

## INTEGRATED CHEMICALS SPECIALTIES BV

Drachmeweg 18 T: +31 (0)252-419020

2153 PA Nieuw-Vennep F: +31 (0)252-415483

The Netherlands

I: [www.icspecialties.nl](http://www.icspecialties.nl) E: [Sales@icspecialties.nl](mailto:Sales@icspecialties.nl)

Rémi Hennink



# Overzicht & ontwikkelingen van vlamvertragers Introductie

1. Introductie ICS
2. Waarom vlamvertragers?
3. De soorten vlamvertragers
4. Werkzaamheid van (halogeen-vrije)  
vlamvertragers
5. Vlamvertragers in rubber
6. Trends



# 1. Introductie ICS

## Integrated Chemicals Specialties BV

Opgericht in 1975

11 werknemers

ISO 9001 gecertificeerd sinds 1996

Wij richten ons op de volgende industrieën:



# Unit Plastics

## Belangrijkste producten;

### Vlamvertragers:

- Vloeibare vlamvertragers; TCPP, TEP, BDP, RDP etc..
- Vaste vlamvertragers: ATH, AOM/ZST, etc..
- Rode fosfor masterbatches

### · Volledige reeks aan kunststof masterbatches:

- Vlamvertragers
- Antislip/blocking
- Stabilisatoren/UV
- Kleurstoffen
- Bonding agents & Lossingsmiddelen
- Vulstoffen



Overzicht & ontwikkelingen van

# Unit: Ceramics, rubber, adhesives and sealants

## Belangrijkste producten;

- **Keramiek/vuurvast:**
  - Aluminium oxides
  - Bariumsulfaat
  
- **Rubber:**
  - Anti tacks
  - Lossingsmiddelen
  - Bonding agents
  - Rubber chemicaliën (& masterbatches)
  - Vlamvertragers
  
- **Lijmen en kitten:**
  - Bindmiddelen
  - Additieven
  - Vlamvertragers
  - Vulstoffen: Kaolin, PCC etc.



Overzicht & ontwikkelingen van

## 2. Waarom vlamvertragers?

**Brand levert gemiddeld aantal doden van:**

<u>Mens per miljoen inw gem.</u>	<u>Land</u>	<u>Jaar</u>
6.7	Frankrijk	2008
8.1	Groot Brittanië	2006
13.2	Verenigde staten	2007
104	Rusland	2008

**Geschatte kosten direct aan brand to te**

<u>Kosten</u>	<u>Land</u>
4,450 miljoen euros	Frankrijk
17,500 miljoen dollars	USA
2,850 miljoen euros	Duitsland
110 Miljoen dollars	Singapore



Bron EFRA

**Economische schade NL circa 0.3 % BNP (588**

**Mlrd 2010)**

**-> 1.8 Miliard Euro 2010**

Overzicht & ontwikkelingen van





## 2. Waarom vlamvertragers?

### VLAMVERTAGERS GEVEN MEER TIJD!

Circa 75 % van slachtoffers in privé-woningen

#### Minder kans op:

- Acuut vergiftiging : CO, HCN - dodelijk binnen enkele minuten
- Irritatie : HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, aldehyden

· Minder kans op:  
aromatische  
koolwaterstoffen  
& furanen  
roetdeeltjes



· Minder kans op:  
:polycyclische

alogeneerde dioxinen  
& geabsorbeerd op

Bronnen: EFRA & PINFA

Overzicht & ontwikkelingen van



## 3. De soorten vlamvertragers

Er zijn geen 'universele' vlamvertragers

Er is heel veel diversiteit:

- Bijv. circa 75 verschillende commerciële gebromeerde vlamvertragers
- Veel vormen/fijnheden van ATH
- Veel producten als fosfor donor
- Nano clays
- Stikstof donoren
- Etc..

Uitgangspunt verdeling in 2 groepen;

- Halogeen houdende vlamvertragers (BR, CL, F, I)
- Halogeen vrije vlamvertragers -> Meeste ontwikkeling





# 3. De soorten vlamvertragers

## Halogeen houdende

- **Tris(2-chloroethyl) phosphate 115-96-8**
- **Poly(2,6-dibromo-phenylene oxide) 69882-11-7**
- **Tetra-decaboro-diphenoxy-benzene 58965-66-5**
- **1,2-Bis(2,4,6-tribromo-phenoxy) ethane ” 37853-59-1**
- **3,5,3,5-Tetrabromo-bisphenol A (TBBA) 79-94-7**
- **TBBA, unspecified 30496-13-0**
- **TBBA-epichlorhydrin oligomer 40039-93-8**
- **TBBA-TBBA-diglycidyl-ether oligomer 70682-74-5**
- **TBBA carbonate oligomer 28906-13-0**
- **TBBA carbonate oligomer, phenoxy end capped 94334-64-2**
- **TBBA carbonate oligomer, 2,4,6-tribromo-phenol terminated 71342-77-3**
- **TBBA-bisphenol A-phosgene polymer 32844-27-2**
- **Brominated epoxy resin end-capped with tribromophenol**
- **TBBA-(2,3-dibromo-propyl-ether) 21850-44-2**
- **TBBA bis-(2-hydroxy-ethyl-ether) 4162-45-2**
- **TBBA-bis-(allyl-ether) 25327-89-3**
- **TBBA-dimethyl-ether 37853-61-5**
- **Tetrabromo-bisphenol S 39635-79-5**
- **TBBS-bis-(2,3-dibromo-propyl-ether) 42757-55-1**
- **2,4-Dibromo-phenol 615-58-7**
- **2,4,6-tribromo-phenol 118-79-6**



# 3. De soorten vlamvertragers

## Halogeen houdende vervolg

- 2,4,6-Tribromo-phenyl-allyl-ether 3278-89-5
- Tribromo-phenyl-allyl-ether, unspecified 26762-91-4
- 2,4-Dibromo-phenol 615-58-7
- 2,4,6-tribromo-phenol 118-79-6
- Pentabromo-phenol 608-71-9
- 2,4,6-Tribromo-phenyl-allyl-ether 3278-89-5
- Tribromo-phenyl-allyl-ether, unspecified 26762-91-4
- Bis(methyl)tetrabromo-phthalate 55481-60-2
- Bis(2-ethylhexyl)tetrabromo-phthalate 26040-51-7
- 2-Hydroxy-propyl-2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl-TBP 20566-35-2
- TBPA, glycol-and propylene-oxide esters ' 75790-69-1
- N,N-Ethylene –bis-(tetrabromo-phthalimide) 32588-76-4
- Ethylene-bis(5,6-dibromo-norbornane-2,3-dicarboximide) 52907-07-0
- 2,3-Dibromo-2-butene-1,4-diol 3234-02-4
- Dibromo-neopentyl-glycol 3296-90-0
- Dibromo-propanol 96-13-9
- Tribromo-neopentyl-alcohol 36483-57-5
- Poly tribromo-styrene 57137-10-7



**Voorbeelden van gebruikte producten door IBM!**

Overzicht & ontwikkelingen van

# 3. De soorten vlamvertragers

## Halogeen vrije

- Aluminium-tri-hydroxide (ATH)
- Magnesium-hydroxide
- Boehmite (AOH)
- Fosfor gebaseerde
- Zinc borate
- Zink stannate
- Zink Hydroxystannate
- Red phosphorus
- Phosphate esters
- Melamine
- Melamine cyanurate
- Melamine phosphate
- Melamine borate
- Ammoniumpolyphosphate (APP)
- Nanoclay



# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

## Definitie van

### brand:

Brand is een gehucht behorende tot de gemeente Nuth. Het is een van de zogenaamde Bovengehuchten van Nuth en ligt in de nabijheid van de Platsbeek

Of :

**Een snelle, persistente chemische reactie, welke licht en warmte afgeeft, bij de exotherme comb**



**brandstof en zuurstof.**

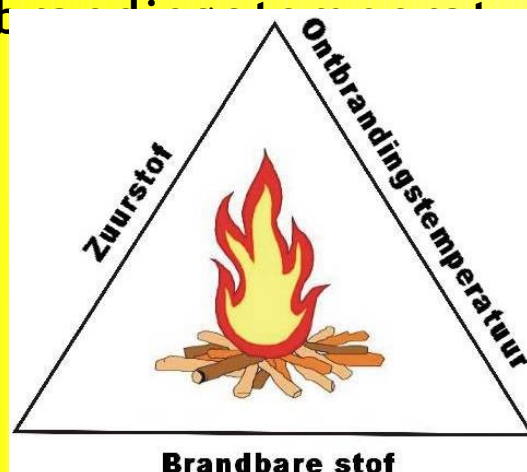


# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

De drie belangrijkste factoren weer die invloed hebben bij een brand:

- Brandstof
- Zuurstof
- Ontstekingsbron of ontstekingsbron



Warmte wordt  
als  
4e factor  
genoemd

Brandvertragers functioneren voornamelijk door hun invloed op een of meerder van deze 3/4 factoren.

Voor vlamvertraging in polymeren andere belangrijke





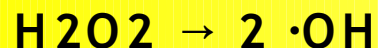
# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

Het brand mechanisme is een radicaalreactie.

Voor koolwaterstoffen, zoals kunststoffen, hout en textiel, verloopt

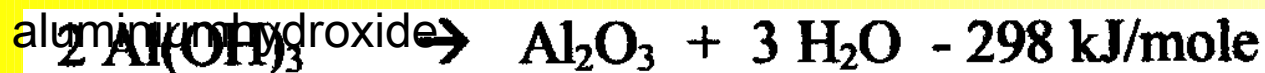
die radicaalreactie schematisch mogelijk op de volgende manieren:



# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

1. ATH -> Aluminiumtrihydraat,



Ontleed bij circa 200 graden Celsius

1. **Ontrekt warmte**, waardoor minder brandbare gassen ontstaan
2. **Char / AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** reflecteert gassen  
-> zuurstof minder makkelijk naar de brandbare stof en vice versa
3. **Verdringt/verdunt de zuurstof** door de waterdamp

Nadeel kan zijn dat relatief veel ATH nodig is om een goede werking te verkrijgen

2. Magnesiumhydroxide heeft een vergelijkbare werkzaamheid,

maar ontleed bij circa 340 graden Celsius.



# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

## 3. Fosfor (P):

Vele soorten P bronnen: fosfonaten, fosfinaten, fosfaatesters, rode fosfor ed..

• Pyrolyse (ontleding) in vaste fase van polymeren

-> een koolstofrijke, dichte char aan de oppervlakte van het polymeer. (oa water verwijderen, vorming)

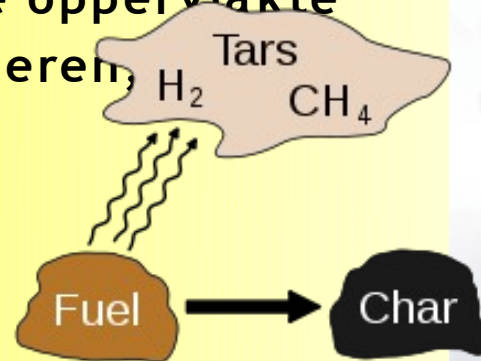
-> zuurstof minder toegang

-> vertraging oxidatie, brandstof is niet

meer in de oorspronkelijke vorm aanwezig



Voorbeelden van mogelijke reacties:



# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

## 3. Fosfor (P)

- In de gas fase door reacties te remmen\*.
- > radicalen vervangen door minder efficiënte of gecombineerd tot onschadelijke producten ( $R\cdot + R\cdot \rightarrow R_2$ )

- Verbetering van interscumescent (schuim) actie

Intumescent paint PYRO PRO ACRYLIC - YouTube.flv

Algemeen:

- Minder/geen zure gassen in de gasfase is -> lage rookdichtheid
- Minder bijwerkingen (HCl of HBr)
- Nadeel in combinatie met vocht -> Corrosie (elektronica)

\*Literatuur vermeld dat meer als 100 reacties te benoemen zijn.

Op gewicht % basis, is fosfor vaak efficiënter dan broom



# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

## 4. Nanoclays

Bijvoorbeeld: Silica, Aluminosilicaat of Montmorilloniet.

-platte plaatjes

-1 nanometer dik x 500 nanometer lang en breed

-> een heel groot oppervlak.

Brand

->polymeer verdwijnt

->deeltje dichter tegen elkaar

-> betere barrière



-Geen chemische reactie

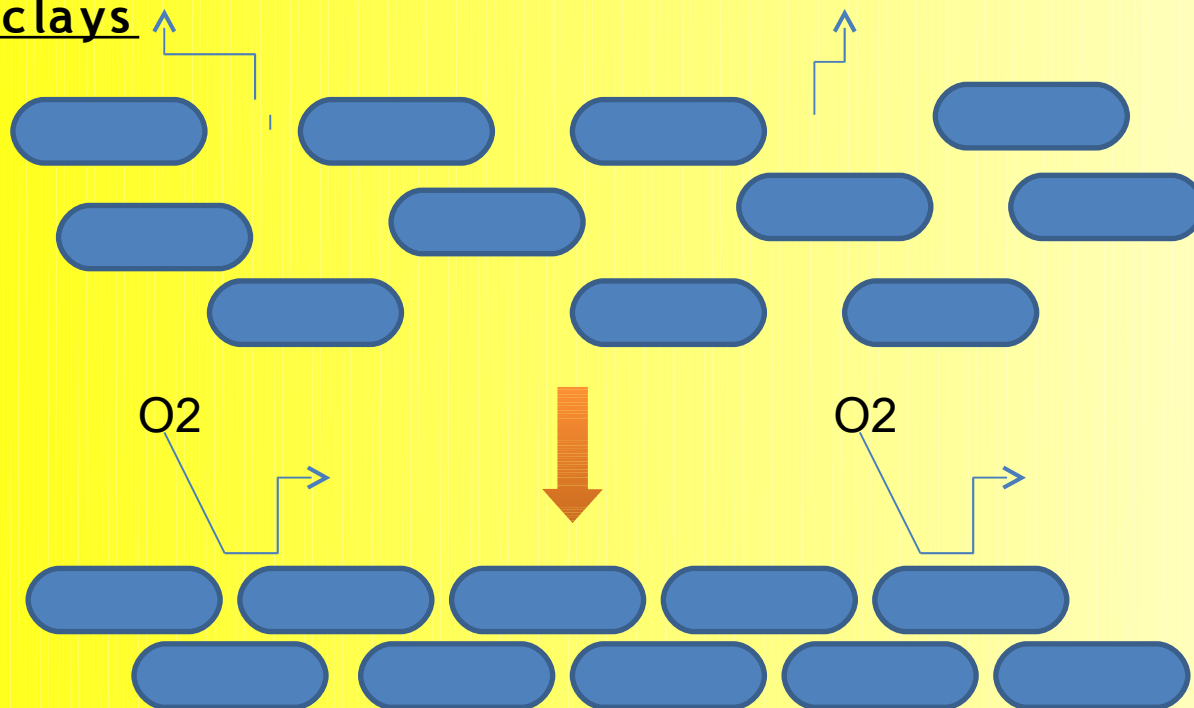
-In combinatie met C -> Char gevormd



# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeen vrij)

## 4. Nanoclays



Vereenvoudigde weergave werkzaamheid Nanoclay



# 4. Werkzaamheid van vlamvertragers

(focus op halogeenvrij)

## 5. Melamine & derivaten

A) Melamine -> Melamine-zouten (endotherme reactie)  
-> daling van temperatuur

B) Endotherme sublimatie zouten-> daling v temperatuur

C) Decompositie van het zout-> verdere verlaging vd temperatuur

-> Stikstof verdringing O<sub>2</sub>



# 5. Vlamvertragers in rubber

Voornamelijk Neopreen

## 1. ATH

Synergisten : Zinkboraat, Zinkhydroxy stannate (rook onderdrukking)

ZHS in NR compound.

Sample	LOI % NBS (flaming mode)	smoke Dmc/g	Smoke reduction %
Control	18.1	54.0 e	
50% ATH	28.9	14.5	73
50% ATH þ 2.5% ZHS	30.7	9.7	82

Source David J.Kind \_ T. Richard Hull, Polymer degradation and stability

2. ATR met Halogeen zoals Chloorparrafines bijv.

3. Fosfor bijv. fos faatesters , rode fosfor in EVA

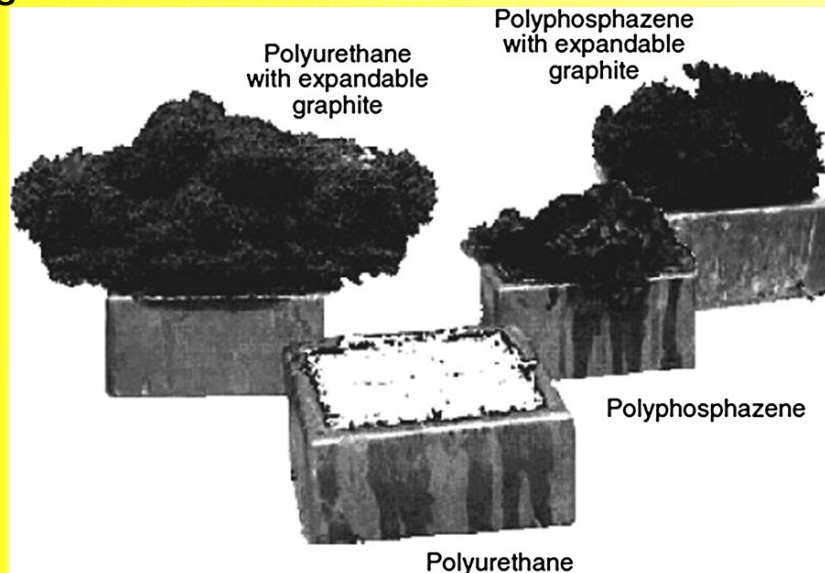
4. Melamine & derivaten



# 5. Vlamvertragers in rubber

## 5. Expandeerbaar Grafiet vormt CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O bij ontleding

Toepassing ook in Latex



6. Inerte vulstoffen -> brand verminderend -> warmte opgenomen

Carbon black helpt bij het maken van een char



# 5. Vlamvertragers in rubber

## Ervaringen ICS

Synergy by innovation 

Synergy by combination

Vele synergisten combinaties zijn getest door diverse bedrijven

Vb. Rode Fosfor & Melaminefosfaat -> 1+1=3

Voorbeeld in SBR (BS 6853, minimale LOI 45%) :

- ATH 10%
- Melagard MP 9% (Melamine fosfaat)
- Masteret 40470 B2XF 4,5% (Rode fosfor in EVA)
- Silica (% not disclosed)

EPDM werkt met vergelijkbare combinaties & ontwikkelingen van





# 6. Trends

**Halogeen  
Free**

VS EPA doet nieuw onderzoek naar broom gebaseerde vlamvertragers

ENFIRO identifies PIN flame retardants with a good environmental and health profile

ICL advances with TDCP replacement

US market for flame retardants expected to grow

PIN flame retardants are a growing segment

**Antimony  
out**

Reach leidt tot verwijdering van een aantal producten en spelers

Fire safe thermoplastics for railway interiors

New PIN flame retardants for cotton

Note PIN = Phosphorous, Inert and Nitrogen

Overzicht & ontwikkelingen van



# Slo t

## Bij Integrated Chemicals Specialties verkrijgbaar:

### Vlamvertragers:

- ATH
- Expandable grafiet
- Melamineboraat
- Melaminecyanuaraat
- Melaminefosfaat
- MG(OH)<sub>2</sub>
- Phos lite's
- Fosfor gebaseerde vloeibaar  
oa TCP, TEP, RDP, BDP, ed.
- Rode Fosfor Masterbatches
- Fosfor gebaseerde mengsels
- Chlorinated Paraffin 70%

### Rookonderdrukkers:

- AOM
- Zink hydroxyStannate
- Zink Stannate
- Zinkboraat
- Overige op aanvraag



S lo  
t

Vragen  
?

