



Trattamenti antifiamma dei materiali cellulosici

Claudio Colleoni

*Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate
Università di Bergamo*



- 1 Introduzione e statistiche
- 2 Processo di combustione
- 3 Principi dei sistemi ignifuganti
- 4 Finissaggi antifiamma
- 5 Conclusioni

Materiali Tessili

Applicazioni convenzionali

I materiali tessili sono tra i prodotti più utilizzati nella vita di tutti i giorni.

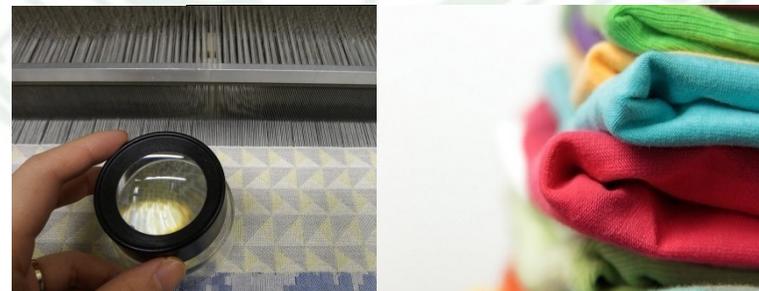


Abbigliamento, biancheria da letto, tappeti, e molti altri elementi con cui le persone entrano in contatto frequente sono definiti prodotti a base di tessili.



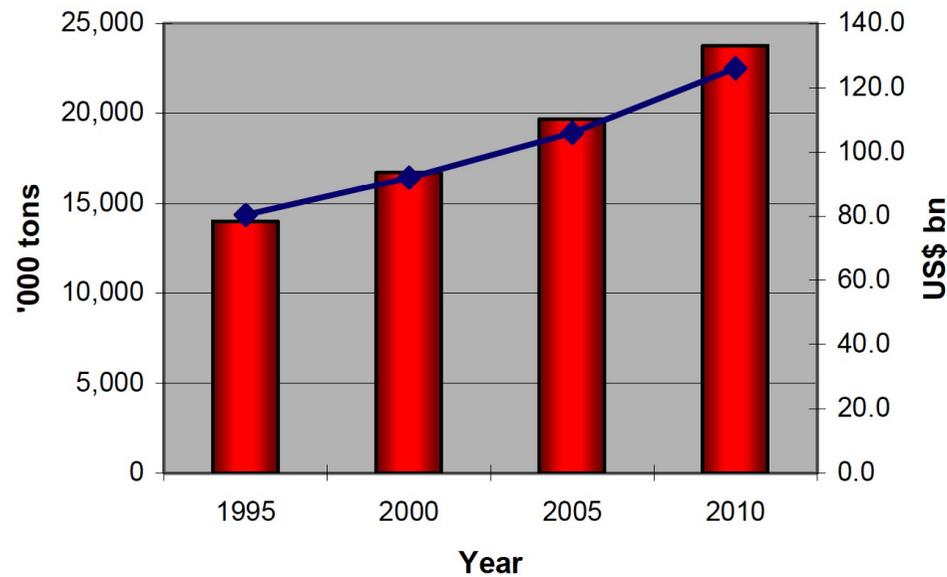
Le variabili che influenzano il modo in cui brucia un tessuto:

- composizione chimica
- peso del tessuto
- tipo di intreccio
- finissaggio



Materiali Tessili

Applicazioni non convenzionali: tessuti tecnici



■ Volume ('000 tonnes) ◆ Value (US\$ bn) at Quarter 1 2002 prices

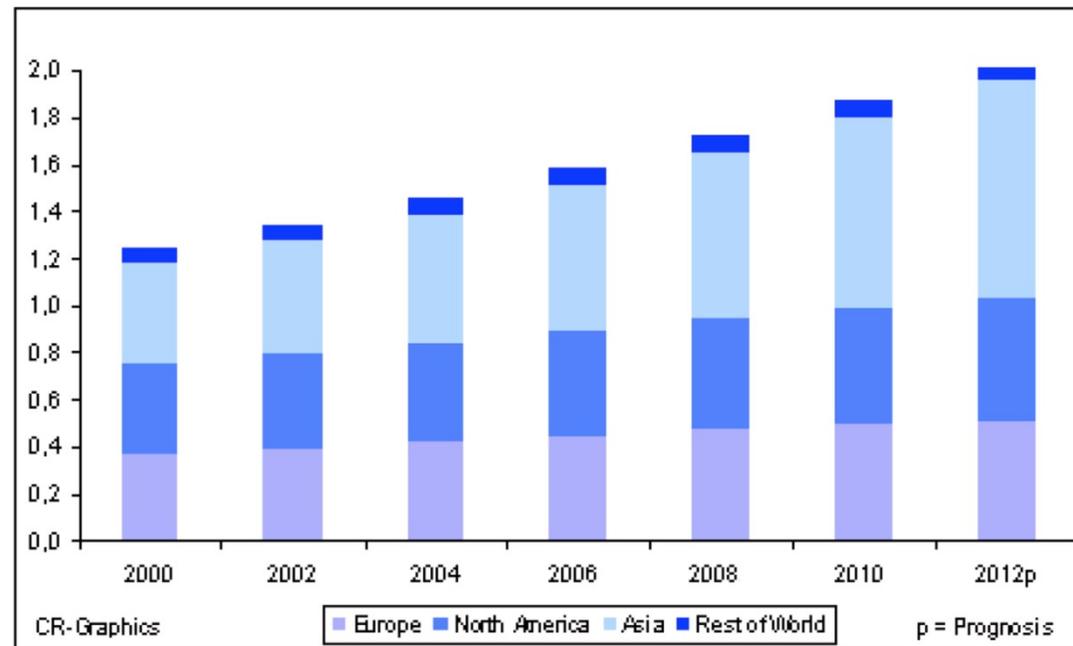
Application Area	Years				Compound Annual Growth Rate %		
	1995	2000	2005	2010	95-00	00-05	05-10
Agrotech	1,173	1,381	1,615	1,958	3.3%	3.2%	3.9%
Buildtech	1,261	1,648	2,033	2,591	5.5%	4.3%	5.0%
Clothtech	1,072	1,238	1,413	1,656	2.9%	2.7%	3.2%
Geotech	196	255	319	413	5.4%	4.6%	5.3%
Homotech	1,864	2,186	2,499	2,853	3.2%	2.7%	2.7%
Indutech	1,846	2,205	2,624	3,257	3.6%	3.5%	4.4%
Medtech	1,228	1,543	1,928	2,380	4.7%	4.6%	4.3%
Mobiltech	2,117	2,479	2,828	3,338	3.2%	2.7%	3.4%
Packtech	2,189	2,552	2,990	3,606	3.1%	3.2%	3.8%
Protech	184	238	279	340	5.3%	3.3%	4.0%
Sporttech	841	989	1,153	1,382	3.3%	3.1%	3.7%
Totals	13,971	16,714	19,683	23,774	3.7%	3.3%	3.8%
Of which Oekotech	<i>161</i>	<i>214</i>	<i>287</i>	<i>400</i>	<i>5.9%</i>	<i>6.0%</i>	<i>6.9%</i>

Continuo incremento in volumi e fatturato negli ultimi 15 anni

Source: David Rigby Associates (1995-2010)

Materiali Tessili antifiamma

Consumo mondiale di flame retardant (2000-2012)



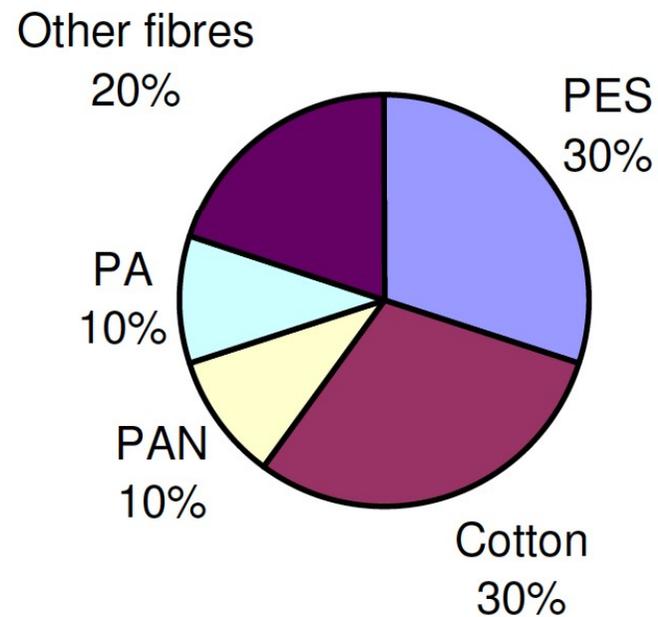
Materiali Tessili antifiamma

Settori di applicazione



Materiali Tessili antifiamma

Mercato mondiale degli antifiamma



Source: Front project

Statistiche

Numerosità incendi - nel Mondo

Average number of fires per year in countries

	Number of fires per year	Number of countries	Countries
1	600 000 - 1 500 000	1	USA
2	100 000 - 600 000	13	UK, France, Germany, Russia, Poland, China, India, Brazil, Italy, Mexico, Australia, Argentina, Pakistan
3	20 000 - 100 000	21	Japan, Indonesia, Turkey, Canada, South Africa, Malaysia, Netherlands, Ukraine, Spain, Iran and others
4	10 000 - 20 000	20	Thailand, Algeria, Uzbekistan, Romania, Kazakhstan, Cuba, Czechia, Belgium, Serbia, Denmark, Finland and others.
5	5 000 - 10 000	15	Iraq, Shri-Lanka, Syria, Tunis, Slovakia, Georgia, Singapore, Croatia, Philippine and others
6	< 5 000	150	Countries have, as a rule, less than 5 thous. fires per year

Note: There are no data from such the large countries as Nigeria, Bangladesh, Egypt.

Statistiche

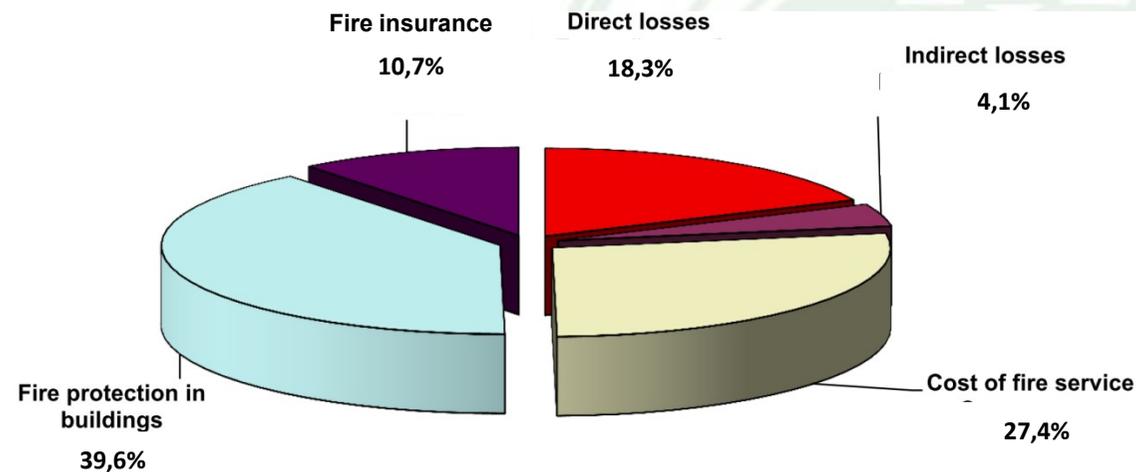
Numero di decessi causati da incendi - nel Mondo

Average number of fire deaths per year in countries

	Number of fire deaths per year	Number of countries	Countries
1	10 000 - 20 000	3	India, Russia, Pakistan
2	1.000 - 10.000	5	USA, China, South Africa, Ukraine, Japan.
3	200 - 1.000	20	UK, Germany, Indonesia, Belarus, Brazil, Mexico, Turkey, Iran, South Korea, Spain, Poland, Canada, Uzbekistan, Romania, Kazakhstan, Lithuania, Latvia, Philippine and others.
4	100 - 200	11	Australia, Shri-Lanka, Czechia, Hungary, Sweden, Bulgaria, Moldova and others.
5	<100	180	Countries have, as a rule, less than 100 fire deaths per year (from 0 to few dozen fire deaths per year)

Statistiche

Ripartizione dei costi associati agli incendi - nel Mondo



Economic-statistical evaluation of "costs" of fire (average for 2008-2010)

Statistiche

Numerosità incendi - Italia



Andamento degli interventi della tipologia incendi nel dal 2004 al 2013.

Source: **Annuario Statistico Del Corpo Nazionale Dei Vigili Del Fuoco 2014**

Statistiche

Luogo incendi - Italia

LUOGO	DETTAGLIO LUOGO	TIPO INTERVENTO
		INCENDIO NORMALE (GENERICO)
AZIENDE VARIE	ALTRE	1.243
EDIFICI AD USO PARTICOLARE	ALTRI	748
EDIFICI IN GENERE	ALTRI	1.378
	APPARTAMENTI DI SEMPLICE ABITAZIONE	24.941
	AUTORIMESSE PRIVATE	999
	EDIFICI IN GENERE	7.707
ESERCIZI COMMERCIALI	ALTRI	960
	RISTORANTI, MENSE E SIMILI	858

Statistiche

Causa incendi - Italia

DETTAGLIO CAUSA	TIPOLOGIA	INCENDI
	DETTAGLIO TIPOLOGIA	INCENDIO NORMALE (GENERICO)
NON POTUTE ACCERTARE		108.005
ALTRE CAUSE		22.722
NON CONSIDERATO		18.606
CAUSE ELETTRICHE IN GENERE		11.603
CAMINO		9.862
DOLOSE		8.747
MOZZICONE SIGARETTA E FIAMMIFERI		3.750
FAVILLE		3.597
CAUSE IMPREVISTE		1.807
DISATTENZIONE GENERALE		1.642
SURRISCALDAMENTO DI MOTORI E MACCHINE VARIE		1.221
FUNZIONAMENTO DIFETTOSO DI MACCHINARI IN GENERE		945
AUTOCOMBUSTIONE		817

Tabella 12- Cause con più di 500 incendi nell'anno 2013.

Source: Annuario Statistico Del Corpo Nazionale Dei Vigili Del Fuoco 2014



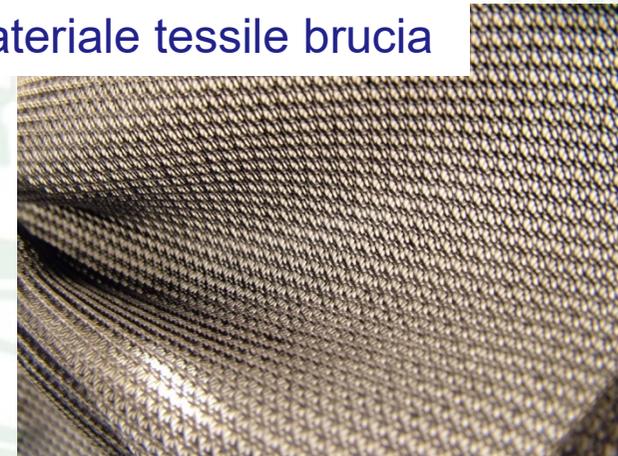
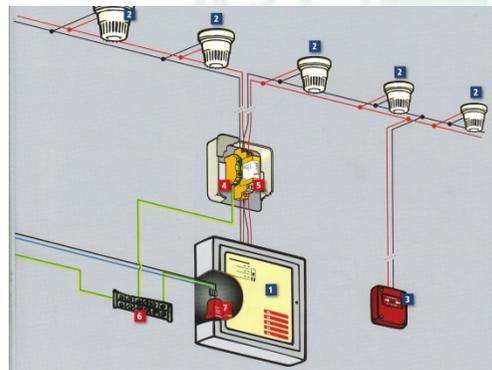
SOSTANZA	DETTAGLIO SOSTANZA	TIPO INTERVENTO
		INCENDIO NORMALE (GENERICO)
COMBUSTIBILI SOLIDI	STERPAGLIE	84.219
	IMMONDIZIA	41.166
	ALTRE	10.282
	ARBUSTI E MACCHIA MEDITERRANEA	8.262
	FULIGGINE	6.610
	ALBERI	6.172
	Fieno, PAGLIA E SIMILI	5.828
	ARREDAMENTI	4.963
	LEGNO E SUGHERO	4.785
	PLASTICA/GOMMA	3.699
	CELLULOSA E CARTA	2.649
	PIANTAGIONI IN GENERE	2.179
	GOMMA E PNEUMATICI	1.254
	STOFFE, ABBIGLIAMENTO E FIBRE	1.109
STRUTTURE PORTANTI IN LEGNO	777	
MATERIALE DA COSTRUZIONE	CAMINO E CANNA FUMARIA	6.426
	SOLAI E TETTI	2.687
	ALTRI	1.649
	COPERTURA IN GENERE	740
MEZZI DI TRASPORTO	AUTOVETTURE IN GENERE	18.398
	AUTOCARRI	2.012
	MOTOVEICOLI	947
	ALTRI	832
	AUTOARTICOLATI	710
	MEZZI MOVIMENTO TERRA (trattori escavatori ecc.)	525
	MEZZI DI TRASPORTO PERSONE SU RUOTE GOMMA	520
	ALTRI	7.005

Source: Annuario Statistico Del Corpo Nazionale Dei Vigili Del Fuoco 2014

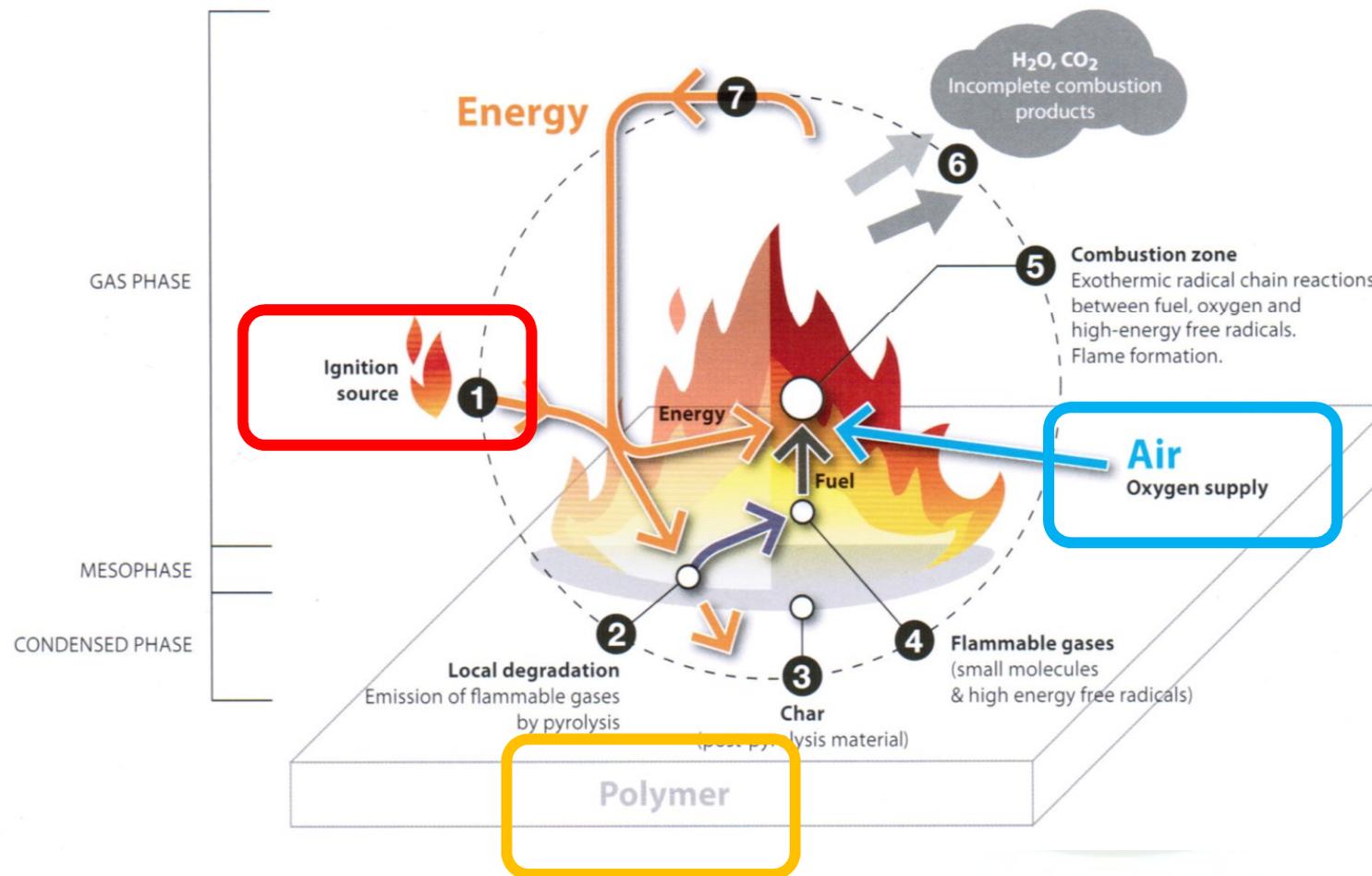
Materiali Tessili antifiamma



In questo contesto, per ridurre il rischio di incendio e il relativo costo, è importante capire il modo in cui un materiale tessile brucia

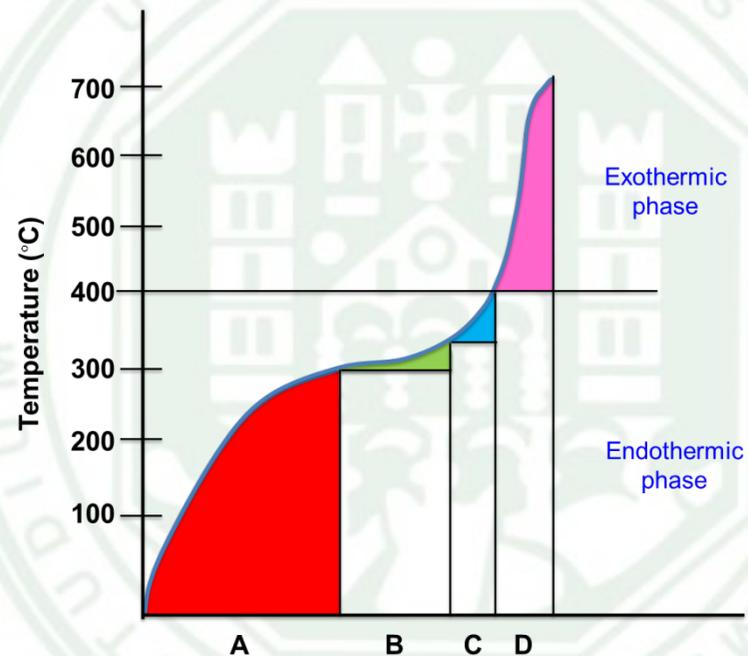
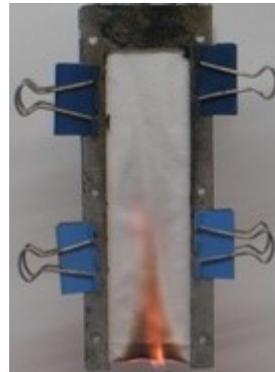


Meccanismo di degradazione del polimero



Materiali Tessili antifiamma

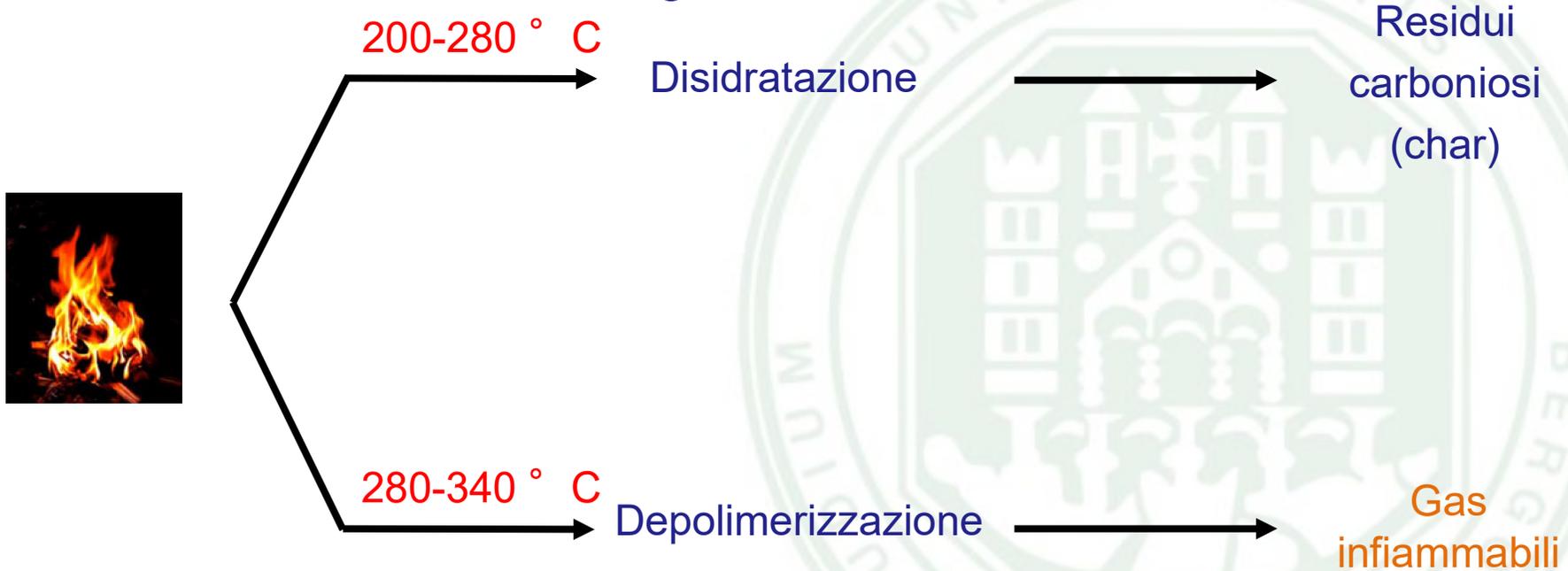
Cinetica di combustione della cellulosa



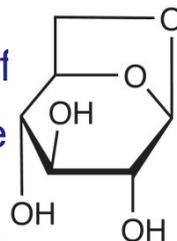
A = riscaldamento/decomposizione, B = pirolisi, C = ignizione, D = combustione

Materiali Tessili antifiamma

Meccanismo di degradazione materiali cellulosici



Levogluosano



Per ottenere un materiale cellulosico f
disidratazione. Il char agisce da isolante te

ardante e che favorisce la formazione di
molecole a basso peso molecolare infiammabil
a barriera sfavorendo la diffusione di ossigeno

Meccanismo formulati antifiamma

Azione fisica

- **Formazione di un rivestimento isolante/protettivo.** Fornisce isolamento termico e sfavorisce la diffusione di ossigeno;
- **Diluizione.** Sviluppo di gas non combustibili che diluiscono la concentrazione dei prodotti volatili infiammabili;
- **Raffreddamento.** Necessario a mantenere il substrato al di sotto della temperatura richiesta per la combustione. Tramite a) reazioni endotermiche richieste per decomporre gli additivi FR; b) rilascio di acqua.

Meccanismo formulati antifiamma

Azione chimica

- **Reazione in fase solida.** Agisce sulla pirolisi del substrato attraverso lo sviluppo di gas non-combustibili e la formazione di uno strato intumescente (char) formato da strutture ciclizzate legami insaturi che riducono la diffusione dell'ossigeno;
- **Reazioni in fase gas.** Agisce sul processo di combustione attraverso l'utilizzo di inibitori di radicali liberi. In questo modo il sistema si raffredda e riduce lo sviluppo di gas infiammabili.

Flame Retardant per materiali cellulósici

Classificazione in funzione della solidità

PRODOTTO CHIMICO

Sali e composti inorganici

Ammonium polyphosphate
Borax/Boric acid
Diammonium phosphate

Organophosphorus

Methylolated phosphonamide
THPC - Urea - NH_3

A base di alogeni

Chlorinated paraffin waxes
Sb/Halogen

SOLIDITA'

Non o semi solidi
Non solidi
Non solidi

solidi (50 lavaggi)
solidi (50 lavaggi)

Semi solidi
da Semi a completamente solidi

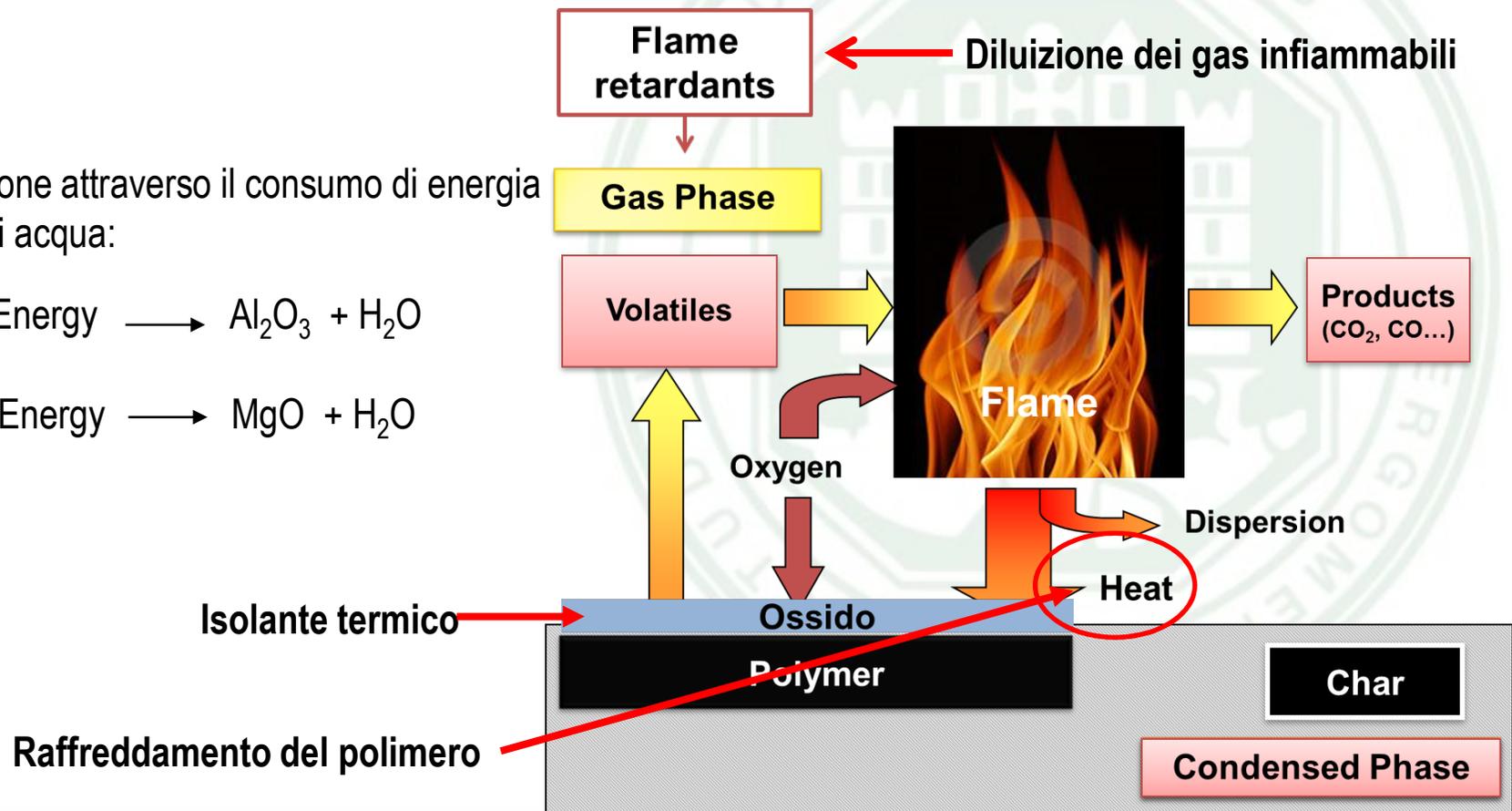
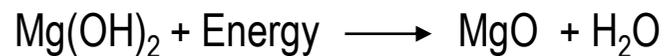
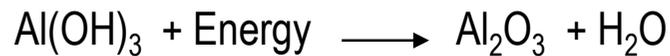
PRODOTTO COMMERCIALE

Pyrovatex® CP
Proban®

Flame Retardant per materiali cellulosici

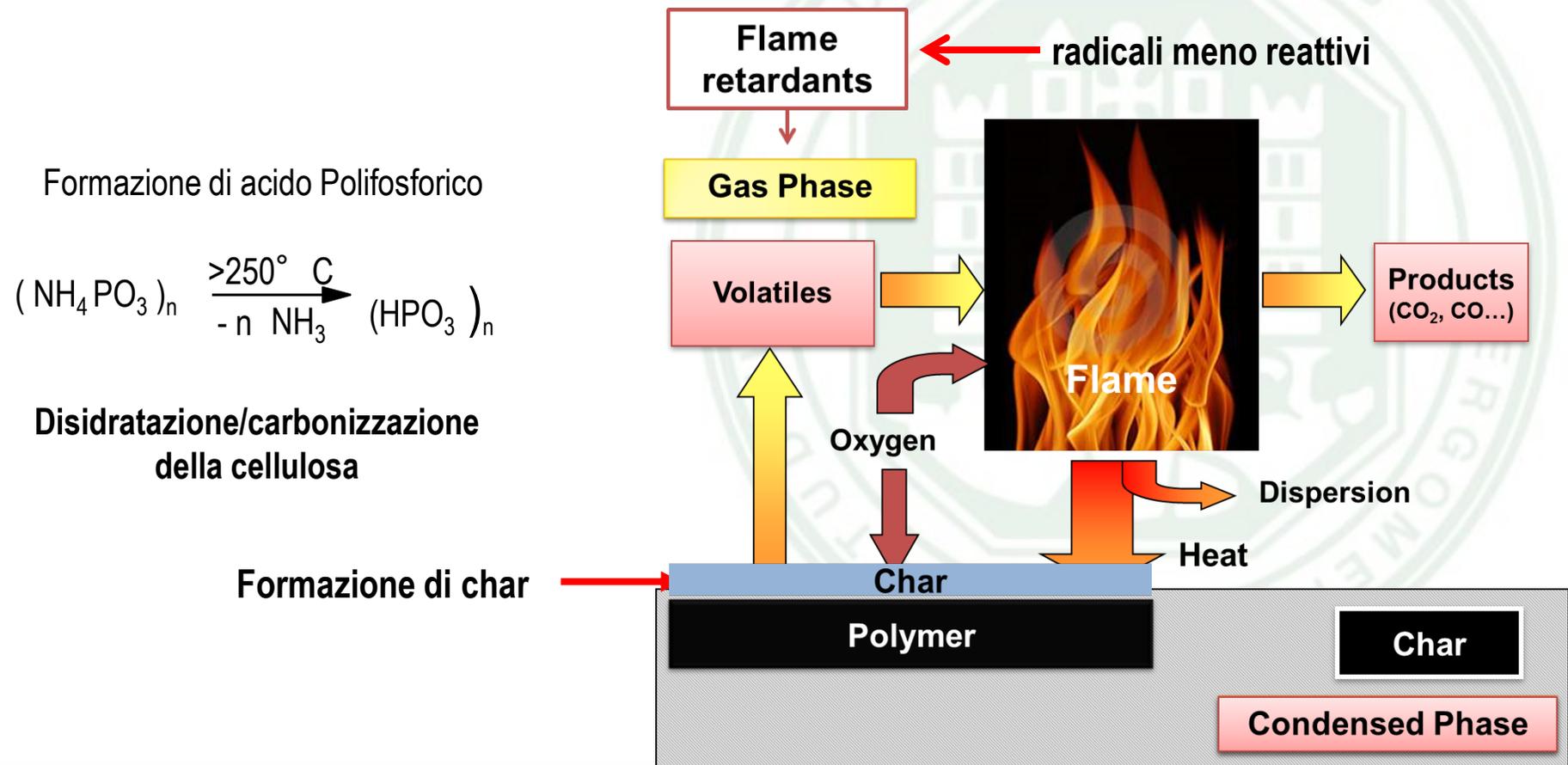
Flame retardant inorganici

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



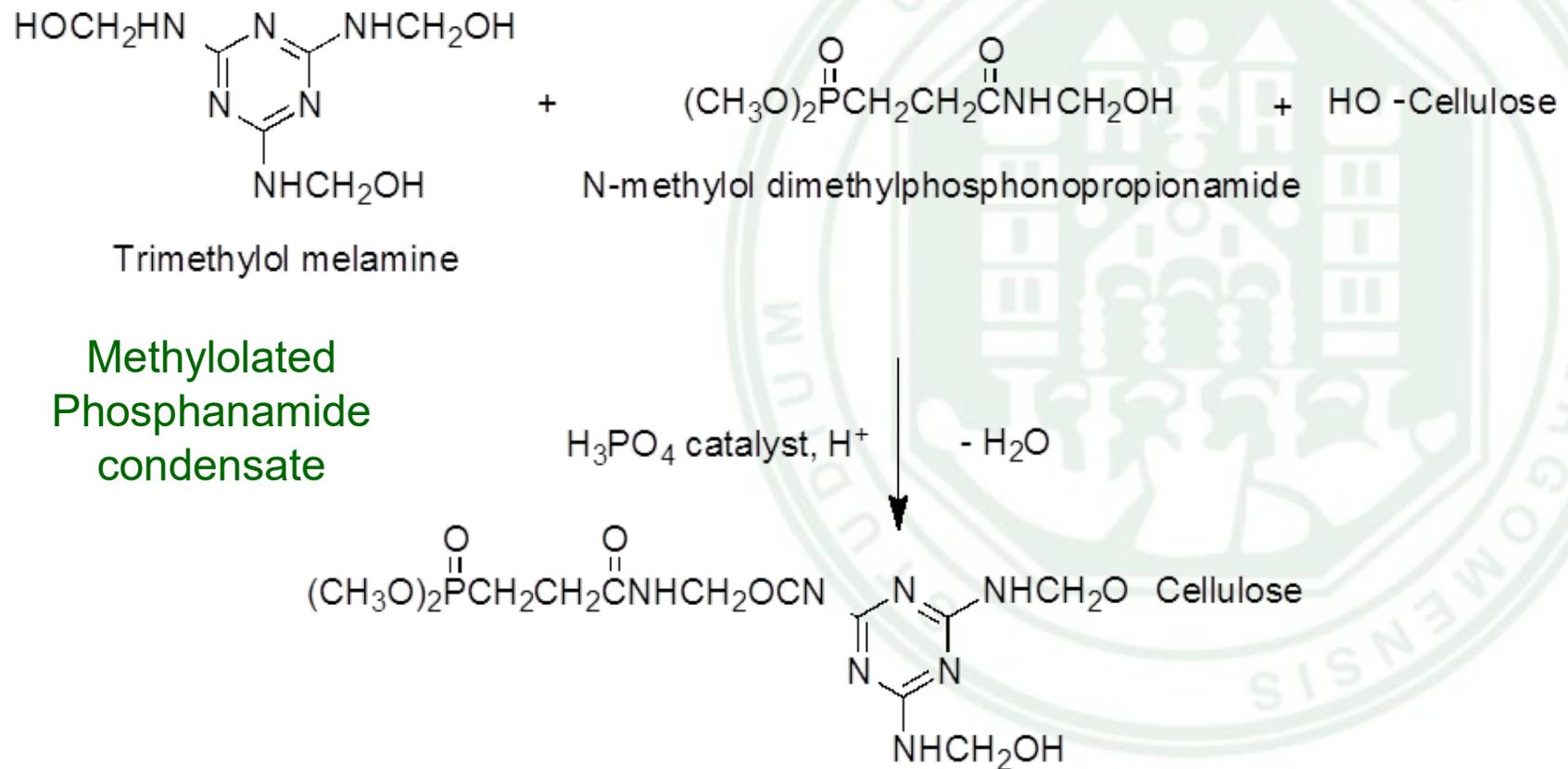
Flame Retardant per materiali cellulосici

Flame retardant a base di fosforo



Flame Retardant per materiali cellulose

Flame retardant a base di fosforo: processo Pirovatex[®]



Flame Retardant per materiali cellulósici

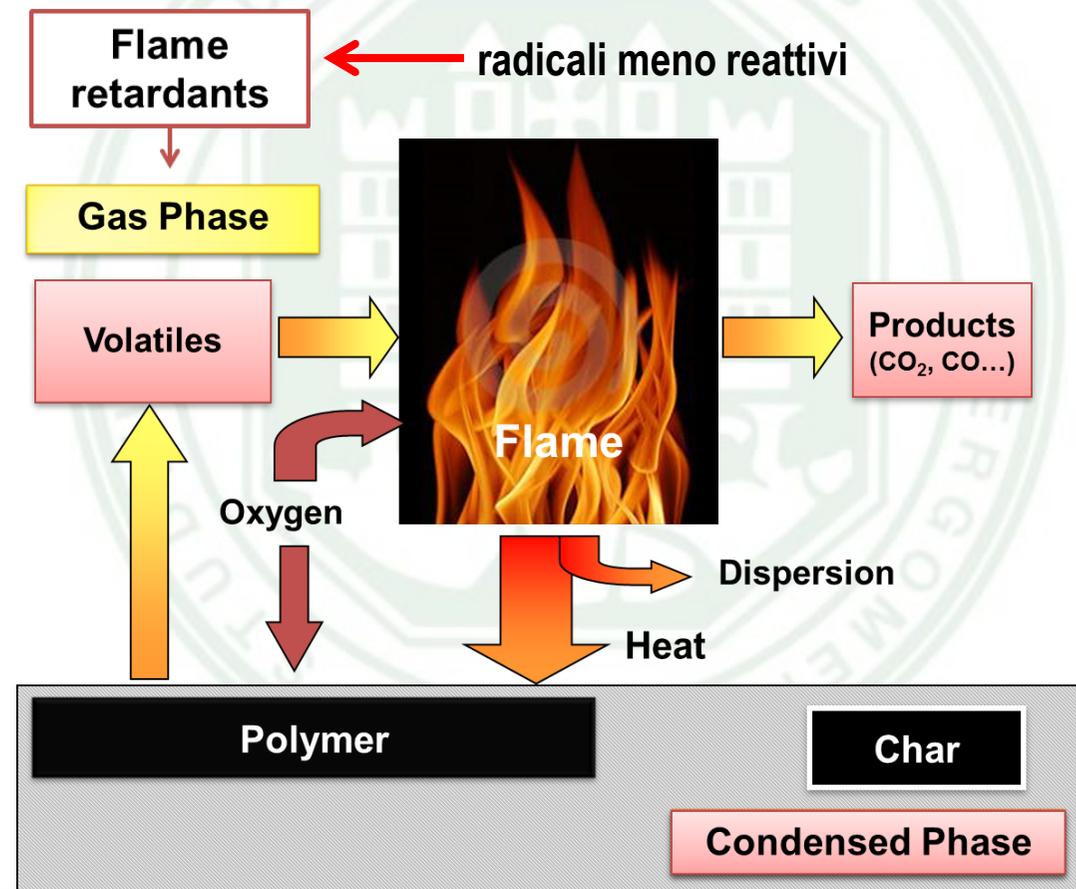
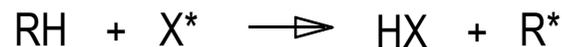
Flame retardant a base di alogeni

Riduce la propagazione della fiamma tramite lo sviluppo di radicali meno reattivi

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



- 2) Formazione degli Idrossialogeni (HX)

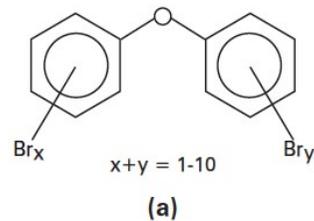


Flame Retardant per materiali cellulósici

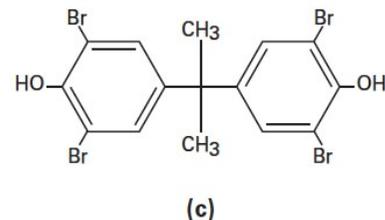
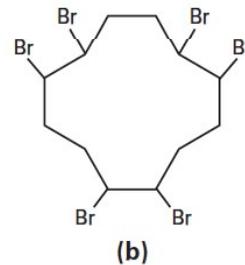
Flame retardant a base di alogeni

Quali sono?

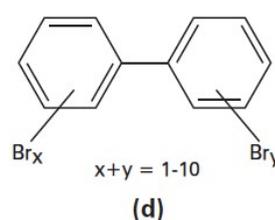
Polybrominated diphenyl ethers



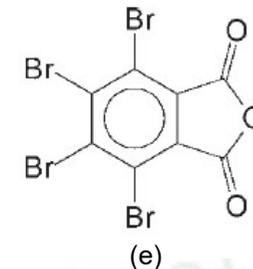
Hexabromocyclododecane



Tetrabromobisphenol



Polybrominated biphenyls



Tetrabromophthalic anhydride

Strutture chimiche: (a) PBDEs; (b) HBCD; (c) TBBPA; (d) PBBs; (e) TBPA

Flame Retardant per materiali cellulósici

Flame retardant a base di alogeni

Prodotti a base di bromo

Parametro/Sostanza	Livello di priorità	Legislazione cogente	Testo legislazione
45. Difeniletere, ottabromo derivato C 12 H 2 Br 8 O			<p>1. L'immissione sul mercato o l'uso non sono ammessi: - come sostanze, - come componenti di altre sostanze o in miscele in una concentrazione superiore allo 0,1% in peso.</p> <p>2. Non possono essere immessi sul mercato articoli contenenti tale sostanza, o parti nelle quali se ne fa uso come di ritardante di fiamma, in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso.</p> <p>3. A titolo di deroga, il punto 2 non si applica: - agli articoli che erano in uso nella Comunità prima del 15 agosto 2004, <i>omissis</i></p>
HBCDD n. CAS 25637-99-4	1	REACH - Reg. 1907/2006: Sostanze SVHC	1a candidate list del 4 novembre 2008
TCEP Tris (2-cloroetil) fosfato n. CAS 115-96-8	1	REACH _ Reg. 1907/2006: Sostanze SVHC	2a candidate list del 1 settembre 2009
BDBPP Bis (2,3-dibromopropil) fosfato n. CAS 5412-25-9	2	Esempio: Giappone	<i>Omissis</i>
Deca BDE n. 1163-19-5	2	Esempio: Svezia	<i>Omissis</i>

Flame Retardant per materiali celluloseici

Flame retardant a base di alogeni

Prodotti a base di bromo

Parametro/Sostanza	Livello di priorità	Legislazione cogente	Testo legislazione
4. Fosfato di tri(2,3-dibromo-propile) N. CAS 126-72-7	1	REACH - Reg. 1907/2006: Allegato XVII, n. 4, n. 7, n. 8, n. 44, n. 45	1. Non è ammesso per il trattamento degli articoli tessili, quali indumenti, indumenti intimi e articoli di biancheria destinati a venire a contatto con la pelle. 2. Non è ammessa l'immissione sul mercato di articoli non conformi al paragrafo 1.
7. Ossido di trisaziridinilfosfina N. CAS 5455-55-1 N. CE 208-892-5			1. Non è ammesso negli articoli tessili, quali indumenti, indumenti intimi e articoli di biancheria destinati a venire a contatto con la pelle. 2. Non è ammessa l'immissione sul mercato di articoli non conformi al paragrafo 1.
8. Difenile polibromato; difenile polibromurato (PBB) N. CAS 59536-65-1			1. Non sono ammessi negli articoli tessili, quali indumenti, indumenti intimi e articoli di biancheria destinati a venire a contatto con la pelle. 2. Non è ammessa l'immissione sul mercato di articoli non conformi al paragrafo 1.
44. Difenilettere, pentabromo derivato C 12 H 5 Br 5 O			1. L'immissione sul mercato o l'uso non sono ammessi: - come sostanze, - in miscele in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso . 2. Non possono essere immessi sul mercato articoli contenenti tale sostanza, o parti nelle quali se ne fa uso come ritardante di fiamma, in concentrazioni superiori allo 0,1% in peso . 3. A titolo di deroga, il paragrafo 2 non si applica: - agli articoli che erano in uso nella Comunità prima del 15 agosto 2004, <i>omissis</i>

Flame Retardant a base di alogeni

Polibrominati: Limitazioni

Limite di accettabilità:

- ✓ “Non ammessi” TRIS, TEPA, PBB and BBPP per tutte le tipologie di prodotti tessili (abbigliamento, footwear, accessori, tessili per la casa);
- ✓ Massimo 1.000 ppm per: PentaBDE, DecaBDE and OctaBDE, per tutte le tipologie di prodotti tessili (abbigliamento, footwear, accessori, tessili per la casa).

Flame Retardant a base di alogeni

Zero Discharge of Hazardous Chemicals (ZHDC)

ANNEX SUMMARY  clear to wear 2010

Parameters to be controlled	Products aimed at users <3 (babies) (1)	Products aimed at users >3 years old								
		Clothing		Footwear		Accessories			Home Textiles	
		In direct and prolonged contact with the skin (2)	Without direct and prolonged contact with the skin (3)	In direct and prolonged contact with the skin (2)	Without direct and prolonged contact with the skin (3)	In direct and prolonged contact with the skin (2)	Without direct and prolonged contact with the skin (3)	Metal-only accessories	In direct and prolonged contact with the skin (2)	Without direct and prolonged contact with the skin (3)
Formaldehyde	"No detection" (4)	75 ppm	300 ppm	75 ppm	300 ppm	75 ppm	300 ppm	--	75 ppm	300 ppm
Arylamines in textiles (5)	20 ppm	20 ppm	20 ppm	20 ppm	20 ppm	20 ppm	20 ppm	--	20 ppm	
Arylamines in fur/leather (5)	30 ppm	30 ppm	30 ppm	30 ppm	30 ppm	30 ppm	30 ppm	--	30 ppm	
Phenols (PCP and TeCP)	"No detection" (6)	"No detection" (6)	"No detection" (6)	"No detection" (6)	"No detection" (6)	"No detection" (6)	"No detection" (6)	--	"No detection" (6)	
Cadmium in textiles and fur/leather (8)	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	--	1 ppm	
Cadmium (8)	75 ppm	75 ppm	75 ppm	75 ppm	75 ppm	75 ppm	75 ppm	75 ppm	75 ppm	
Lead in textiles and fur/leather (8)	1 ppm	1 ppm	100 ppm	1 ppm	100 ppm	1 ppm	100 ppm	--	1 ppm	100 ppm
Lead (8)	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	
Lead in paints (8) (5)	90 ppm	90 ppm	90 ppm	90 ppm	90 ppm	90 ppm	90 ppm	90 ppm	90 ppm	
Mercury	"No detection" (9)	"No detection" (9)	"No detection" (9)	"No detection" (9)	"No detection" (9)	"No detection" (9)	"No detection" (9)	"No detection" (9)	"No detection" (9)	
Chromium (8)	1 ppm	--	--	--	--	--	--	--	--	
Chromium (VI) (7)	3 ppm (10)	3 ppm (10)	3 ppm (10)	3 ppm (10)	3 ppm (10)	3 ppm (10)	3 ppm (10)	--	3 ppm (10)	--
Nickel (7)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	0.5 µg/cm ² /week(11)	
Phthalates	"No detection" (12)	"No detection" (12)	"No detection" (12)	"No detection" (12)	"No detection" (12)	"No detection" (12)	"No detection" (12)	"No detection" (12)	"No detection" (12)	
Polybrominated Flame Retardants	"No detection" (13)	"No detection" (13)	"No detection" (13)	"No detection" (13)	"No detection" (13)	"No detection" (13)	"No detection" (13)	--	"No detection" (13)	

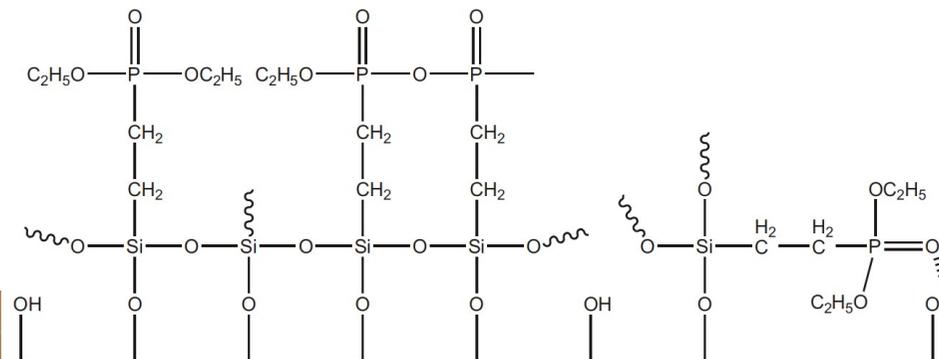


OPPORTUNITA' CON NUOVE TECNOLOGIE



Flame Retardant per materiali cellulosici

Flame retardant innovativi a base sol-gel

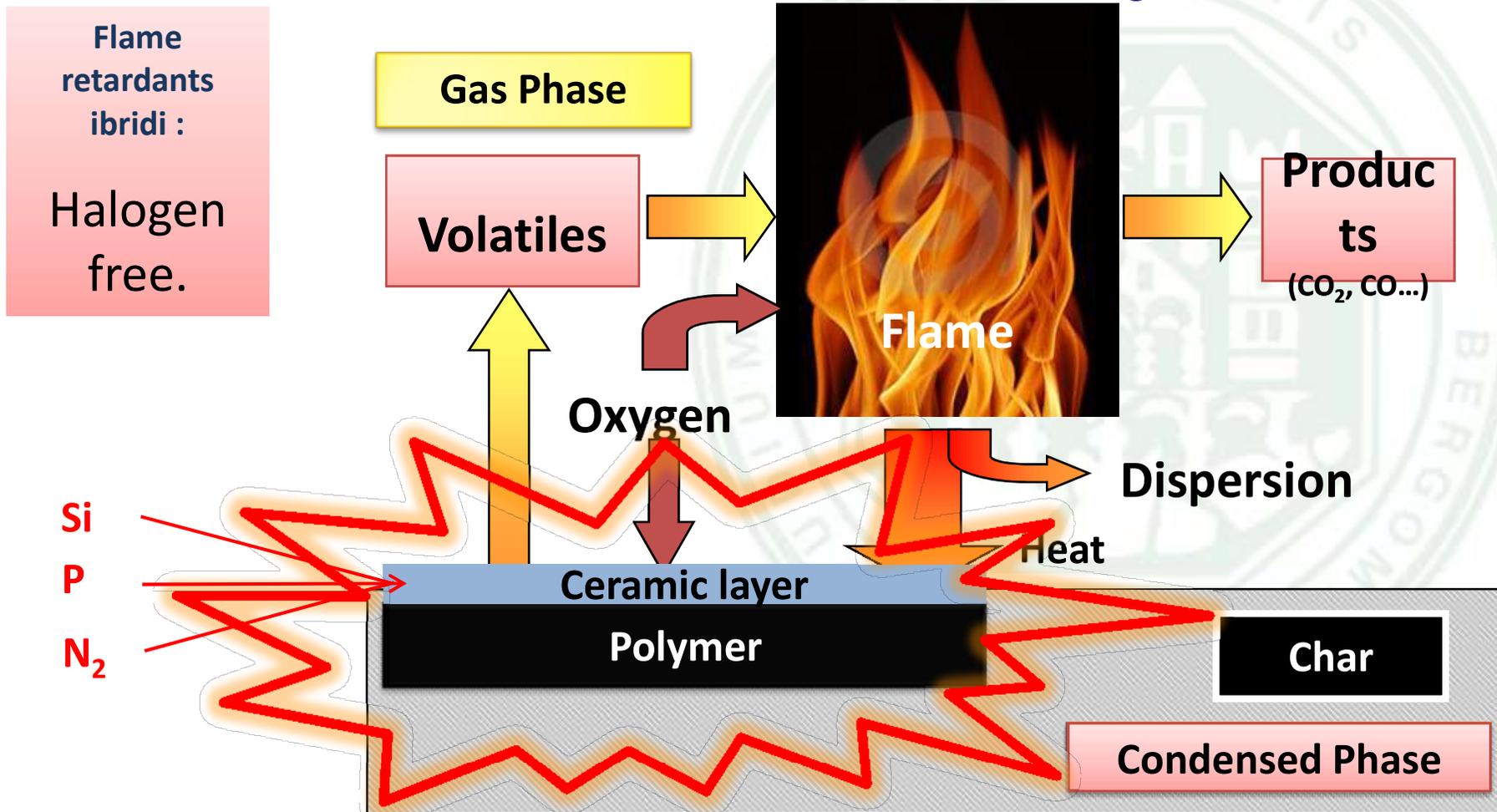


Cotton fabric



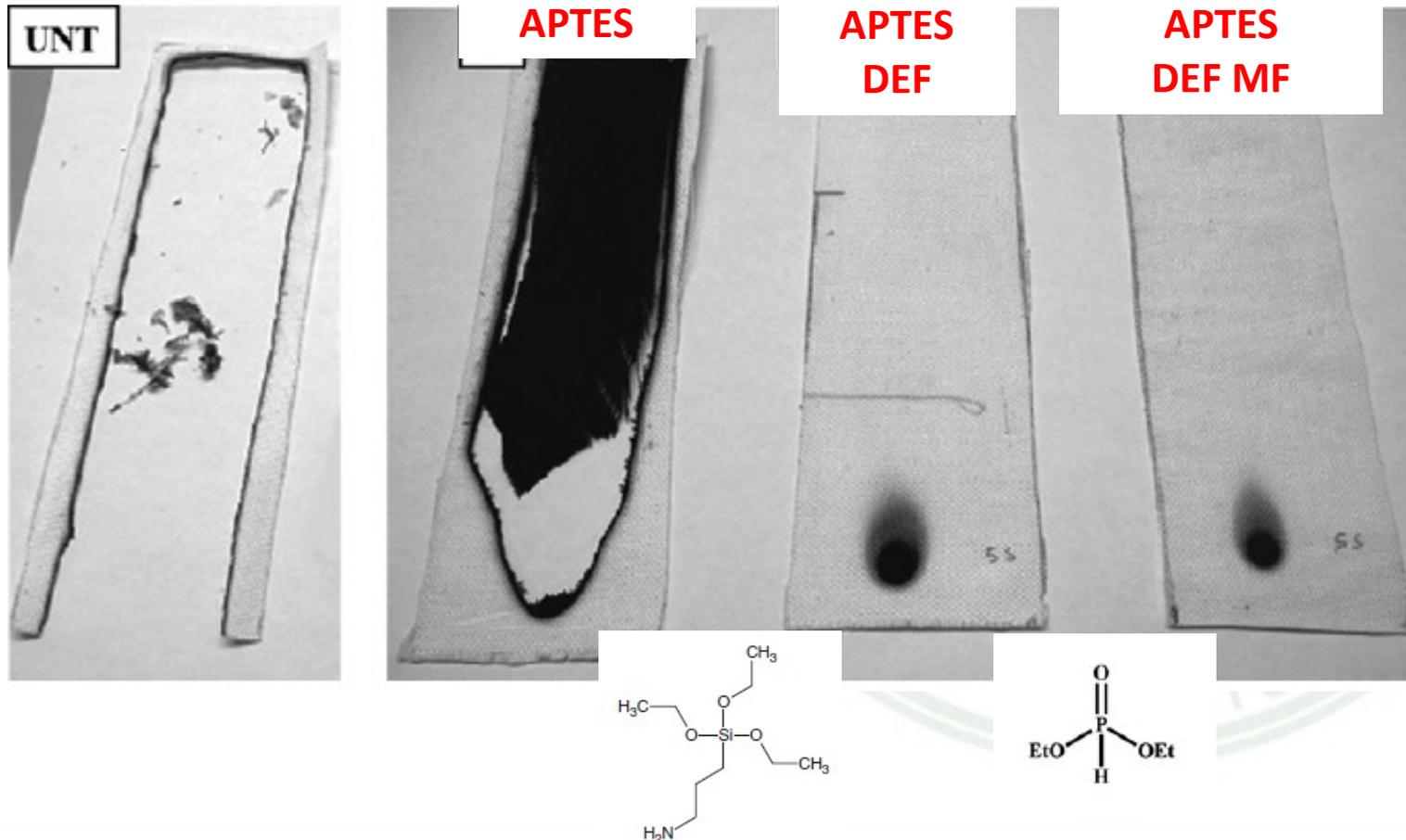
Flame Retardant per materiali cellulósici

Flame retardant innovativi a base sol-gel



Flame Retardant per materiali cellulósici

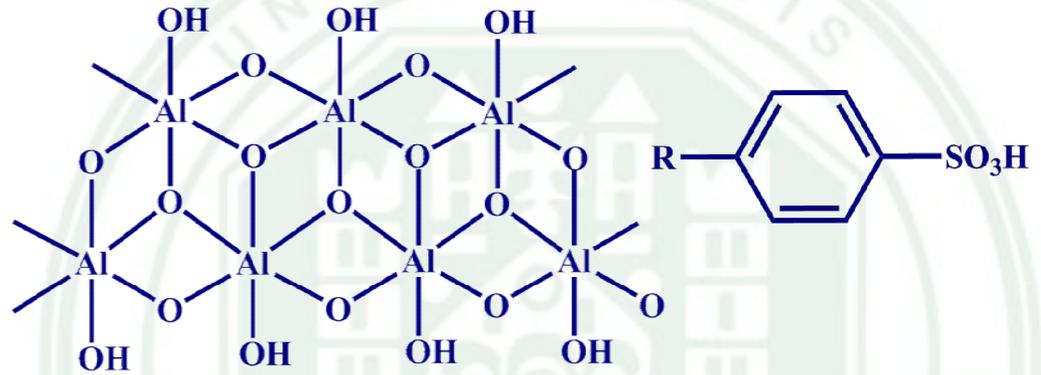
Flame retardant innovativi a base sol-gel



Flame Retardant per materiali celluloseci

Flame retardant innovativi a base di NPs

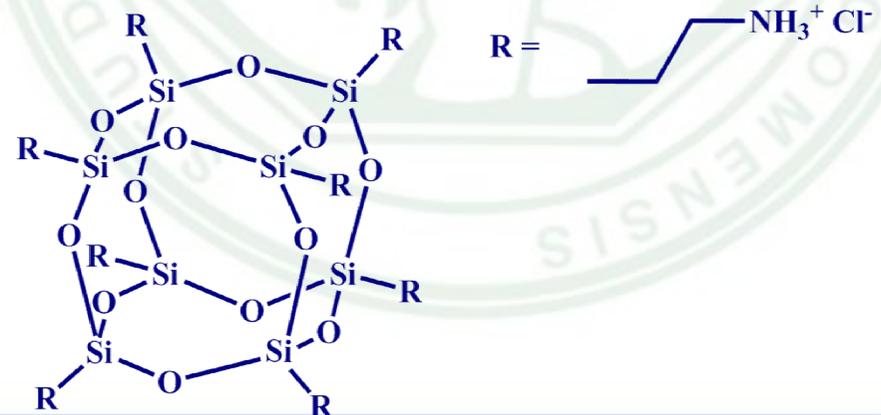
Boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ Modificate



Disperal OS1: $\text{R} = \text{CH}_3$

Disperal OS2: $\text{R} = \text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ alkyl chain

OctaAmmonium Polyhedral
oligomeric silsesquioxanes



Flame Retardant per materiali celluloseci

Flame retardant innovativi a base di NPs

COT untreated



COT + C-F



COT + C-M



Conclusioni

- I substrati cellulósici sono altamente infiammabili
- Il numero di incendi, le problematiche relative agli infortuni e ai costi associati rendono indispensabile lo sviluppo di tessuti flame retardant;
- Le tecnologie per ottenere materiali cellulósici FR sono numerose; ma alcune presentano dei limiti di tossicità;
- Nuove tecnologie, come formulati sol-gel o base di NPs, sembrano essere potenzialmente promettenti.



GRAZIE PER L'ATTENZIONE

