Public

Business Textile Chemicals
PL Finishing
PM Flame Retardants

Clariant

Exactly your chemistry.

Chimica e meccanismi dei Tessuti Ignifughi

AICTC / TexClubTec, convegno nazionale, Milano, Maggio 2012

pinfa
Phosphorus, Inorganic & Nitrogen Flame Retardants Association

Contenuti

Clariant
Exactly your chemistry.

- Storia
- Gamma prodotti presenti sul mercato
- Meccanismo di azione dei prodotti antifiamma
- Soluzioni Possibili
- Nuova Tecnologia di clariant
- Sommario

Tessuti ignifughi– protezione e confort

Clariant

Exactly your chemistry.

- Protezione e confort sono due elementi che hanno determinato l'uso dei tessuti fin dall'inizio dell'umanità, semplicemente per proteggersi dal freddo e sopravvivere.
- Ma le condizioni di vita e l'evoluzione dell'uomo hanno radicalmente cambiato le performance che gli stessi tessuti dovevano garantire dando all'umanità nuove sfide da superare con l'aiuto determinante dello sviluppo dei prodotti chimici.

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Confort e protezione – Impatto demografico nel passato

Clariant
Exactly your chemistry.

- Con la civilizzazione e l'urbanizzazione, l'esposizione ai maggiori rischi ha cambiato lo stile di vita, come per il fuoco il quale non è solo uno strumento per aumentare il confort ma anche un pericoloso evento per la protezione delle persone.

- Questo aspetto ha accompagnato l'umanità per diversi secoli, nonostante qualche prodotto chimico era conosciuto per le sue proprietà ignifughe ma usato solo nel settore militare e non civile.

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Chimica Protettiva – Basi di ricerca e sviluppo

- Dopo diversi decenni di nessun sostanziale interesse nel progresso scientifico in abbinamento all'aumento mondiale della popolazione ha sviluppato un nuovo interesse ulteriormente evidenziato dai maggiori rischi presentati dall'esposizione incontrollata al fuoco unito al uso sempre più frequente di tessuti nella vita di tutti I giorni.

- Questa combinazione ha motivato giovani chimici tra il 17° e il 19° secolo a sviluppare i primi prodotti chimici per conferire al cotone proprietà ignifughe.

$ZnSO_4 * 7\ H_20$
(Vitriol)

$FeSO_4 * 7\ H_20$
(Copperas)

$NaAlSO_4$ (Alaun)

$Na_2O * B_2O_3 * 10\ H_20$
(Borax)

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Panoramica storica del prodotti antifiamma

Clariant
Exactly your chemistry.

- Le soluzioni odierne sono ancora parzialmente derivate da materiali sviluppati ed usati in passato per il settore industriale più di cento anni or sono.

  - L'Uso di Caolino come pigmento antifiamma nei tendaggi teatrali è stao proposto da Nikolas Sabbatini (1638)
  - Il primo brevetto applicativo su un materiale cellulosico era basato su un mix di alum, borace e copperas e di Jonathan Wild (1735)
  - L'uso di ammonio fosfato come antifiamma per fibre cellulosiche dedicate ai tendaggi teatrali è di Arfird (1786).
  - Il primo sviluppo di nuovi antifiamma a base di fosfato d'ammonio, cloruro d'ammonio e borace per lino e juta è di Gay-Lussac (1821).
  - Il primo screening seriale su 40 differenti chimiche per applicazioni ignifughe su cotone fu fatto da Versmann and Oppenheim (1859)

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Panoramica storica del prodotti antifiamma fibre

Clariant
Exactly your chemistry.

La rapida industrializzazione economica della fine del 19° secolo spinse fortemente la domanda di fibre naturali che a causa della limitata disponibilità fece aumentare i costi delle stesse. Ciò che stimolò lo sviluppo delle fibre man made , fù oltre alle limitate performance fisiche anche la mancanza di fonti naturali accessibili, atte al miglioramento di confort e protezione.

Questo a dato una motivazione significativa alla fondazione di una ricerca scientifica votata allo sviluppo di nuovi materiali tessili , ma anche sfide complesse ai ricercatori chimici in relazione allo sviluppo di polimeri che richiedevano nuove soluzione per controllare la loro infiammabilità.

Polymer	Abbrev.	Melting temp.	Decomposition temp.	Ignition temp.	LOI *
Cotton	CO	--	400 °C	400°C	19
Viscose	CV	--	175 – 200 °C	420°C	20
Polyacrylnitril	PAC	--	250 °C	510 – 560°C	18
Polyester	PES	250 – 260 °C	--	510 °C	21
Polyamide	PA	215 – 260 °C	--	510 – 530 °C	20
Polypropylene	PP	165 °C	--	430 – 450 °C	19

* LOI = Limited Oxygen Index, Indica l'infiammabilità die polimeri alle normali condizioni atmosferiche; ; Il limite per l'ossigeno è 20.7% .

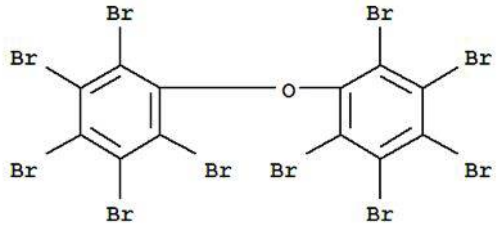
Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

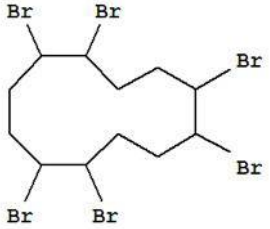
Chimiche per Fibre Tessili

Clariant
Exactly your chemistry.

Per far fronte all'ignifugazione di nuovi polimeri sintetici le innovazioni della ricerca Internazionale si sono basate principalmente su risorse artificiali.

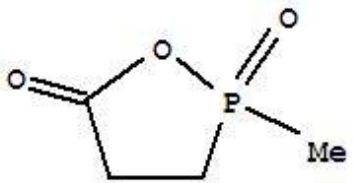
- Pigmenti organichi polibrominati non solubile in acqua per applicazioni in spalmatura su fibre sintetiche e miste, ove due molecole hanno dominato le altre per decenni, decabromo diphenylether (DBDE) e hexabromo cyclododecane (HBCDD).

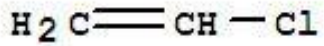
DBDE 

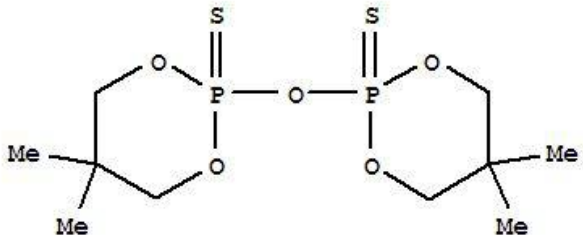


HBCDD

- Altri additivi basati su fosfonati, thiofosfati o cloro vengono largamente usati nell'estrusione di fibre quali, il poliestere, il poliacrilico, la viscosa e il polipropilene







Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Chimiche per Fibre Tessili

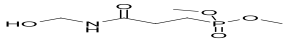
Clariant
Exactly your chemistry.

Per far fronte all'ignifugazione di nuovi polimeri sintetici le innovazioni della ricerca internazionale si sono basate principalmente su risorse artificiali.

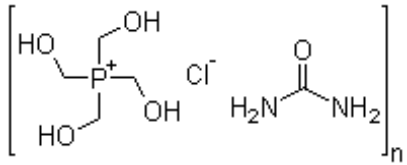
Ma anche la necessità di avere tessuti multifunzione, permanenti nel tempo, vestibili ha spinto la ricerca chimica verso prodotti innovativi. Tali proprietà non erano ritenute necessarie nel passato.

- Prodotti chimici come THPC, DMPA o derivati della thiourea sono applicati in continua su cotone, viscosa o poliammide per ottenere finissaggi solidi ai lavaggi.

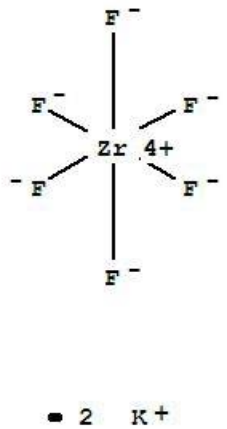
DMPA



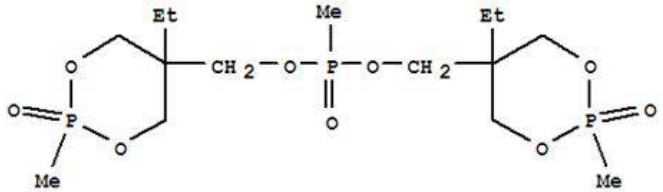
THPC-UPC



- Complesso a base di metallo catalizzati con acido sono applicati in esaurimento per lana in accordo con il metodo Zipro



- Oligomeri fosfonati per applicazioni in thermosol su poliestere per finissaggi permanenti.

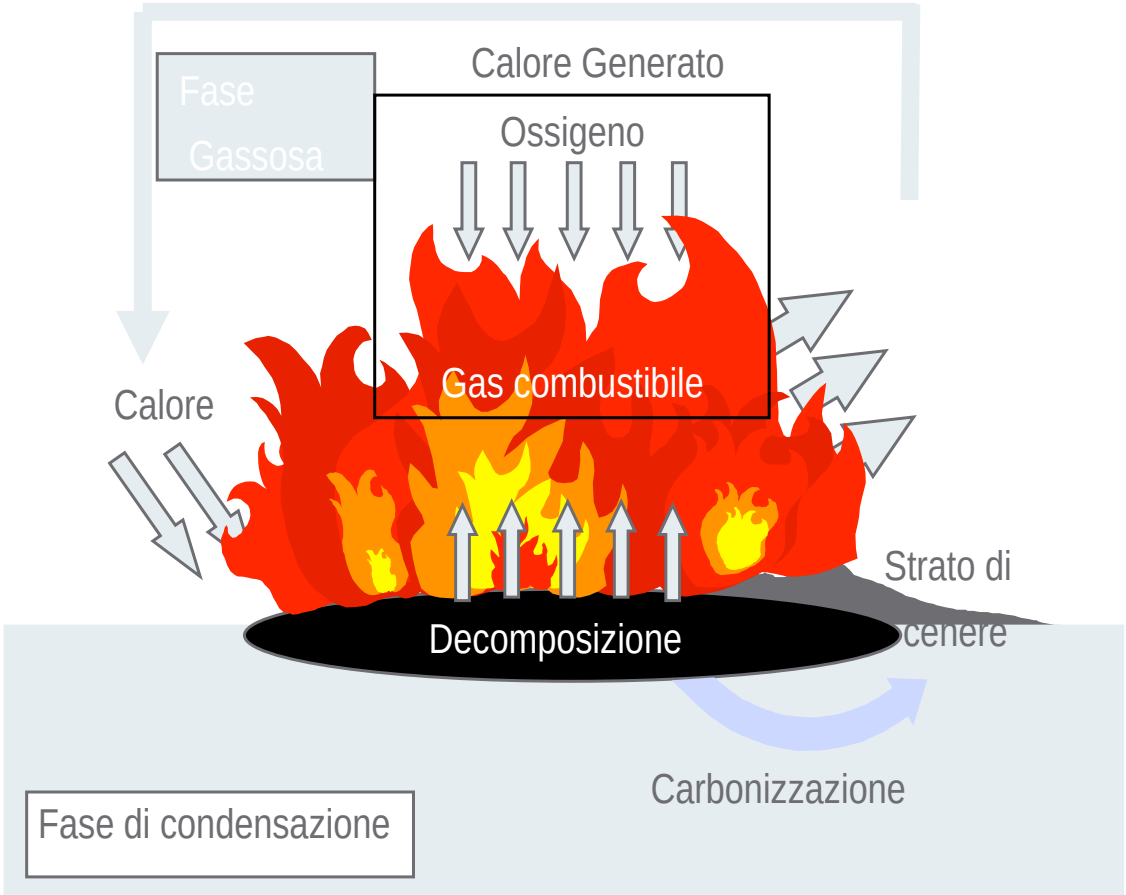


Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Meccanismi di Azione dei prodotti chimici ignifuganti

Clariant
Exactly your chemistry.

Processo di combustione



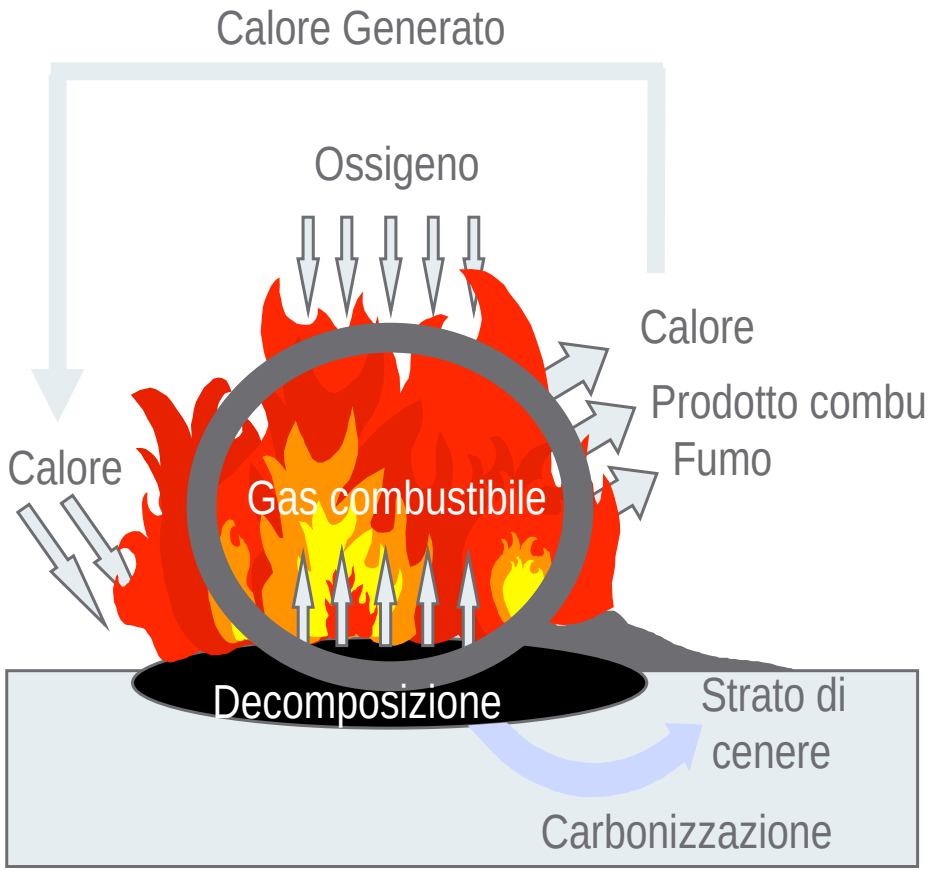
1. Energia generata da una fonte di calore radiante o convettiva, p.e. pannelli termici o fiamme libere.
2. Aumento della temperatura interna, inizio del rammollimento o decomposizione in relazione alla natura chimica del tessuto - Fase di attività nel solido
3. Rilascio di frammenti combustibili che possono supportare la reazione esotermica con sufficiente apporto di ossigeno - Fase di attività gassosa.
4. L'energia emessa dalla reazione esotermica generata in aggiunta all'aumento di calore sulla superfice esposta aumenta l'infiammabilità prima della completa combustione del materiale.

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Meccanismi di Azione dei prodotti chimici ignifuganti

Clariant
Exactly your chemistry.

Pricipio di azione dei prodotti alogeni



Meccanismo di interruzione della catena radicalica nel processo di combustione durante la fase gassosa.

1) Rilascio dei radicali alogenati(X* = Cl*, Br*)
dal prodotto antifiamma (R-X)

$$R\text{-}X \longrightarrow R^* + X^*$$

2) Formazione degli Idrossialogeni (HX)

$$RH + X^* \longrightarrow HX + R^*$$

3) Neutralizzazione dei radicali (richiesta di energia)

$$HX + H^* \longrightarrow H_2 + X^*$$

$$HX + OH^* \longrightarrow H_2O + X^*$$

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Meccanismi di Azione dei prodotti chimici ignifuganti

Clariant
Exactly your chemistry.

Azione di prodotti a base di Fosforo

Formazione di acido Polifosforico

e.g. $(NH_4PO_3)_n \xrightarrow[-\,n\ NH_3]{>250°C} (HPO_3)_n$

e.g. $P_{red} \xrightarrow{O_2} P_4O_{10} \xrightarrow{H_2O} (HPO_3)_n$

Formazione di uno strato protettivo di cenere dovuto alla generazione di acido polifosforico e carbonizzazione.

Es- da rilascio di acqua

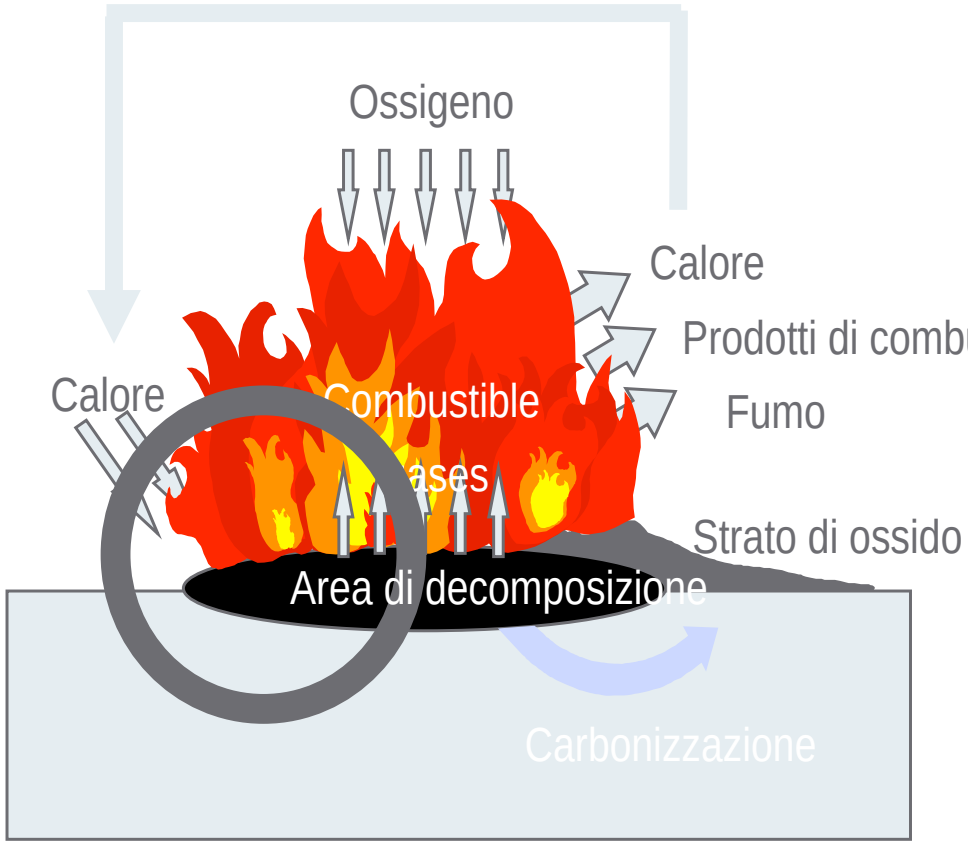
$$(HPO_3)_n + C_x(H_2O)_m \longrightarrow ["C"]_x + (HPO_3)_n \cdot mH_2O$$

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Meccanismi di Azione dei prodotti chimici ignifuganti

Clariant
Exactly your chemistry.

Principale azione dei metalli idrogenati
usato pe resempio nella spalmatura



Decomposizione attraverso il consumo di energia
e il rilascio di acqua:

$Al(OH)_3$ + Energy ⟶ Al_2O_3 + H_2O

$Mg(OH)_2$ + Energy ⟶ MgO + H_2O

- Raffreddamento del polimero
- Diluizione dei gas combusti

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

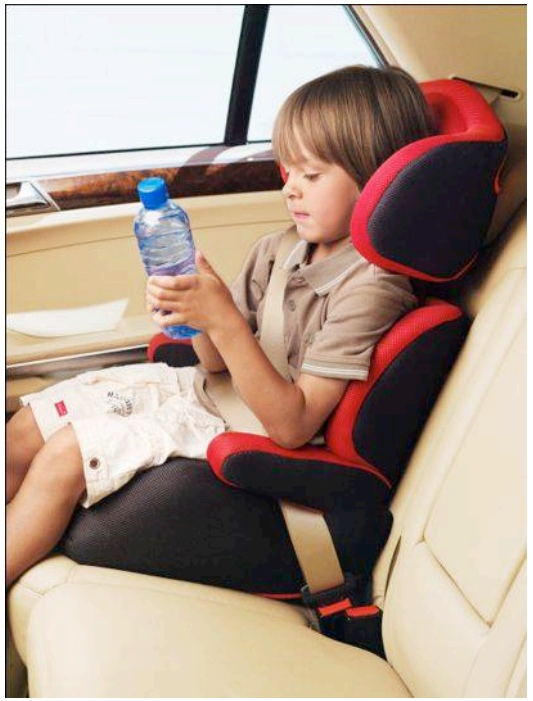
Nuove Tecnologie per Spalmature e Accoppiature

Clariant
Exactly your chemistry.

Le Nuove soluzioni Halogen Free offerte da Clariant sono basate su metalli organici fosfinati già largamente usati ed accettati nelle applicazioni per le materie plastiche.

- Settori di applicazione
  - Automotive (PES/PP/PA)
  - Arredo Casa(PES/CO/CV/PP/PAN)
  - Tende (PA/PES)
  - Accoppiati per il Settore Militare ed industriale (CO/PES)

- Aspeti Tecnici
  - Elevata stabilità termica
  - Eccelente Stabilità alla luce
  - Limitato assorbimento d'Umidità
  - Idoneo anche per sistemi non in acqua



Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Benefici delle tecnologie per spalmatura

Clariant
Exactly your chemistry.

Nuovi Prodotti da spalmatura Clariant per una protezione sostenibile

- ✓ Chimica versatile idonea alle varie tipologie di supporti anche di fibre miste
- ✓ Manipolazione sicura ed impatto ambientale significativemente diminuito
- ✓ Le matrici non acquose riducono la richiesta di acque di recupero e di energia
- ✓ Le migliori Performance raggiunte ottimizzano i costi comparate ai conosciuti concetti basati su fosforo ed alogeni.

Tecnologia convenzionale

☒ Limitazioni di mercato in aumento

☒ Effetto ignifugo e proprietà intumescenti non garantito su fibre sintetiche.

☒ Rischi sull'importazione da paesi extra europei

Nuove Tecnologie

☑ In aderenza a diverse etichettature Eco-Label

☑ L'intumescenza può estendere l'aderenza agli standard degli antifiammia

☑ In aderenza con gli attuali regolamenti REACH.

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Nuova tecnologia per finissaggi su cotone e fibre sintetiche in mista.

Clariant
Exactly your chemistry.

I Nuovi Pekoflam® ECO e Pekoflam® SYN: Fiducia nella protezione.

- Settori di Applicazione
  - ❑ Arredo casa (CO-CO/PES)
  - ❑ Tende (CO-CO/PES)
  - ❑ Militare ed industriale (CO/PA-CO/PES)
  - ❑ Corredi Letto Lenzuola (CO)

- Vantaggi tecnici
  - ☑ Idoneo ai normali processi industriali
  - ☑ Idoneo a fibre cellulosiche ma anche a selezionate fibre cellulosiche rigenerate e selezionate fibre sintetiche
  - ☑ Scarso impatto sulle resistenze delle fibre
  - ☑ Processo sicuro grazie all'assenza di emissioni di Formaldeide
  - ☑ Assenza di depositi di oli nei forni e semplice rimozione di altri depositi

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Benefits of novel finishing technology

Clariant
Exactly your chemistry.

Nuovi Prodotti di Finissaggio per una protezione sostenibile

- ✓ Idoneo a selezionate Fibre rigenerate
- ✓ Manipolazione sicura ed impatto ambientale significativemente diminuito
- ✓ Non sono necessari ulteriori prodotti per il post lavaggio e la neutralizzazione.
- ✓ Le elevate resisteze ottenute aprono nuove possibilità in nuovi mercati
- ✓ Costi vompetitivi

Sistema convenzionale

☒ Forte limitazione nell'applicazione in relazione alla composizione ed ai pesi

☒ Elevate emissioni di formaldeide richiedono frequenti lavaggi ed intensi risciacqui.

Nuove Tecnologie

☑ Un ampia gamma di applicazioni consentono soluzioni solo in passato raggiunte su cotone.

☑ L'assenza di emissioni di formaldeide e la facile rimozione dei depositi riducono I cicli di pulitura.

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Conclusioni

Clariant
Exactly your chemistry.

- I frequenti cambiamenti dei regolamenti legali e gli interessi generali in relazione alla sicurezza dei prodotti chimici ha esortato I produttori ad adeguare le oramai mature tecnologie in processi industriali e nuovi concetti che incontrino le aspettative odierne.
- I temi attuali riguardanti la consapevolezza ambientale abbinata alla scarsa disponibilità globale a lungo termine di risorse acquifere ha spinto gli utilizzatori a considerare le tecnologie di spalmatura al fine di mantenere la loro competitività.
- La ridotta opportunità di incrementare globalmente la produzione di cotone ha spinto la produzione di fibre sintetiche per poter soddisfare la crescente richiesta mondiale.

- Le nuove piattaforme tecnologiche di Clariant per la spalmatura e per i finissaggi permanenti su cotone soddisfano queste tendenze specifiche del mercato, come i processi water free per spalmature su fibre sintetiche e in mista con fibre naturali, accessibili a tutti i clienti aventi le comuni tecnologie di applicazione.

Michael Schuhmann / Davide Demango, PM Finishing, Business Textile Chemicals (Copyright Clariant. All rights reserved.)

Clariant

Exactly your chemistry.

Grazie!.