbeläge - Brandtest



Foto: BASF AG

Bild 3: Flooring Radiant Panel Test nach
EN ISO 9239-1

DIN 4102 B1 Prüfung



- 4 Probekörper 1000*190 mm
- 10 min Beflammen Ringbrenner
- Restlänge > 150 mm
- Temperatur <200°C



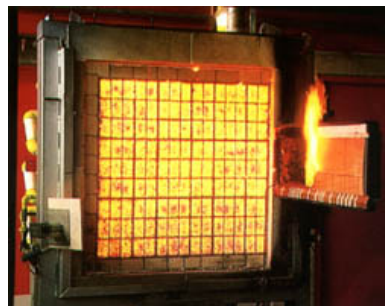
Foto: BASF AG

UK - BS 476 part 7 spread of flame



Radiator:

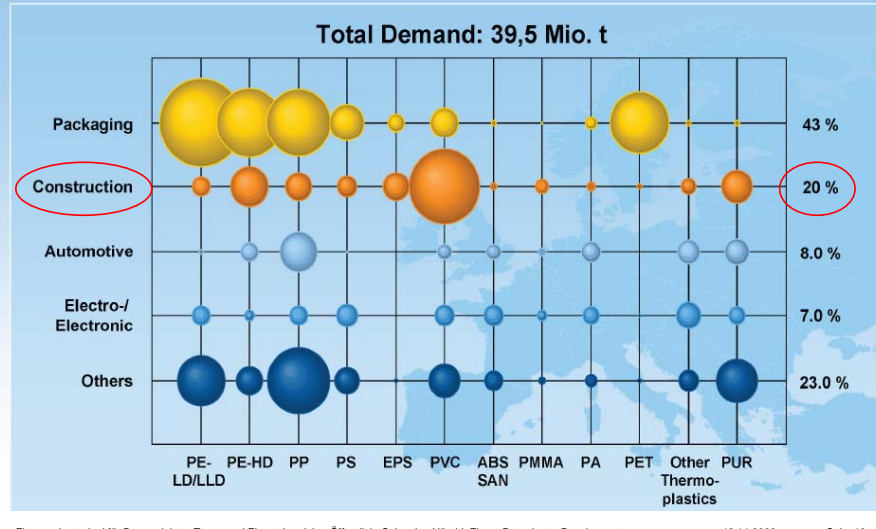
**35 kW/m²
10 min.**



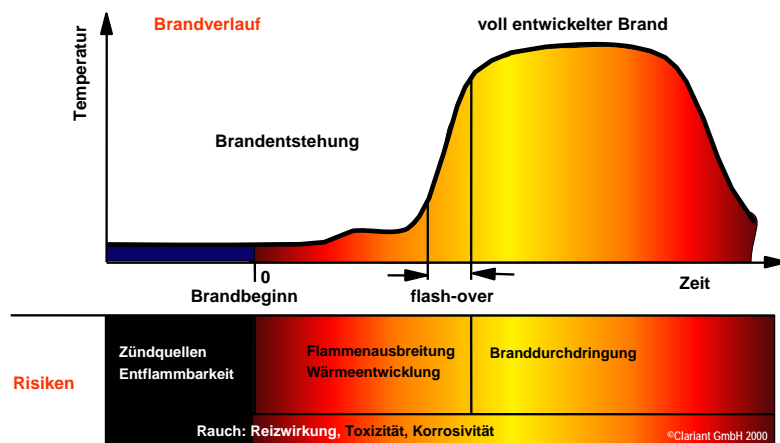
6 Specimens:

885 x 270 x max. 50 mm

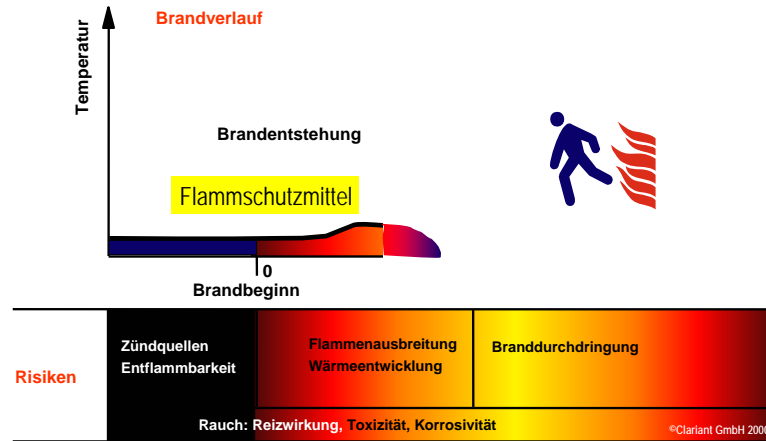
Western Europe Plastic Materials by End Use Segments 2006



Phasen eines Brandes

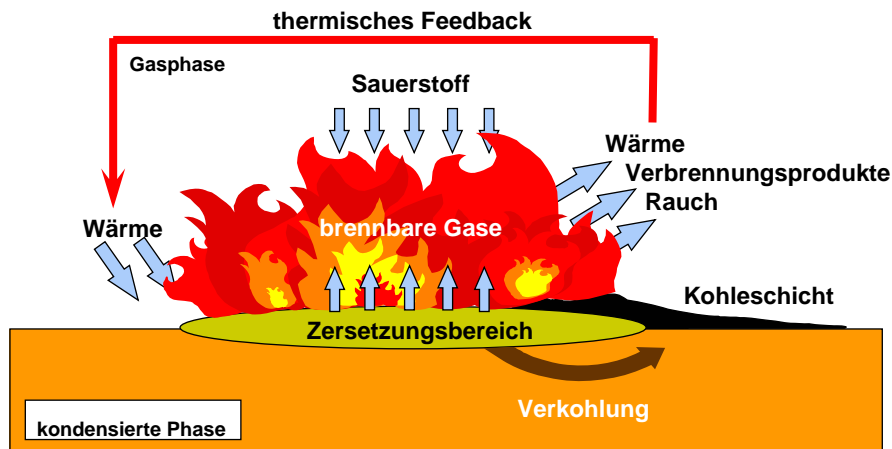


Phasen eines Brandes



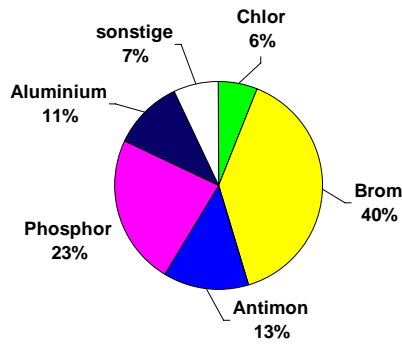
Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development 12.11.2008 Seite 15

Verbrennung von Kunststoffen



Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Flammschutzmittel - Produktfamilien



- Halogenhaltige Produkte (mit Antimonoxid als Synergist)
- Phosphorhaltige Produkte (organisch, anorganisch)
- Metallhydroxide (Aluminium- und Magnesiumhydroxid)
- sonstige (z.B. Stickstoff- und Borverbindungen)

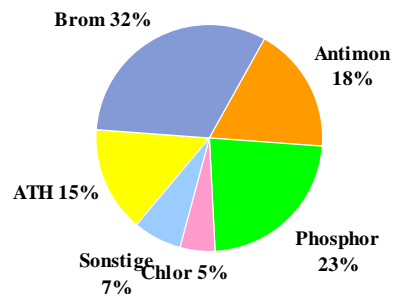
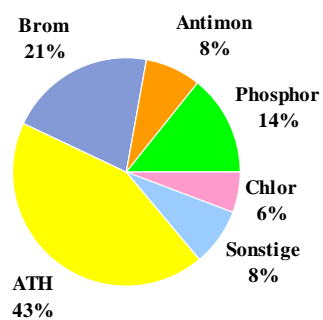
Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Flammschutzmittel weltweit



Menge ca. 1.200.000 tons

Wert ca. 2,3 Mrd US\$

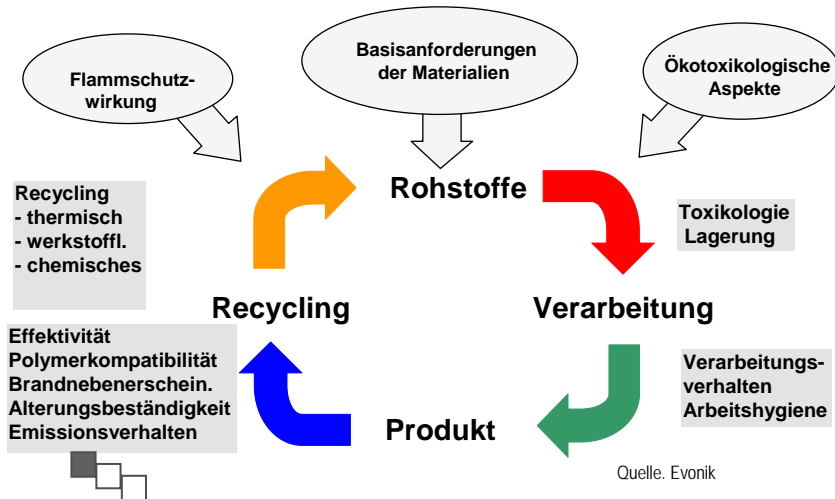


Source: SRI Consulting (2005)

Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

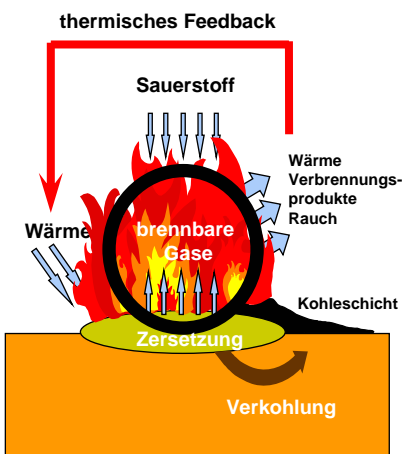
22.01.2007 Seite 18

Vielfältige Anforderungen an moderne Flammenschutzmittel



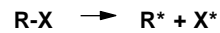
Flammenschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development 12.11.2008 Seite 19

Halogenhaltige Flammenschutzmittel Wirkprinzipien

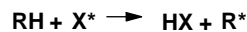


Unterbrechung der Radikalkettenmechanismen des Verbrennungsprozesses in der Gasphase:

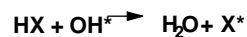
1) Freisetzung von Halogenradikalen ($X^* = Cl^*, Br^*$) aus dem Flammenschutzmittel (R-X)



2) Bildung von Halogenwasserstoffen (HX)



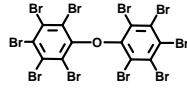
3) Neutralisation energiereicher Radikale



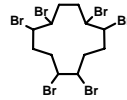
Flammenschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Halogenhaltige Flammschutzmittel

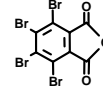
Produktbeispiele



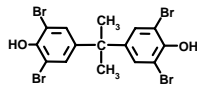
Decabromdiphenylether (Deca)



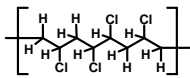
Hexabromcyclododecan (HBCD)



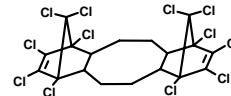
Tetrabromphthalsäureanhydrid



Tertabrombisphenol A (TBBA)



Chlorparaffine

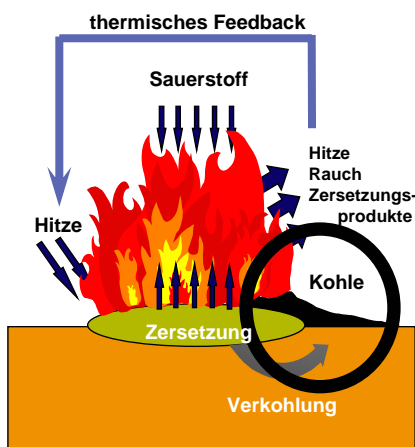


Dodecachlorpentacyclooctadecadien (Dechlorane)

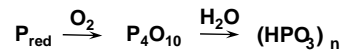
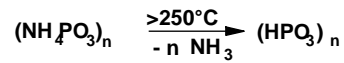
Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Phosphorhaltige Flammschutzmittel

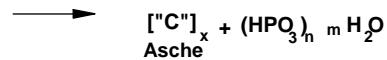
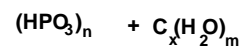
- Mechanismus -



Freisetzung von "Polyphosphorsäure" aus dem Flammschutzmittel



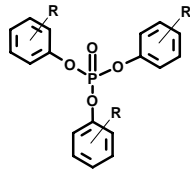
Ausbildung einer Schutzschicht durch die gebildete Polyphosphorsäure und durch Verkohlung, z. B. durch Wasserabspaltung



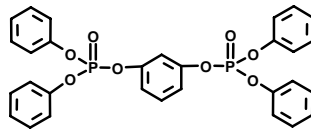
Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Phosphorhaltige Flammschutzmittel

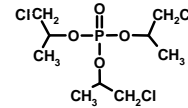
- Produktbeispiele -



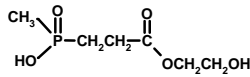
Triarylphosphate



Resorcindiphosphorsäureteträphenylester (RDP)



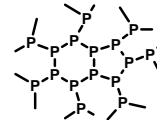
Trischlorpropylphosphat (TCPP)



Phosphinsäure-Derivate



Ammoniumpolyphosphat (APP)

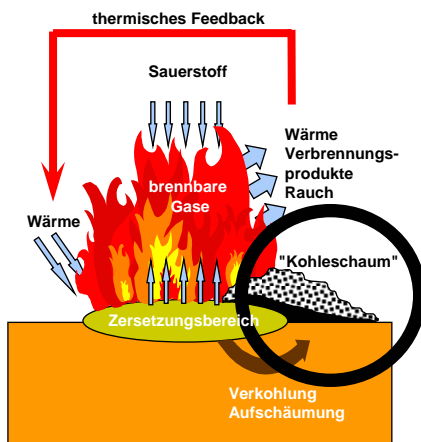


Roter Phosphor

kte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Intumeszenz-Flammschutzsysteme

Wirkprinzip (lat.: *intumescere* = anschwellen)



Ausbildung einer voluminösen, isolierenden Schutzschicht durch Verkohlung und gleichzeitiges Aufschäumen

Zusammensetzung eines Intumeszenz-Flammschutzsystems:

- 1) "Kohle"-Spender
(z.B. Polyalkohole, wie Stärke, Pentaerythrit)
- 2) Säurespender
(z.B. Ammoniumpolyphosphat)
- 3) Treibmittel
(z.B. Melamin)

Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

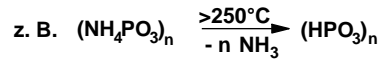
Intumeszenz-Flammschutzsysteme

Vorgänge des Intumeszenz-Mechanismus



1) Erweichen des Binders/Polymers (z.B. PP)

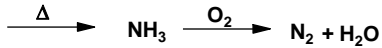
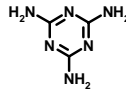
2) Freisetzung einer anorganischen Säure
(z.B. Ammoniumpolyphosphat)



3) Veresterung und Verkohlung,
z.B. von Polyalkoholen



4) Gasbildung durch das Treibmittel
(z.B. Melamin)



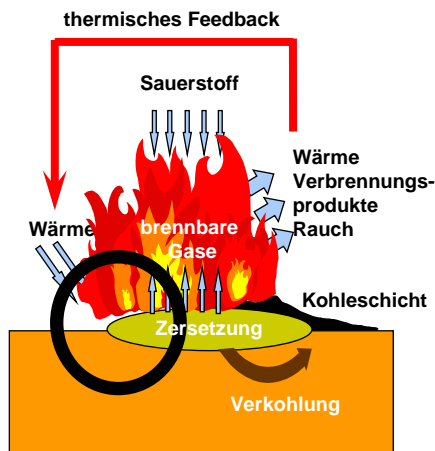
5) Aufschäumen des Gemisches

6) Verfestigung durch Vernetzungsreaktionen

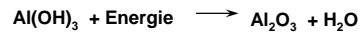
Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Aluminiumhydroxid/Magnesiumhydroxid

Wirkprinzipien



Zersetzung unter Energieverbrauch und Freisetzung von Wasser:



→ Kühlung des Polymeren

→ Verdünnung der Brandgase

Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

Flammschutzmittel für Kunststoffe

Vergleich



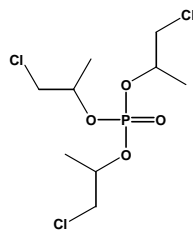
	Halogenierte FSM	Phosphorhaltige FSM	Al(OH) ₃ /Mg(OH) ₂
Wirkort	Gasphase	kond. Phase	kond./Gasphase
Wirkprinzip	chemisch	chemisch/physikalisch	physikalisch
Effizienz	+	+	-
Polymerkompatibilität	+	o	o
Brandnebenerscheinungen	-	+	+
Haupteinsatzgebiete	Styrolkunststoffe Styrolschäume	Polyamid Polyester Polyurethane	Elastomere (Kabel)

Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörd, Flame Retardants, Development

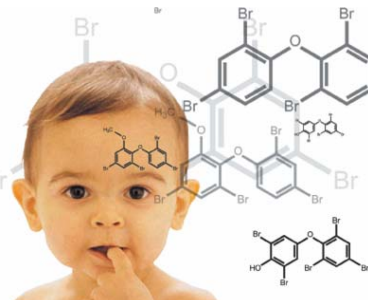
Concerns against flame retardants



- Concerns voiced in Europe on environmental impact, fate and toxicology of certain flame retardants
- Studies and publications on FRs presented in Germany, Sweden, Denmark, the UK and Switzerland
- Topics: Persistence, Bioaccumulation, Toxicity (PBT)
- Indoor air: phosphate esters



TCPP



Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörd,

Pressure on halogenated FRs



- »grey«/»black« lists of additives
 - e.g. car manufacturers: Global Automotive Declarable Substance List (GADSL), <http://www.gadsl.org/>
- brominated biphenyls and diphenylethers
 - voluntary commitment of the German chemical and plastics industry to discontinue their use (1986)
 - Sweden + Denmark are striving for EU wide ban (since 1999)
 - EU risk assessment of penta-, octa- and decabromo-diphenylethers: A ban on penta and octa-BDE as of August 2004
- Electro/electronics industry:
 - Strong commitments from leading OEMs to eliminate the use of brominated FRs (and some also PVC) in 2008

EU Risk Assessments



Summary of FR EU Risk Assessments

Flame Retardant	Status	Next Steps	Risks Identified	Conclusions	Classification
Penta-BDE	Concluded	---	Risk Assessment unfavorable	Banned in EU as of Aug 2004	---
Octa-BDE	Concluded	---	Some risks identified	Banned in EU as of Aug 2004	---
Deca-BDE	Concluded	Additional tests, monitoring, and emissions control in progress	None	- Safe for continued use - Emissions control program active	None
TBBPA	ENV: Finalized HH: Finalized	None	ENV: risk identified at one additive user plant only HH: None	- Not restricted for any applications - Authorities have emission requirements - Emissions control program active	R50/53
HBCD	ENV: Finalized HH: Finalized	Risk reduction strategy ongoing	Classified a PBT Risks identified	Will be transferred to the REACH Regulation – will have to undergo Authorization	R50/53

ENV = Environmental Sections, HH = Human Health Sections, PBT = Persistent, Bioaccumulative, and Toxic
R50/53 = Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment

Quelle:
Albemarle

EU Risk Assessments



Summary of FR EU Risk Assessments

Flame Retardant	Status	Next Steps	Risks Identified	Conclusions	Classification
TCEP	ENV: finalized HH: finalized	Risk reduction strategy under finalization	Repeated Dose Toxicity (RDT), Carc Reprotox	Will be transferred to the REACH Regulation – will have to undergo Authorization	T, R22, R51/53, R60, R40
TCP	ENV: finalized HH: under finalization	Final written procedure C&L decision will be transferred to the REACH	RDT	Will be transferred to the REACH	Xn, R22
TDCP	ENV: finalized HH: under finalization	Additional tests, monitoring, and emissions control in progress	RDT Carc	Will be transferred to the REACH	R51/53, R40
V-6	ENV: finalized HH: ongoing	Final discussions in April 2008	None	Plan to have completed by June 08	None

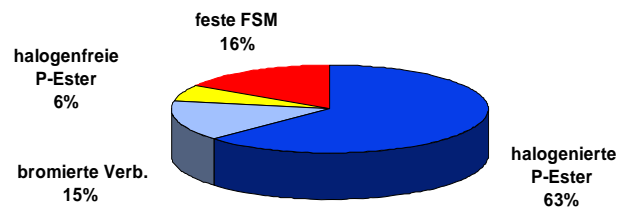
ENV = Environmental Sections
 HH = Human Health Sections
 R22 = Harmful if swallowed
 R40 = Carcinogenic category 3, limited evidence of a carcinogenic effect
 R51/53 = Toxic for aquatic environment, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
 R60 = Toxic to reproduction category 2 (CMR category 2)

Quelle:
Albemarle

Polyurethan - Flammschutzmittelmarkt



Gesamt-Weltmarkt 1999: ca. 105.000 t/a



Flammgeschützte PU Hartschäume



Anwendungen	Bau - Dämmplatten - Sandwichelemente - Ortschaum / Montageschaum
Brandtestmethode	DIN 4102 B 1/B 2; DIN EN 13501 B - E
Flammschutzmittel	Tris(chlorpropyl)phosphat (TCPP) bromierte/chlorierte Polyole Tetrabromphthalsäureanhydrid-Diol
Trends	Treibmittelumstellungen (z.B. Pentan, H ₂ O) Kostendruck höhere Indices (PUR/PIR; PIR) Euroklassen

Flammgeschützte PU Hartschäume

Verbesserung des Brandverhaltens



- Substitution von aliphatischen durch aromatische Polyetherpolyole
- Indexerhöhung (PUR → PIR) Übergang von Polyether- zu Polyesterpolyolen
- Nutzung nicht brennbarer Treibmittel (Pentan → 365mfc)
- Wahl geeigneter Deckschichten (Aluminiumfolie → Stahl)

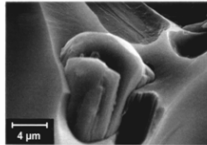
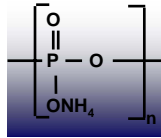
- Austausch von halogenierten Flammschutzmitteln durch nichthalogenierte flüssige oder feste Flammschutzmittel (z.B.)
 - Blähgraphit
 - roter Phosphor
 - Ammoniumpolyphosphat

Ammoniumpolyphosphat -

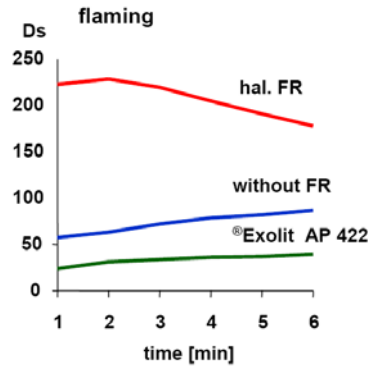
Ein Projekt zum halogenfrei flammgeschützten PUR-Hartschaum



- Exolit AP 422
- Sehr effektiv in Polyurethanen
- Migrationsfest
- Niedrige Rauchgasdichte
- Niedrige Rauchgastoxizität
- Einarbeitung als Dispersion



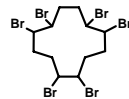
NBS Smoke Chamber / ASTM-E 662



Styrolschaum (XPS, EPS)



- Flammschutzmittel HBCD
- Risiken identifiziert (PBT, R50/53)
- Autorisierung unter REACH erwartet
- Industrie muß nach Alternativen suchen
 - derzeit keine halogenfreien Produkte wirtschaftlich einsetzbar
- VECAP Programm der Industrie



Hexabromcyclododecan (HBCD)

HBCD in Europe

- Commitment to HBCD textiles VECAP in EU-6 (B,DE,FR,NL,IT,UK) **70% committed**
- Commitment of the EPS/XPS industry in 2006 **>85% committed**

What is VECAP®?



- **V**oluntary – producer and user implemented
- **E**missions – identify sources of product emissions
- **C**ontrol – adjust procedures to minimize emissions
- **A**ction – dynamic, continuous improvement
- **P**rogram – focus on Best Practices to eliminate emissions

VECAP® Flow Diagram



Flammschutzmittel

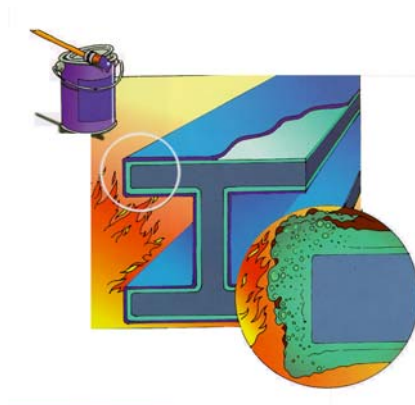
12.11.2008

Seite 37

Intumescent Coatings



- Steel constructions
 - Industrial Plants
 - Buildings
- Installation equipment
 - Cables
 - Cable Ducts
 - Sealants
- Timber / Timbering
 - Boxes
 - Doors
 - Roofs



Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

12.11.2008

Seite 38

Intumescenz Beschichtungen

Stahl Konstruktionen



■ Osaka Internationaler Flughafen



■ Köln Philharmonie

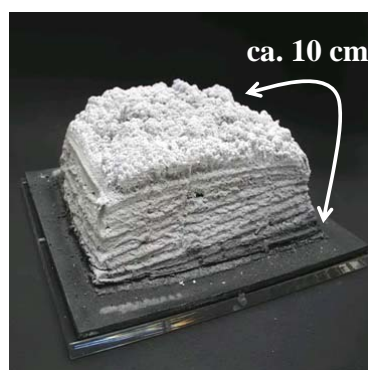


Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

12.11.2008

Seite 39

Intumescenzeffekt



Der Intumescenzschaum erreicht eine ca. 10 bis 100 fache Dicke der original aufgetragenen Beschichtung und isoliert das Basismaterial durch seine niedrige Wärmeleitfähigkeit.

Flammschutzmittel für Bauprodukte - Typen und Einsatzbereiche, Öffentlich, Sebastian Hörold, Flame Retardants, Development

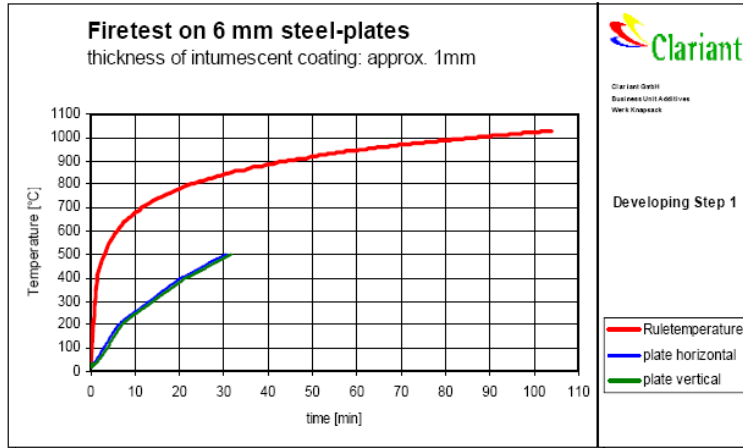
12.11.2008

Seite 40

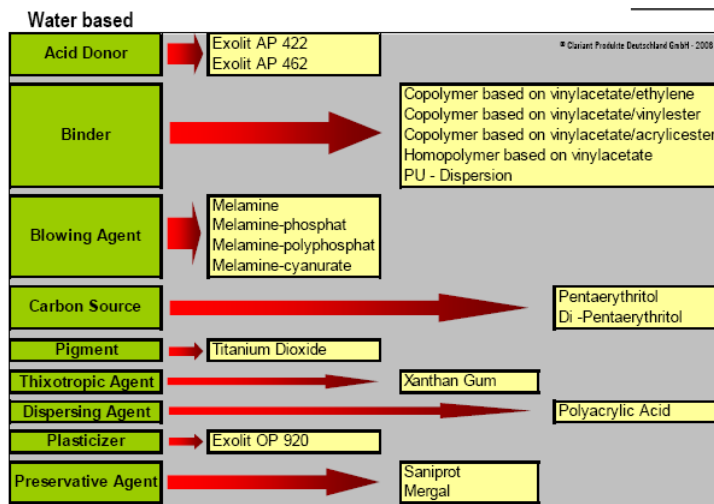
Intumeszent-Beschichtung



- Zeit bis die Temperatur der Stahlplatte 500°C erreicht



Intumeszent-Beschichtung



Flammschutzmittel für Bauprodukte - Zusammenfassung



- Flammschutzmittel erhöhen die Sicherheit von Kunststoffprodukten für den Verbraucher
- Flammschutzmittel machen preiswerte Wärmedämmung möglich
- Construction Products Directive bringt keine signifikanten Änderungen des Brandschutzes
- Vereinheitlichung der Brandnormen innerhalb der EU (SBI Test)
- Risk Assessments von Flammschutzmitteln
- Trend zu halogenfreien Produkten
 - Rauchgasdichte und -toxizität (Bau- & Transportwesen)
 - Image der Produkte (Unterhaltungselektronik)
- Zukunft von HBCD unklar

