

## Entwicklung einer umweltfreundlichen halogenfreien Flamm- schutzbeschichtung auf Basis neuer Hochleistungsmetall- hydroxide im Submikronbereich

Yvette Dietzel, Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V., Chemnitz

### Ziel des Forschungsvorhabens

Ziel des IGF-Vorhabens 17358 BR / 1 war die Entwicklung einer umweltfreundlichen, halogenfreien Flamm-  
schutzbeschichtung auf Basis mineralischer, besonders fein ausgefallter Hochleistungsmetallhydroxide wie  
Aluminiumtrihydroxid (ATH), Aluminiumoxidhydroxid (AOH) und Magnesiumhydroxid (MDH) im Submikron-  
bereich für Objekt- und Automobiltextilien. Der Begriff Submikron wird für einen Partikelgrößenbereich von  
100 nm – 500 nm benutzt. Es sollte der Nachweis erbracht werden, dass mit einem reduzierten Flamm-  
schutzmitteleinsatz an submikronen Metallhydroxiden im Beschichtungscompound, d. h. einer Reduzierung  
des Gehalts um bis zu 15 %, gleiche oder bessere flammhemmende Eigenschaften erreicht werden können  
als mit Metallhydroxiden nach dem Stand der Technik.

### Experimentelle Grundlagen

#### Flammhemmende Beschichtungen (Additive, Binder, Substrat)

Die hier aufgeführten Ergebnisse zum Einfluss der Modifikation und der Partikelgröße von Metallhydroxiden  
auf die flammhemmenden Eigenschaften einer Rückenbeschichtung werden am Beispiel eines Möbelbezugs-  
stoffes aus 63 % Polyester / 37 % Polyamid (320 g/m<sup>2</sup>) dargelegt.

Die Hochleistungsmetallhydroxide (Aluminiumtrihydroxid, Aluminiumoxidhydroxid und Magnesiumhydroxid)  
liegen in unterschiedlichen Qualitäten im Submikron- und Mikronbereich vor.

- APYRAL® 16 (ATH, Partikelgröße D<sub>50</sub> ca. 16 µm; Nabaltec AG)
- APYRAL® 200 SM (ATH, Partikelgröße D<sub>50</sub> ca. 0,4 µm, Nabaltec AG)
- ACTILOX® 200 SM (AOH, Partikelgröße D<sub>50</sub> ca. 0,35 µm, Nabaltec AG)
- FLACAVON® ALH (Wässrige Dispersion einer halogenfreien, anorganischen Aluminiumverbindung  
(Metalloxid), Schill+Seilacher GmbH)
- Magnifin® H-3 (MDH, Partikelgröße D<sub>50</sub> ca. 2,5 µm, Martinswerk GmbH)
- Magnifin® H-10 (MDH, Partikelgröße D<sub>50</sub> ca. 1 µm, Martinswerk GmbH)
- WorléeAdd FR 5000 (verkapselte Phosphorverbindung; Worlée-Chemie GmbH)

Als Synergisten für die Metallhydroxide wurde vorzugsweise Montmorillonit verwendet.

- Nanoclay: Nanofil® SE 3000 (neue Bezeichnung: CLOISITE®; Montmorillonit, LOI-Wert: 56; Nordmann,  
Rassmann GmbH)
- Zinkverbindung: FLACAVON® 275 (Zinkborat, Schill+Seilacher GmbH)

Als Bindersystem für die partikulären Metallhydroxide kam in Absprache mit den Mitgliedern des Projekt-  
begleitenden Ausschusses u. a. Supron® U 2368 mit einem Feststoffgehalt von ca. 60 % (Ethylen-Vinylacetat  
(EVA), Weserland GmbH) zum Einsatz.

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden unterschiedliche Rezepturen für flammhemmende metallhydro-  
xidhaltige Beschichtungen im Direktverfahren unter Variation der folgenden Parameter entwickelt:

- Versuche mit einem Metallhydroxid
- Kombination von feinem mit grobem ATH mit und ohne Synergist (Variation der Partikelgrößen)
- Kombinationen von feinem und grobem ATH mit AOH mit und ohne Synergist (Kombination der Metallhydroxid-Typen)
- Kombination von feinem und grobem ATH mit feinem MDH mit und ohne Synergist
- Kombinationen von AOH mit feinem MDH mit und ohne Synergist
- Kombination von AOH mit grobem MDH mit und ohne Synergist.

Der Möbelbezugsstoff wurde rückseitig beschichtet. Um die Eindringtiefe der Beschichtung in die Gewebestruktur zu verringern und um eine möglichst geringe Schichtauflage auf dem Möbelbezugsstoff realisieren zu können, wurde das Gewebe im Vorfeld der Rückenbeschichtung am Mathis-Laborfoulard mit einem nicht auskondensierten Fluorcarbon ausgerüstet.

- 50 g/l RUCO-GUARD® AIR 6 + 4 g/l RUCO-GUARD® LAD
- Druck: 2 bar
- Walzengeschwindigkeit: 2 m/min
- Trocknung: 3 min bei 100 °C

Für die Direktbeschichtung wurden die Beschichtungspasten auf der Ware vor die Rakel gelegt (Walzenraket/Schuh rakel) und bei 100 °C im Trockner der Beschichtungsanlage kondensiert (Abb. 1).



Abb. 1: Beschichtete Ware am Auslauf des Trocknungsabteils des Mathis-Laborfoulards /Göb/

### Analyse der Gebrauchseigenschaften

Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Bewertung des Brennverhaltens nach DIN 4102-1 (B2). Die Gleichmäßigkeiten der Schichtauflagen sowie die Schichthomogenitäten mit und ohne dispergierten Flammschutzmitteladditiven wurden mit Lichtmikroskopaufnahmen ausgewertet.

## Resultate

### Mikroskopaufnahmen der Beschichtungen

In Abb. 2 sind Stereomikroskopaufnahmen und in Abb. 3 Fotoaufnahmen ausgewählter Beschichtungsbeispiele abgebildet. Die Supron® U 2368-Beschichtung ohne Flammschutz (V 3) weist eine hohe Anzahl an Blasen unterschiedlichen Durchmessers auf, die innerhalb der gesamten Beschichtungstiefe verteilt sind. Da keine zusätzliche Pigmentierung vorgenommen wurde, ist die Beschichtung relativ transparent.

Die Beschichtung mit den feinen ATH-Partikeln (V 6: 15 % APYRAL® 200 SM) ist glänzender aber opaker als die Beschichtung V3. Die feinen Flammschutzmitteladditive lagern sich zu verschiedenen großen Agglomeraten

zusammen, welche in der Beschichtung gleichmäßig verteilt sind. Es sind einige relativ große Luftblasen zu erkennen, deren Anzahl weit unterhalb der unpigmentierten Beschichtung liegt.

Die APYRAL®-Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 16 µm konnten gut im Bindersystem dispergiert werden und sind in den Beschichtungen (z. B. V 7: 25 % APYRAL® 16) optisch nicht zu erkennen. Allerdings weisen diese Beschichtungen eine sehr hohe Anzahl an Luftblasen kleineren Durchmessers vor allem an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Textil auf.

Die Kombination der verschiedenen ATH-Partikel (z. B. V 17: 10 % APYRAL® 200 SM + 10 % APYRAL® 16) weist Merkmale beider zuvor betrachteter Beschichtungen auf. Es sind zahlreiche kleine sowie größere Luftblasen und Agglomerate zu finden.

Bei der Kombination der Flammschutzmitteladditive mit dem Synergisten Nanofil® entstehen die größten Agglomerate (V 21: 10 % APYRAL® 200 SM + 5 % APYRAL® 16 + 5 % Nanofil® SE 3000). Je feiner die Partikel sind, desto schlechter lassen sie sich aufgrund der Agglomeratbildung im Binder dispergieren. Die Anzahl der kleinen Luftblasen hat zugunsten größerer abgenommen. Auch hier verhindern die Luftblasen eine vollständige Benetzung der Substratoberfläche.

Die Agglomeratbildung tritt vor allem bei den Beschichtungen mit feinen Flammschutzpigmenten wie APYRAL® 200 SM, Magnifin® H-10 und Nanofil® auf. Eine homogene Dispergierung (ohne Klümpchenbildung) wird bei der Verwendung der einzelnen Hydroxide erreicht.

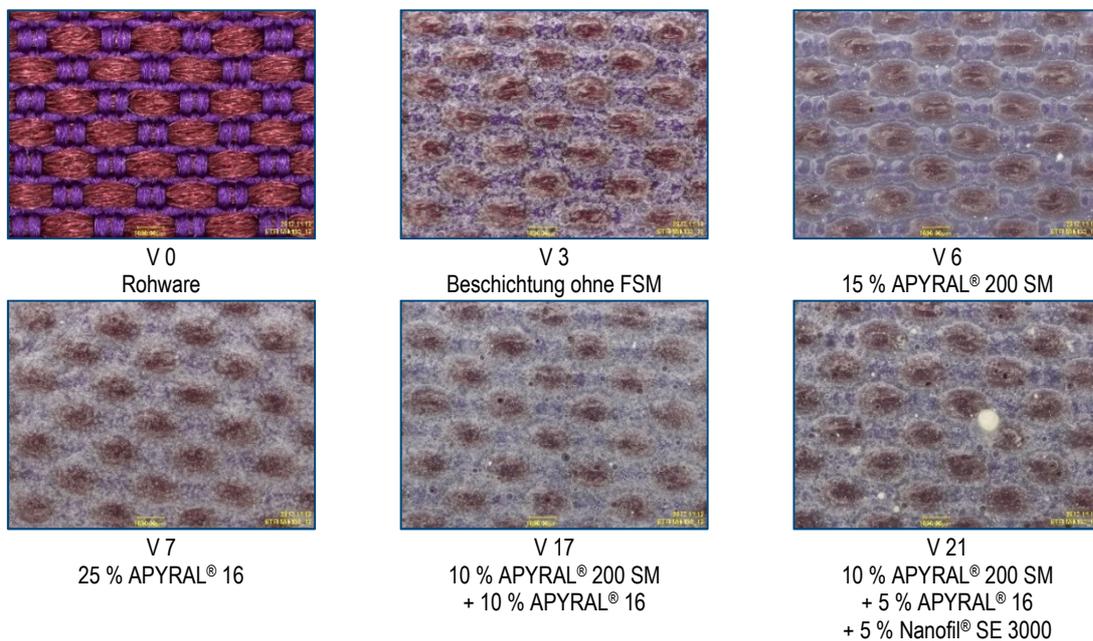


Abb. 2: Stereomikroskopaufnahmen ausgewählter Beispiele der Beschichtungen /Göb/

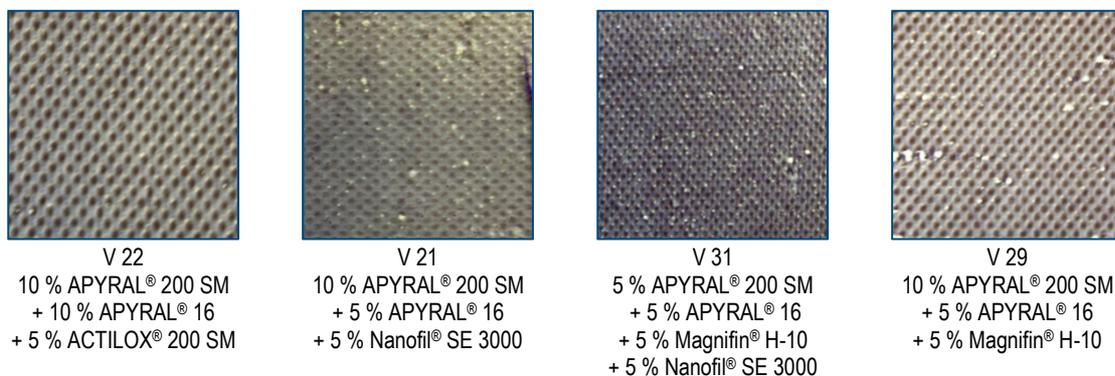


Abb. 3: Beispiele für die Agglomeratbildung in den Beschichtungen

## Flächenbeflammung in Anlehnung an DIN 4102-1:1998-05

Das Hauptaugenmerk der textil-physikalischen Untersuchungen lag bei der Bewertung des Brennverhaltens der beschichteten Muster. Um die verschiedenen Beschichtungsvarianten besser miteinander vergleichen zu können, wurde hauptsächlich die weniger „scharfe“ Flächenbeflammung durchgeführt. Wenn die ersten beiden Prüflinge in Längs- und Querrichtung durchgefallen sind oder wenn die Nachbrennzeiten > 60 s waren, wurde auf das Prüfen der verbleibenden Prüflinge verzichtet.

Zum Einfluss der auf Metallhydroxiden basierenden FSM-Additive auf das Brennverhalten von Textilien kann keine allgemeingültige Aussage getroffen werden. Die erzielten flammhemmenden Eigenschaften werden sehr vom zu beschichtenden Substrat (Faserstoff, Aufmachung, Vorbehandlung), dem eingesetzten Bindersystem sowie der Art der Applikation der flammhemmenden Beschichtungen beeinflusst.

### **Rohware (Abb. 4)**

Die Flamme erreicht die Messmarke weder in Längs- noch in Querrichtung vor 20 s. Während die Messmarke von der Flamme bei den Proben in Querrichtung nicht erreicht wird, überschreitet die Flammenspitze die Messmarke bei den Längsproben innerhalb von 20 s – 26 s. Die unterschiedliche Flammenausbreitung ist auf die Gewebekonstruktion und das eingesetzte Fasermaterial in Kette und Schuss zurückzuführen. Die Nachbrennzeiten liegen in Längs- und Querrichtung bei 50 s bis 74 s. Es ist brennendes Abtropfen zu beobachten.



Abb. 4: Prüflinge der Rohware

### **Ware mit FC-Ausrüstung**

Die Ware mit FC-Ausrüstung brennt schneller ab als die Rohware. Die Nachbrennzeiten der Proben betragen ca. 75 s, was nur gering von den Maximalwerten der unbehandelten Ware abweicht.

### **Supron®-Beschichtung ohne Flammschutzmittel**

Durch die Beschichtung mit Supron® U 2 2368 ohne Flammschutzmittel wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit gegenüber der FC-ausgerüsteten Ware wieder verzögert, so dass die Messmarke nicht während der ersten 20 s erreicht wird. Die Kombination von FC-Ausrüstung und Supron®-Beschichtung hat eine ähnliche Ausbreitungsgeschwindigkeit wie die Rohware. Jedoch sind die Nachbrennzeiten mehr als doppelt so lang (bis 160 s).

### **Supron®-Beschichtungen, die nur ATH enthalten (APYRAL® 200 SM und APYRAL® 16)**

Alle Beschichtungen, die nur Aluminiumtrihydroxid (APYRAL® 200 SM und APYRAL® 16) enthalten, beeinflussen die Dauer bis zum Erreichen der Messmarke durch die Flammenspitze mit Werten von 40 s – 66 s positiv (deutlich verzögerte Flammenausbreitung). Die Nachbrennzeiten steigen jedoch erheblich auf 231 s – 315 s an (400 % verlängerte Brenndauer gegenüber der Rohware bzw. der FC-ausgerüsteten Ware) und verlängern sich bei höheren FSM-Gehalten. Das brennende Abtropfen wird reduziert.

Es ist kein Einfluss des FSM-Gehalts auf die Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten erkennbar. (Ein niedriger FSM-Gehalt von 15 % reicht für eine gute flammhemmende Wirkung aus.) Feinere Partikel führen zu einer geringfügig verzögerten Flammenausbreitungsgeschwindigkeit gegenüber groben Partikeln bei gleichem FSM-Gehalt.

### **Supron®-Beschichtung mit 15 % FLACAVON® ALH (Vergleichsprodukt)**

Die Supron® U 2368-Beschichtung mit 15 % FLACAVON® ALH weist ein ähnliches Brennverhalten auf wie die Beschichtungen mit ATH (Messmarke nach ca. 55 s erreicht, brennendes Abtropfen, aber kürzere Nachbrennzeiten).

### Supron®-Beschichtungen, die nur AOH (ACTILOX® 200 SM) enthalten

Muster, die nur ACTILOX® 200 SM, enthalten, schneiden bei vergleichbarer Partikelgröße und gleichem FSM-Gehalt erheblich besser in der Flächenbeflammung ab als die Proben, welche nur ATH enthalten. Sowohl die Längs- als auch die Querprüflinge brennen nicht. Die Flammen verlöschen, die Messmarken werden nicht erreicht. Die Nachbrennzeiten sind geringer als bei den ATH-Beschichtungen, sie liegen aber noch deutlich über den Ergebnissen der Rohware. Brennendes Abtropfen ist nicht zu beobachten.

Ein niedriger FSM-Gehalt verhindert die Flammenausbreitung mehr als ein höherer FSM-Gehalt. Mit 15 % ACTILOX® 200 SM im Supron®-Bindersystem wird die Messmarke in der Flächenbeflammung nicht erreicht (bestes Ergebnis: kein Nachbrennen, kein brennendes Abtropfen).

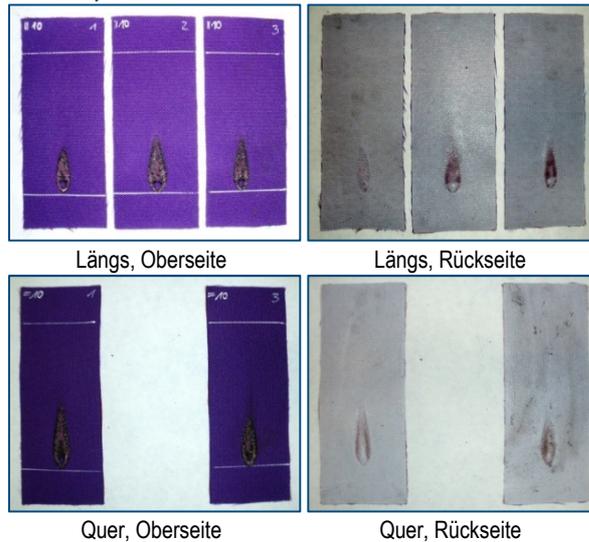


Abb. 5: Prüflinge mit 15 % ACTILOX® 200 SM

### Supron®-Beschichtungen, die nur MDH enthalten

Proben mit Supron®-Beschichtungen, die Magnesiumhydroxid enthalten, erreichen in der Flächenbeflammung in Längsrichtung ähnlich gute Ergebnisse wie die AOH-Beschichtungen. Jedoch brennen die Querproben, die Flammen erreichen die Messmarken zwischen 35 s und 38 s. Die Nachbrennzeiten sind tendenziell geringer als bei den ATH-beschichteten Prüflingen. Bei den MDH-Beschichtungen ist positiv zu bemerken, dass keine brennenden, herabfallenden Schmelzperlen entstehen.

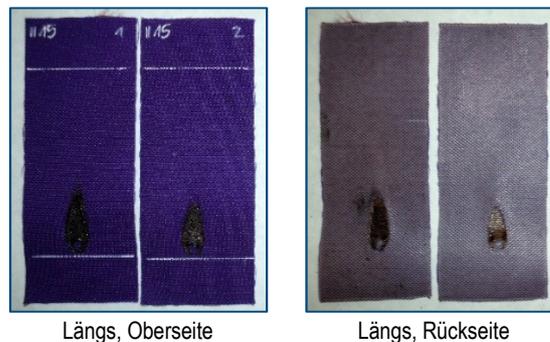


Abb. 6: Prüflinge mit 15 % Magnifin® H-3

Höhere FSM-Gehalte (> 20 %) führen zu Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten bis 65 s und Nachbrennzeiten bis 250 s. Ein FSM-Gehalt von nur 15 % hat eine ähnliche Wirkung wie AOH, führt aber zu einer etwas längeren Nachbrennzeit. Der Einfluss der Partikelgrößen auf das Brennverhalten ist nicht signifikant.

### Supron®-Beschichtungen mit einer Kombination von feinem und grobem ATH

Bei gleicher Konzentration an grobem ATH (10 %) in der Beschichtung verringert ein höherer Anteil an feinem ATH (10 % oder 15 %) die Flammenausbreitung und die Nachbrennzeiten in der Flächenbeflammung drastisch, insb. in Längsrichtung. Eine Kombination aus beiden Produkten wirkt viel mehr flammhemmend als die Einzelanwendung der Produkte bei gleicher Additivkonzentration. Die Kombination mit Nanofil® führt zu einer merklichen Erhöhung von Flammenausbreitung und Nachbrennzeit.

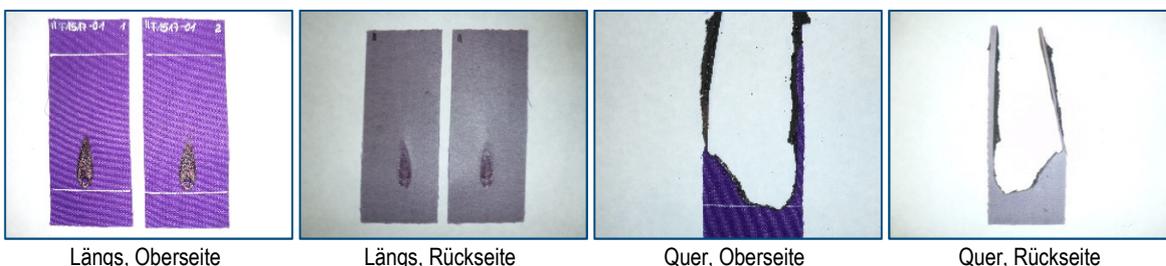


Abb. 7: Prüflinge mit 15 % APYRAL® 200 SM + 10 % APYRAL® 16

### Beschichtungen mit einer Kombination von feinem und grobem ATH mit AOH

Bei den FSM-Mischungen aus feinem und grobem ATH mit AOH erweist sich eine Kombination aus 10 % APYRAL® 200 SM sowie je 5 % APYRAL® 16 und ACTILOX® 200 SM für eine reduzierte Entflammbarkeit als am besten geeignet. Die Zugabe von 5 % ACTILOX® verzögert die Flammenausbreitung und die Nachbrennzeiten. Durch die Reduzierung von grobem ATH um 5 % (gegenüber 10 %) verlischt die Flamme. Die Messmarke wird nicht erreicht. Es treten kein Nachbrennen und kein brennendes Abtropfen auf.

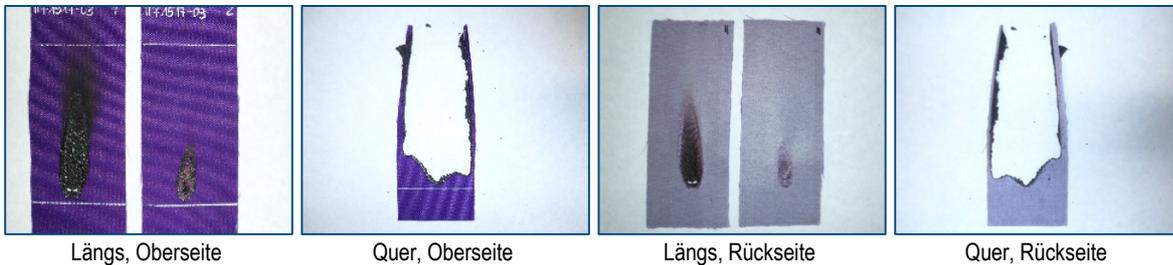


Abb. 8: Prüflinge mit 10 % APYRAL® 200 SM + 10 % APYRAL® 16 + 5 % ACTILOX® 200 SM

### Supron®-Beschichtungen mit einer Kombination von feinem und grobem ATH mit feinem MDH

Im Vergleich zur Kombination von feinem und grobem ATH mit ACTILOX® 200 SM wirkt sich das Magnifin® ungünstig auf das Brennverhalten der Muster in der Flächenbeflammung aus. Bei gleichen Einsatzkonzentrationen betragen die Nachbrennzeiten über 250 s. Der FSM-Gehalt hat keinen Einfluss auf das Brennverhalten. Auch das Nanofil® bringt keinen Effekt.

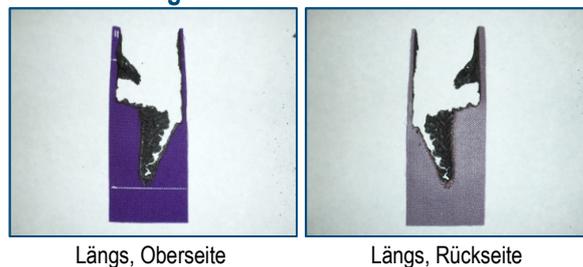


Abb. 9: Prüflinge mit 10 % APYRAL® 200 SM + 10 % APYRAL® 16 + 5 % Magnifin® H-10

### Supron®-Beschichtungen mit einer Kombination von AOH mit MDH

Eine niedrigere Einsatzkonzentration an ACTILOX® 200 SM, ist von Vorteil. Die Messmarken der Längsprüflinge werden von der Flammenspitze nicht erreicht, die Nachbrennzeiten liegen bei null. Bei den Querprüflingen ist kein Unterschied im Brennverhalten zu beobachten.

Der Zusatz von 5 % Nanofil® wirkt sich nur in der Kombination mit 15 % ACTILOX® 200 SM positiv auf die flammhemmenden Eigenschaften aus. In Längsrichtung verlischt die Flamme nach Wegnahme des Brenners. Im Vergleich von Magnifin® H-3 und H-10 verschlechtert das Magnifin® H-3 das Brennverhalten deutlich (Nachbrennzeiten bei den Längs- und Querprüflingen bis > 280 s).

### Supron®-Beschichtungen mit einer Kombination von AOH mit den Synergisten FLACAVON® 275 (Zinkborat) oder WorléeAdd FR 5000 (verkapselte Phosphorverbindung)

Die Reduzierung von ACTILOX® 200 SM von 15 % auf 10 % und die Zugabe von 5 % FLACAVON® 275 zur Supron® U 2368-Beschichtung führt in der Flächenbeflammung zu vergleichbaren Ergebnissen wie die Einzelanwendung von 25 % ACTILOX® 200 SM (lange Nachbrennzeiten, brennendes Abtropfen). Die guten flammhemmenden Eigenschaften von 15 % ACTILOX® 200 SM werden nicht erreicht. Positiv auf das Brennverhalten wirkt sich die Kombination von 10 % ACTILOX® 200 SM mit 5 % des Synergisten WorléeAdd FR 5000 aus. Die Flamme verlischt sofort nach Wegnahme des Brenners. Es tritt kein brennendes Abtropfen auf. Das Ergebnis ist vergleichbar mit V 10 (15 % ACTILOX® 200 SM).

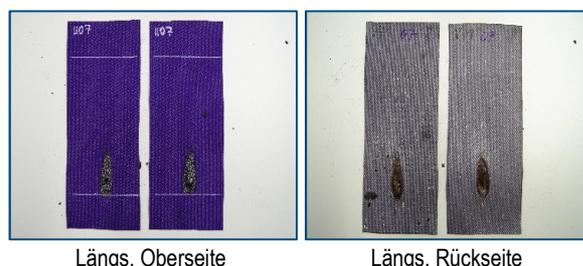


Abb. 10: Prüflinge mit 10 % APYRAL® 200 SM + 5 % WorléeAdd FR 5000

## Zusammenfassung

In den Untersuchungen zeigt sich, dass abhängig vom verwendeten Bindersystem (Ethylen-Vinylacetat oder Polyurethan) und vom Substrat (Möbelbezugsstoff, Planenmaterial, Markisenstoff) die Einsatzmenge an Metallhydroxid durch Substitution des mikronen Aluminiumtrihydroxids (APYRAL® 16) durch submikrones Aluminiumoxidhydroxid (ACTILOX® 200 SM) auf 15 % – 20 % gesenkt werden kann. Bei Aluminiumtrihydroxid ist kein signifikanter Unterschied in der Partikelgröße auf das Brennverhalten festzustellen. Es zeigt sich weiterhin, dass eine niedrigere Einsatzmenge an Metallhydroxid (ACTILOX® 200 SM und Magnifin®) in Konzentrationen von 15 % – 20 % die Flammenausbreitung und die Nachbrennzeiten verzögert.

Das beste Ergebnis in Bezug auf das Brennverhalten wird bei diesen Untersuchungen mit dem Compound Supron® U 2368 und 15 % ACTILOX® 200 SM als FSM-Zusatz erreicht. Auch Beschichtungen mit einer Kombination aus:

- 10 % mikronem ATH (APYRAL® 16) und je 5 % submikronem ATH (APYRAL® 200 SM) und AOH (ACTILOX® 200 SM) bzw.
- 10 % submikronem AOH (ACTILOX® 200 SM) und 10 % mikronem MDH (Magnifin® H-10).

weisen gute flammhemmende Eigenschaften auf.

Ein geeigneter Synergist für das submikrone AOH ist eine verkapselte Phosphorverbindung.

## Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17358 BR / 1 der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Wir danken allen Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die freundliche, engagierte Zusammenarbeit, die fachliche Unterstützung, für die Bereitstellung der Flammenschutzmittel, der Textilhilfsmittel sowie der textilen Materialien sowie rege Diskussionsbereitschaft.

- Bodet & Horst GmbH & Co. KG, Elterlein
- ecoatech GmbH, Augsburg
- EXAKT Advanced Technologies GmbH, Norderstedt
- F.J.RAMMER GmbH, Ohorn
- k&r Sax GmbH, Meerane
- Nabaltec AG, Schwandorf
- Vowalon Beschichtung GmbH Treuen, Treuen
- Weserland GmbH, Hannover

Ein großer Dank geht an die Praktikantin Sarah Göbel von der Westsächsischen Hochschule Zwickau für ihre Mitwirkung in der Projektarbeit, an Yves Schwarzmann für die engagierte Arbeit im Technikum sowie an die Mitarbeiterinnen der Prüfstelle.

Der Schlussbericht kann beim Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. ausgeliehen werden.

## Literatur

- /Die/ Yvette Dietzel: Entwicklung einer umweltfreundlichen halogenfreien Flammenschutzbeschichtung auf Basis neuer Hochleistungsmetallhydroxide im Submikronbereich / Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V. (STFI). Chemnitz 2014. – Forschungsbericht. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), IGF-Vorhaben 17358 BR / 1
- /Göb/ Sarah Lysann Göbel: Untersuchungen zur Applikation neuartiger, halogenfreier Flammschutz-Beschichtungssysteme auf Basis von Metallhydroxiden im Submikronbereich / Westsächsischen Hochschule Zwickau – Fakultät Automobil- und Maschinenbau – Studiengang Textil- und Leder-technik. Zwickau, 2013. – Praktikumsarbeit am Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V.