

Metallphosphinate im Praxistest

Halogenfreier Flammenschutz. Mehr als ein Viertel der weltweit hergestellten Kunststoffe werden in Bereichen eingesetzt, für die spezifische Anforderungen zum Brandschutz bestehen. Wie der Praxistest eindrucksvoll belegt, bieten Flamm-
schutzsysteme auf der Basis von Metallphosphinaten eine exzellente Alternative zu herkömmlichen Varianten.

**RÜDIGER WALZ
THOMAS BAQUÉ**

Die meisten Kunststoffe sind relativ leicht zu entzünden und setzen im Brandfall schnell große Mengen an Wärme und Rauch frei, weshalb behördliche und industrielle Vorschriften weltweit ein Höchstmaß an Sicherheit hinsichtlich des vorbeugenden Brand-
schutzes fordern. Die Auflagen, unter denen Elektro- und Elektronikgeräte – und damit auch deren Kunststoffbauteile – betrieben werden dürfen, sind in zahlreichen internationalen Standards und technischen Regeln festgehalten. Weltweit führend sind die Regelwerke der Underwriters' Laboratories (UL-Normen) und der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC). Die zunehmende Verschärfung der internationalen Richtlinien zeigt sich an den in Arbeit befindlichen IEC-Anforderungen an die Flammwidrigkeit von Fernsehern und IT-Geräten. Ziel ist es, diese Geräte auch gegenüber externen Zündquellen sicherer zu machen. Denn aktuelle Studien belegen, dass bis zu 20 % solcher Brände nicht vom Gerät selbst, sondern von Zündquellen wie beispielsweise einer umgefallenen Kerze verursacht werden. Tritt die neue Richtlinie in Kraft, dürfen sich diese Geräte selbst dann nicht entzünden, wenn sie einer solchen Flamme 3 min lang ausgesetzt sind.

Prinzipiell steht für den Flammenschutz von Kunststoffen eine große Gruppe chemisch sehr verschiedener Verbindungen zur Verfügung. Sie alle haben die Eigenschaft, die Entzündbarkeit der Materialien herabzusetzen. Als wirkungsbestimmende Elemente sind häufig z. B. Brom, Chlor, Phosphor, Stickstoff oder Bor enthalten. Auch mineralische Flammschutz-

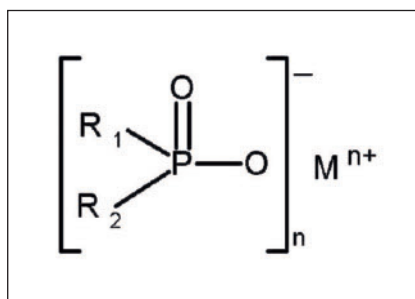


Bild 1. Chemische Struktur der phosphinatbasierten Flammenschutzmittel

mittel wie die Hydroxide des Aluminiums oder Magnesiums werden vielfach genutzt. Der flammhemmende Effekt kann sowohl auf chemischen Reaktionen als auch auf der Terminierung radikalischer Reaktionen in der Flamme oder auf physikalischen Effekten wie Verdünnung und Abkühlung der Verbrennungsumgebung beruhen. Aufgrund ihrer möglichen Umweltgefahren werden halogenhaltige Flammenschutzmittel schon seit einiger Zeit kontrovers diskutiert. Trotz ihrer universellen Wirksamkeit fordern unterschiedliche Organisationen und Verbände ihre

Substitution – die Nachfrage nach halogenfreien Systemen wächst signifikant. Mineralische Flammenschutzmittel wiederum sind nicht effektiv genug. Sie müssen dem Kunststoff in großen Mengen zugegeben werden, um die geforderten Brandschutzklassifizierungen zu erreichen. Das führt zu erheblichen Einbußen bei der mechanischen Belastbarkeit und wirkt sich außerdem auf die Gestaltungsfreiheit und das Gewicht der Kunststoffbauteile aus.

Mechanisch belastbar, maximale Sicherheit

Bei geringen Dosierungen hocheffektiv und nicht halogeniert – das sind die wesentlichen Kennzeichen einer neuen Generation von Flammenschutzmitteln. Die im Handel unter dem Namen Exolit OP (Hersteller: Clariant) erhältlichen Produkte basieren auf Metallphosphinaten (Bild 1).

Die Vorteile der neuen Produktklasse werden auch durch Untersuchungen der Frisetta Polymer GmbH & Co. KG, ▶

Sensibilisierung	nicht sensibilisierend (Kaninchen)
Mutagenität – Ames-Test – Geno-Toxizität in vivo	– nicht mutagen – keine experimentelle Indikation
Toxizität – Ratte – Daphnia – Fische – Bakterien – Algen	– LD50 > 2000 mg/g – EC50 > 100 mg/l (48 h, Daphnia magna) – LC50 > 100 mg/l (96 h, Zebrafisch) – EC50 = 1968 mg/l (3 h, Aktivschlamm) – NOEC > 180 mg/l (Scenedenemus subspicatus)
Allgemeine Angaben – nicht hautreizend – leicht augenreizend (nicht kennzeichnungspflichtig)	– 4h, Kaninchen – Kaninchenauge

Tabelle 1. Toxikologie der Phosphinate

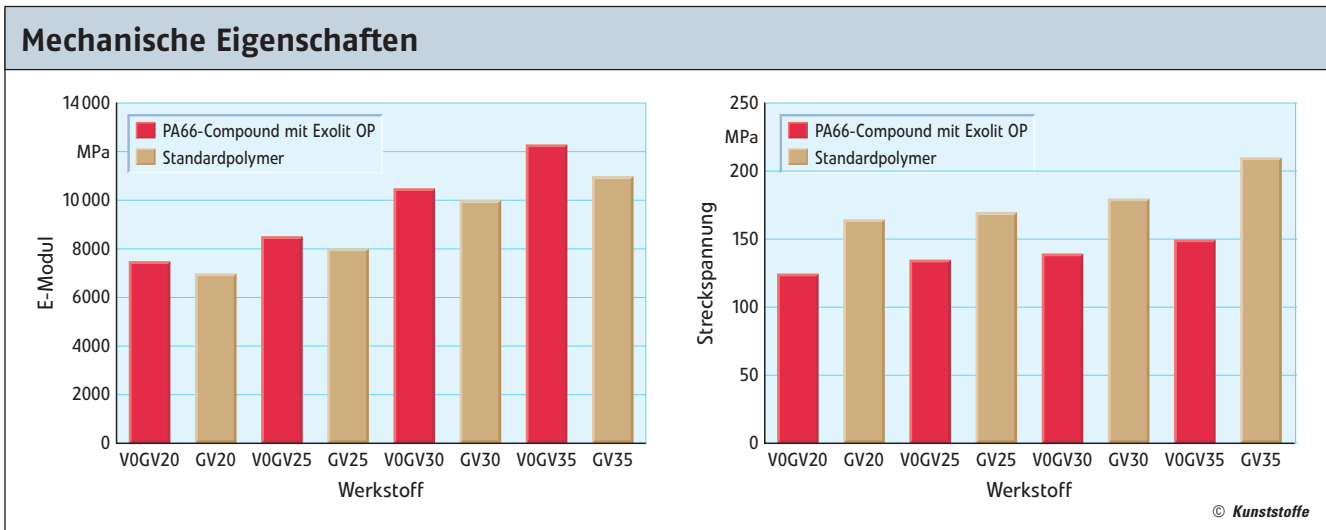


Bild 2. Änderung der mechanischen Eigenschaften von glasfaserverstärktem, flammgeschütztem Polyamid 66-Compound: Vergleich Exolit OP und Standard

Schönau, bestätigt. Das mittelständische Unternehmen aus dem Südschwarzwald gehört zu den führenden Herstellern hochwertiger Polyamid-Granulate, die hauptsächlich in der Elektro- und Automobilindustrie ihren Einsatz finden. Frianyl, ein glasfaserverstärkter Werkstoff auf Basis von Polyamid (PA 6 oder PA 66), wurde mit Exolit OP flammwidrig ausgerüstet und umfassend getestet.

Abgesehen von der sehr guten Wirksamkeit werden auch die mechanischen und elektrischen Kennwerte als exzellent eingestuft (CTI > 500 V). Bild 2 zeigt die Änderungen der mechanischen Eigenschaften der glasfaserverstärkten PA 66-Compounds. Im Vergleich zum Standardcompound zeichnet sich die Exolithaltige Variante durch einen etwas höheren E-Modul aus. Die Streckspannung ist

etwas geringer, die Schlagzähigkeit nahezu identisch.

Darüber hinaus sind die nicht halogenierten Produkte thermisch außerordentlich stabil (bis zu 350°C) und reagieren in der festen Phase. Dadurch wird einerseits die Rauchgasdichte minimiert, andererseits entstehen auch keine zusätzlichen korrosiven Gase. Durch die Ausbildung einer dichten Deckschicht, die teilweise aufschäumt, ist auch die Wärmefreisetzungsrate niedrig. Mit Exolit OP ausgerüstete Compounds erreichen problemlos die Einstufung UL94-V0, was sich selbst für geringe Wanddicken von 0,75 mm realisieren ließ.

Hervorragende Resultate wurden für die phosphinathaltigen Polyamid-Compounds auch bei den beiden wichtigen Glühdrahtprüfungen (Bild 3) erzielt: Der Glow Wire Flammability Index (GWFI)

i Hersteller	
Clariant GmbH	
Division Pigmente & Additive	
Am Unisys-Park 1	
D-65843 Sulzbach	
Tel. +49 (0) 61 96/7 57-8109	
Fax +49 (0) 61 96/7 57-8856	
www.clariant.com	

wird mit einer Temperatur von 960°C erfüllt. Bei der Glühdrahtprüfung zur Glow Wire Ignition Temperature (GWIT) handelt es sich um eine Prüfnorm, die speziell für Kunststoffbauteile in Haushaltsgeräten zum Einsatz kommt. Die in dieser Norm geforderte Temperaturbeständigkeit beträgt 775°C und wird ebenfalls nicht unterschritten.

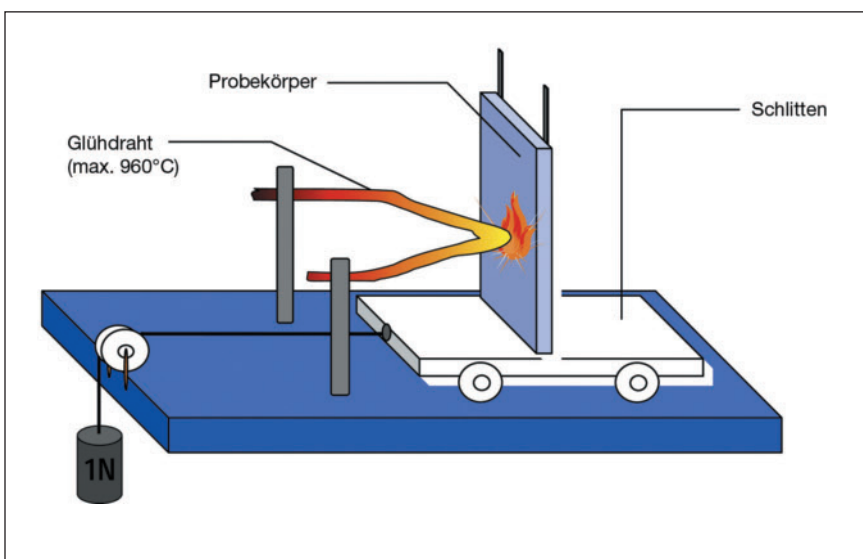


Bild 3. Versuchsapparatur für die Glühdrahtprüfungen (Test IEC 60695)

Toxikologisch unbedenklich

Ebenfalls überzeugend ist die Migrations- und Ausblühbeständigkeit der phosphinatbasierten Produkte, die auch allen wichtigen toxikologischen Anforderungen genügen (Tabelle 1).

Wegen ihrer geringen Wirkung auf Wasserorganismen (Fische, Daphnien, Bakterien und Algen) ist keine Kennzeichnung oder Einstufung notwendig. Selbst wenn die Phosphinate von einem Organismus aufgenommen werden, ist eine Bioakkumulation auszuschließen, da die Substanzen rasch wieder ausgeschieden werden. Wie die meisten Kunststoffadditive sind auch Phosphinate biologisch und chemisch relativ stabil und daher nicht leicht abbaubar.

Ökologischer Fußabdruck

Die Umweltverträglichkeit dieser Produkte wurde in einer Studie des Fraunhofer-Umsicht Instituts umfassend untersucht. Verschiedene Parameter standen dabei auf dem analytischen Prüfstand: Emissionsbildung während der Verarbeitung und im Brandfall, Messung leichtflüchtiger organischer Bestandteile (VOC), Auswaschbeständigkeit sowie die Toxizität der Verbrennungsprodukte – um an dieser Stelle nur die wichtigsten Punkte zu nennen. Alles in allem wird Exolit OP ein nicht nur im Vergleich zu herkömmlichen Flammenschutzmitteln gutes Zeugnis ausgestellt. So können mit Exolit OP auch alle bekannten Ökolabels erhalten werden. Es bietet sich besonders dann an, wenn der Gerätehersteller selbst Beschränkungen für halogenierte Flammenschutzmittel auferlegt.

Eine weitere Untersuchung bestätigt die Rezyklierbarkeit phosphinathaltiger Compounds. Die in Anlehnung an UL-Standards durchgeführten Testreihen mit Verbundwerkstoffen (Polyamid, PA, und Polybutylenterephthalat, PBT) zeigen, dass das Brandverhalten der Prüfkörper selbst nach sechsmaliger Granulierung unverändert der Klasse V0 nach UL 94 entspricht und die mechanischen Eigenschaften auf einem hohen Niveau bleiben (Bild 4, Tabelle 2). Produktionsabfälle können somit problemlos wieder in den Verarbeitungskreislauf rückgeführt werden.

Als zukunftsweisendes System sind die Produkte selbstverständlich mit den jüngst in Europa verabschiedeten Direktiven zu Elektroschrott, „Waste Electrical and Electronic Equipment“ (WEEE, 2002/96/EC), und zu Schadstoffen in Elektrogeräten, „Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment“ (RoHS, 2002/95/EC) kompatibel. Letztere verbietet unter anderem den Einsatz von bleihaltigen Komponenten in Leiterplatten, d. h. Lötoperationen müssen bei rund 30 Grad höheren Temperaturen durchgeführt werden. Kunststoffe und der

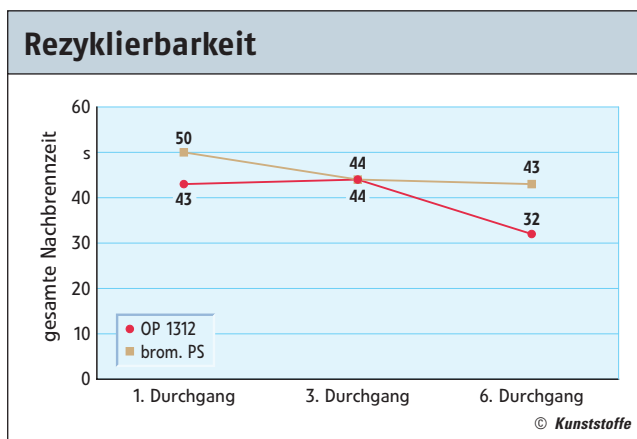


Bild 4. Rezyklierbarkeit von flammgeschützten PA 66 GF 30-Compounds: Prüfung nach der Norm UL 94 (Dicke des Prüfkörpers 0,8 mm)

	Basispolymer	mit OP 1312	mit brom. Polystyrol
1. Durchgang	keine Klassifizierung	V-0	V-0
3. Durchgang	keine Klassifizierung	V-0	V-0
6. Durchgang	keine Klassifizierung	V-0	V-0

Tabelle 2. Prüfung der Rezyklate von flammgeschützten PA 66-Compounds nach der Norm UL 94

benötigte Flammenschutz müssen daher thermisch besonders stabil sein. Bei den phosphinathaltigen Werkstoffen tritt selbst bei hohen Temperaturen weder Blasenbildung noch Verfärbung auf, wodurch die Herstellung halogenfreier Leiterplatten mit hohen Glasübergangstemperaturen möglich ist.

Alternative für herkömmliche Varianten

Gerade im Hinblick auf eine ganzheitliche Betrachtungsweise bieten die Flammschutzsysteme auf Phosphinatbasis eine exzellente Alternative zu herkömmlichen Varianten. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen die Vorteile der neuen Wirkstoffklasse deutlich auf. Verbesserte elektrische Eigenschaften, verbesserte Einfärbbarkeit, gute mechanische Eigenschaften, leichte Verarbeitbarkeit, ein ausgewogenes Preis-Leistungs-Verhältnis, Rezyklierbarkeit sowie die gute ökologische und toxikologische Beurteilung kennzeichnen das richtungsweisende System. Derzeit reichen die Anwendungen von Steck- und Schaltelementen auf Basis von PA und PBT, über starre und flexible Leiterplattenmaterialien bis hin zu Lötmasken, Lötstopplacken und anderen Nebenanwendungen für die Leiterplatte. Nicht zuletzt werden sie jetzt auch für Antiblockiersysteme, Klemmen und viele Installationsteile für die Automobil- und Elektronikindustrie eingesetzt. Mittlerweile sind die auf einer neuen Materialklasse basieren-

den Exolit OP-Produkte in vielen Ländern und Regionen der Welt registriert und somit auch aus diesem Grund problemlos einsetzbar. ■

DIE AUTOREN

DR. DIPL.-CHEM. RÜDIGER WALZ leitet bei der Clariant International Ltd., Muttentz/Schweiz, das Marktsegment Flammenschutzmittel in der Division Pigmente & Additive und ist dort gleichzeitig verantwortlich für Marketing und Technischen Service.

DR. THOMAS BAQUÉ ist Chemiker und leitet die Anwendungsforschung im Bereich Technik und Entwicklung bei der Frisetta Polymer GmbH & Co KG, Schönau.

SUMMARY KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL

Metal Phosphinates in Industrial Applications

HALOGEN-FREE FLAME RETARDANTS. More than a quarter of polymers produced worldwide are used in applications for which there are specific fire safety requirements. Industrial trials impressively demonstrated that flame retardant systems based on metal phosphinates are an excellent alternative to conventional formulations.

NOTE: You can read the complete article in our magazine **Kunststoffe international** and by entering the document number **PE104151** on our website at www.kunststoffe-international.com

i	Anwender
<p>Frisetta Polymer GmbH & Co. KG Oberfeldstr. 1 bis 5 D-79675 Schönau Tel. +49 (0) 76 73/8 29-62 Fax +49 (0) 76 73/8 29-50 www.frisetta-kunststoff.de</p>	