

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.07.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.02.03 Bulletin 03/06.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : MORAINÉ GERARD — FR.

⑦② Inventeur(s) : MORAINÉ GERARD.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET CELANIE.

⑤④ COMPOSITION A BASE DE POLYPROPYLENE POUR MATIERE PLASTIQUE RESISTANT AU FEU.

⑤⑦ L'invention concerne une composition à base de polypropylène pour matière plastique résistant au feu.

Elle comprend 80, 5 à 93, 5% en masse de polypropylène, 8 à 15% en masse de retardateur de flamme, 0, 5 à 4% d'un additif renfermant un composé anti-ultraviolet. Le polypropylène est un copolymère constitué de blocs de polypropylène ayant une masse spécifique de l'ordre de 900 kg/ m³ et une dureté Shore de l'ordre de 60. Le retardateur de flamme est une composition à base de trioxyde d'antimoine et de brome et l'additif est constitué par une base polypropylène renfermant un composé anti-ultraviolet, un mélange de pigments et un adjuvant.

Application à la fabrication de pièces extrudés-soufflées.

FR 2 828 202 - A1



Le secteur technique de la présente invention est celui des matières plastiques destinées à la fabrication d'articles par extrusion-soufflage.

Le besoin de disposer d'articles en matière plastique
5 présentant une bonne résistance au feu se fait de plus en plus sentir car ces matières plastiques occupent une place croissante dans de nombreux domaines. L'un de ces domaines est celui du mobilier où on utilise abondamment des composants plastiques pour des raisons d'ergonomie, de
10 design, de coût, etc..

De nombreux documents décrivent des compositions à base de matière plastique ayant de bonnes propriétés anti-feu. A titre d'exemple, on peut citer le brevet JP-10017733 qui décrit une résine à base de polymère de polypropylène
15 incorporant un additif minéral résistant à la chaleur et au feu. Mais dans la plupart des cas, il s'agit de polymères spécifiques dont la composition est bien définie, mais inutilisable en extrusion-soufflage et dont le prix de vente est très élevé. Ce type de produit ne peut pas être appliqué
20 dans des domaines comme l'ameublement où le coût d'approvisionnement de la matière est élevé, ce qui grève le prix de l'article final.

Le bon comportement au feu de ces composants est un facteur de choix essentiel en raison des problèmes liés à la
25 sécurité en cas d'incendie. Dans le secteur du mobilier intérieur ou extérieur et collectif ou individuel, on fait référence aux normes existant dans le bâtiment en ce qui concerne le comportement au feu. Le classement dit M correspond à la réaction au feu et on caractérise ainsi la
30 propagation des flammes et l'aptitude à engendrer des gouttes enflammées et le classement dit F caractérise l'opacité des fumées et la toxicité des gaz produits.

Le besoin de disposer d'une composition polymère apte à être utilisée dans le domaine de l'ameublement et possédant
35 un classement anti-feu représente une priorité pour les industriels de ce secteur.

Le but de la présente invention est de fournir une composition à base polypropylène apte à la fabrication de

pièces extrudées-soufflées et destinées par exemple à l'ameublement.

L'invention a donc pour objet une composition à base de polypropylène pour matière plastique destiné à la fabrication de pièces par extrusion-soufflage résistant au feu, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 80,5 à 93,5% en masse de polypropylène,
- 8 à 15% en masse de retardateur de flamme,
- 0,5 à 4% d'un additif renfermant un composé anti-ultraviolet et un colorant.

Selon une caractéristique de l'invention, le polypropylène est un copolymère, ayant une masse spécifique de l'ordre de 900 kg/m³ et une dureté Shore de l'ordre de 60.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le retardateur de flamme est une composition à base de trioxyde d'antimoine et de brome.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, l'additif est constitué par une base polypropylène renfermant un composé anti-ultraviolet, un mélange de pigments et un adjuvant (désigné par le vocable anglais aidprocessing).

Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comporte 81% en masse de copolymère de polypropylène, 15% en masse de retardateur de flamme et 4% en masse d'additif.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comporte 84,5% en masse de copolymère de polypropylène, 14% en masse de retardateur de flamme et 1,5% en masse d'additif.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comporte 87% en masse de copolymère de polypropylène, 9,5% en masse de retardateur de flamme et 3,5% en masse d'additif.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comporte 89% en masse de copolymère de polypropylène, 10% en masse de retardateur de flamme et 1% en masse d'additif.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comporte 92% en masse de copolymère de

polypropylène, 7% en masse de retardateur de flamme et 1% en masse d'additif.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition comporte 93% en masse de copolymère de polypropylène, 6% en masse de retardateur de flamme et 1% en masse d'additif.

L'invention concerne également un procédé d'extrusion-soufflage d'une matière plastique résistant au feu, où on utilise une composition telle que définie précédemment et on adopte un profil de température de vis de 180 à 190 °C avec une vitesse de rotation périphérique de 0,2 m/s.

Le premier avantage de la présente invention réside en ce que les pièces réalisées avec la composition de matière plastique présentent une grande capacité de résistance au feu.

Un autre avantage réside dans le fait que la mise en œuvre des compositions selon l'invention ne nécessite pas d'adaptation particulière du procédé d'extrusion-soufflage.

Un autre avantage réside dans le fait qu'il n'y a pas de baisse significative des propriétés mécaniques et de la tenue chimique des pièces fabriquées et qu'aucune odeur ne se dégage et aucune dégradation en recyclage.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description donnée ci-après à titre indicatif.

Comme indiqué précédemment, on ne pouvait pas utiliser les polymères de polypropylène du commerce pour fabriquer des pièces par extrusion-soufflage présentant des bonnes propriétés de résistance au feu.

L'invention apporte un progrès technique important car elle permet pour la première fois d'utiliser des polymères polypropylène du commerce pour fabriquer des pièces par extrusion-soufflage ayant des propriétés anti-feu excellentes. Pour préparer une composition faite d'un mélange des composés indiqués précédemment, apte à être traitée par extrusion-soufflage, on utilise des produits du commerce.

Ainsi, le copolymère de polypropylène peut être le produit vendu par la société BOREALIS sous la désignation

BA202E. Ce polymère présente une masse spécifique de 901 kg/m³, un module de flexion de 1300 MPa et une dureté Shore de 60.

De façon générale, le copolymère de polypropylène utilisé dans l'invention présente un indice de fluidité de 0,3g/10mm à 230°C/2,16Kg selon la norme ISO 1133.

Le retardateur de flamme est le produit vendu par la société GABRIEL-CHEMIE sous la désignation MAXITHEN PP 75200 FR. Ce produit se présente sous la forme de granulés blancs et c'est une composition à base de trioxyde d'antimoine et de brome.

L'additif anti-ultraviolet est le produit vendu par la société GABRIEL-CHEMIE sous la désignation MAXITHEN PP91203UV. Cet additif est constitué par polypropylène renfermant un composé anti-ultraviolet, un mélange de pigments comme colorant classique utilisé dans l'industrie des matières plastiques et un adjuvant. Ce dernier terme désigne les produits utilisés couramment au cours de l'extrusion-soufflage pour faciliter l'opération.

De façon surprenante, il a été découvert qu'en adoptant les proportions indiquées des composés, on obtenait un article extrudé-soufflé présentant des caractéristiques tout à fait remarquables quant à la résistance au feu. Les résultats obtenus sont explicités ci-après. Les fourchettes des proportions des composés sont donc nécessaires à l'obtention du résultat annoncé.

Exemple 1

On prépare une composition par mélange des poudres selon les pourcentages suivants que l'on introduit dans un mélangeur que l'on fait tourner pendant quelques heures :

- 81% en masse de copolymère de polypropylène,
- 15% en masse de retardateur de flamme, et
- 4% en masse d'additif.

Ces composés sont mélangés de manière intime pour obtenir un produit homogène. Ce produit est ensuite mis en œuvre par extrusion-soufflage selon le processus suivant :

- presse extrusion-soufflage à tête d'accumulation,
- vis à profil « thpm » sans taux de compression et avec

module de cisaillement MADDOCK,

- profil de température vis θ de 180 à 190 °C,
- vitesse de rotation périphérique limitée à 0,2 m/s,
- durée de cycle inférieure ou égale à 3 mn.

5 On prépare de la même manière les compositions suivantes.

Exemple 2

- 84,5% en masse de copolymère de polypropylène,
- 14% en masse de retardateur de flamme, et
- 1,5% en masse d'additif.

10 **Exemple 3**

- 87% en masse de copolymère de polypropylène,
- 9,5% en masse de retardateur de flamme, et
- 3,5% en masse d'additif.

Exemple 4

- 15
- 89% en masse de copolymère de polypropylène,
 - 10% en masse de retardateur de flamme, et
 - 1% en masse d'additif.

Exemple 5

- 20
- 92% en masse de copolymère de polypropylène,
 - 7% en masse de retardateur de flamme, et
 - 1% en masse d'additif.

Exemple 6

- 25
- 93% en masse de copolymère de polypropylène,
 - 6% en masse de retardateur de flamme, et
 - 1% en masse d'additif.

30 On prépare des échantillons par extrusion-soufflage à l'aide des compositions ci-dessus pour déterminer leur résistance au feu selon la norme française NFP 92-505 et leur indice de fumée selon la norme française NF X 70-100 & STM-S-001.

35 Pour la résistance au feu, on soumet les échantillons préparés à l'action d'une source de chaleur rayonnante et on provoque éventuellement l'inflammation des gaz dégagés et la propagation des gaz émis. On note que la face exposée s'enflamme au bout d'une durée comprise entre 1mn43 et 2mn15. La longueur maximale de flamme est comprise entre 25 et 30 cm.

On effectue l'essai complémentaire suivant, dit essai de

goutte, en utilisant un épiradiateur en position horizontale à 30 mm au-dessus de la plaque, surface rayonnante vers le bas. On observe l'inflammation des gaz dégagés et la chute de gouttes enflammées. La chute de matière fondue s'effectue au
5 bout d'un temps de l'ordre de 1mn45s à 3mn2s. Le matériau s'enflamme et le résidu est constitué de matériau fondu.

Les résultats de la réaction au feu confèrent au produit selon l'invention un classement M2.

Pour selon la norme pour l'analyse des gaz de pyrolyse et
10 de combustion et la norme française NF X 10-702 & STM-S-001 Pour la détermination de l'indice de fumée, on obtient les résultats suivants :

I.T.C : 13,7

Dm : 334

15 VOF4 : 376

Indice de fumée : 23.

Ces résultats confèrent aux produits extrudés-soufflés préparés selon l'invention un classement dit F2, ce qui représente un niveau très élevé de performance.

20 On effectue des analyses de pyrolyse et de combustion.

On obtient les résultats suivants :

Monoxyde de carbone CO : 99,2 mg,

Dioxyde de carbone CO₂ : 446,6 mg,

Acide cyanhydrique : non décelé,

25 Acides halogénés HCl et HF : non décelés,

Acide halogéné HBr : 12,8 mg,

Dioxyde de soufre : non décelé.

L'indice de toxicité conventionnel ITC est de 13,7.

On mesure la densité optique spécifique de la fumée émise
30 par la combustion ou pyrolyse des matériaux solides. Pour cela, on procède selon un mode sans flamme (essai 1) et avec flamme (essais 2-4). On mesure le temps en seconde pour atteindre la densité optique maximale (Dm), la densité optique spécifique maximale (Dsm) et la valeur
35 d'obscurcissement dû à la fumée au terme des quatre premières minutes de l'essai et obtient les résultats suivants.

Caractéristiques	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Dm	1193	498	363	431
Dsm	251	395	294	314
VOF4	54	378	392	359

5 On obtient une moyenne Dsm de 334 s et VOF4 de 376.

Ainsi, la composition de matière plastique selon l'invention permet de préparer des pièces extrudées qui présentent d'excellentes propriétés anti-feu, ce qui leur confère officiellement le classement M2F2 tout en utilisant
10 des composés du commerce.

REVENDEICATIONS

1. Composition à base de polypropylène pour matière plastique résistant au feu, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5 - 80,5 à 93,5% en masse de polypropylène,
 - 8 à 15% en masse de retardateur de flamme,
 - 0,5 à 4% d'un additif renfermant un composé anti-ultraviolet.

2. Composition pour matière plastique selon la
10 revendication 1, caractérisée en ce que le polypropylène est un copolymère constitué de blocs de polypropylène ayant une masse spécifique de l'ordre de 900 kg/m³ et une dureté Shore de l'ordre de 60.

3. Composition pour matière plastique selon la
15 revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le retardateur de flamme est une composition à base de trioxyde d'antimoine et de brome.

4. Composition pour matière plastique selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'additif est
20 constitué par une base polypropylène renfermant un composé anti-ultraviolet, un mélange de pigments et un adjuvant.

5. Composition pour matière plastique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle
25 comporte 81% en masse de copolymère de polypropylène, 15% en masse de retardateur de flamme et 4% en masse d'additif.

6. Composition pour matière plastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce
qu'elle comporte 84,5% en masse de copolymère de polypropylène, 14% en masse de retardateur de flamme et 1,5%
30 en masse d'additif.

7. Composition pour matière plastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce
qu'elle comporte 87% en masse de copolymère de polypropylène, 9,5% en masse de retardateur de flamme et 3,5% en masse
35 d'additif.

8. Composition pour matière plastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce
qu'elle comporte 89% en masse de copolymère de polypropylène,

10% en masse de retardateur de flamme et 1% en masse de mélange.

5 **9.** Composition pour matière plastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comporte 92% en masse de copolymère de polypropylène, 7% en masse de retardateur de flamme et 1% en masse d'additif.

10 **10.** Composition pour matière plastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comporte 93% en masse de copolymère de polypropylène, 6% en masse de retardateur de flamme et 1% en masse d'additif.

15 **11.** Procédé de d'extrusion-soufflage d'une matière plastique résistant au feu, caractérisé en ce qu'on utilise une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes et en ce qu'on adopte un profil de température de vis de 180 à 190 °C avec une vitesse de rotation périphérique de 0,2 m/s.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 607640
FR 0110221

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 6 150 442 A (SANFORD ROY ET AL) 21 novembre 2000 (2000-11-21) * colonne 6, ligne 40 - ligne 52; revendications 1,2; exemple 1 *	1,3-6	C08L23/14 C08K3/22 C08K3/16 B29C49/04
X	US 5 409 980 A (MYSZAK JR EDWARD A) 25 avril 1995 (1995-04-25) * colonne 2, ligne 53 - ligne 66; exemple 1 * * colonne 7, ligne 7 * * colonne 13, ligne 47 - ligne 48; revendications 1-7; tableaux 2,4 *	1,3,4	
X	US 5 393 812 A (HALEY CHARLA S ET AL) 28 février 1995 (1995-02-28)	1,4,6,8, 9	
Y	* colonne 6, ligne 41 - ligne 50 * * colonne 12, ligne 26 - ligne 66; revendications 1,2,12,14 *	2,7,10	
Y	EP 0 816 422 A (SHOWA DENKO KK) 7 janvier 1998 (1998-01-07) * page 5, ligne 34 - ligne 41; revendication 1 *	2,7,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08L C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mars 2002		Clemente Garcia, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0110221 FA 607640**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-03-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6150442	A	21-11-2000	AUCUN	
US 5409980	A	25-04-1995	AU 3125593 A	07-06-1993
			CA 2099573 A1	05-05-1993
			EP 0565711 A1	20-10-1993
			JP 6506978 T	04-08-1994
			KR 258372 B1	01-06-2000
			WO 9309169 A2	13-05-1993
US 5393812	A	28-02-1995	CA 2117513 A1	01-03-1995
EP 0816422	A	07-01-1998	EP 0816422 A1	07-01-1998