



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 F 11/00  
C 08 L 27/04  
C 08 K 5/16  
C 08 K 3/24

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

**625 807**

<p>⑲ Numéro de la demande: 11101/77</p> <p>⑳ Date de dépôt: 12.09.1977</p> <p>㉓ Priorité(s): 14.02.1977 US 770168</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 15.10.1981</p> <p>㉕ Fascicule du brevet publié le: 15.10.1981</p>	<p>㉖ Titulaire(s): The B.F. Goodrich Company, New York/NY (US)</p> <p>㉗ Inventeur(s): William Joseph Kroenke, Brecksville/OH (US)</p> <p>㉘ Mandataire: Prof. Konst. Katzarov S.A., Genève</p>
---	---

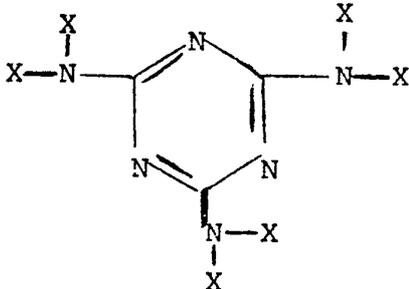
⑤④ **Molybdates d'amine, leur préparation et leur utilisation dans des compositions polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène retardant la formation de fumée.**

⑤⑦ Ces molybdates d'amine sont obtenus en faisant réagir un composé de molybdène avec des amines, en particulier avec de la mélamine. Ils sont utilisés dans des compositions de polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène pour retarder la formation de fumée lors de la combustion.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un molybdate d'amine, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de molybdène avec une amine renfermant 1 à 40 atomes de carbone et 1 à 10 groupes amine.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine est la mélamine ou une mélamine substituée ayant la formule:



dans laquelle X est un hydrogène, ou un groupe alcoyle, alicyclique, aralcoyle, alcaryle, aryle ou hétérocyclique renfermant de 1 à 10 atomes de carbone, de l'oxygène, du soufre et/ou de l'azote, les deux X sur chacun de l'un ou plusieurs atomes d'azote étant éventuellement reliés entre eux de manière à former une chaîne hétérocyclique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction par chauffage au reflux dans l'eau, l'alcool ou un mélange d'eau et d'alcool.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé de molybdène est choisi dans le groupe comprenant MoO<sub>3</sub>, l'acide molybdique et les sels de molybdène.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le sel de molybdène est un molybdate d'ammonium.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'un acide organique ou minéral.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acide est un acide minéral.

8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acide minéral est HCl.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acide est un acide organique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide organique est l'acide formique.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide organique est l'acide acétique.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'acide organique est l'acide benzoïque.

13. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise la mélamine.

14. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise la mélamine.

15. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise la mélamine.

16. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la mélamine substituée est la N,N',N''-hexaéthylmélamine.

17. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la mélamine substituée est la 2-anilino-4-(2',4'-diméthyl-anilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine.

18. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la mélamine substituée est la 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine.

19. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la mélamine substituée est le molybdate de 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine.

20. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare le molybdate d'éthylène diamine.

21. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare le molybdate de N,N-diméthylaniline.

22. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare le molybdate d'hexaméthylènetétramine.

23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare le molybdate de 2,2,4-triméthyl-décahydroquinoléine.

24. Molybdate d'amine obtenu par le procédé selon la revendication 1.

25. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 2.

26. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 14.

27. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenue par le procédé selon la revendication 16.

28. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 17.

29. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 18.

30. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 19.

31. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 20.

32. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 21.

33. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 22.

34. Molybdate d'amine selon la revendication 24, obtenu par le procédé selon la revendication 23.

35. Utilisation du molybdate obtenu par le procédé selon la revendication 1 pour la préparation d'une composition d'un polymère de chlorure de vinyle ou de chlorure de vinylidène retardant la formation de fumée lors de sa combustion, caractérisée en ce qu'on mélange avec ledit polymère au moins un molybdate d'amine, l'amine utilisée dans la préparation dudit molybdate d'amine renfermant de 1 à 40 atomes de carbone et de 1 à 10 groupes d'amines primaires, secondaires ou tertiaires ou un mélange de ces amines.

36. Utilisation selon la revendication 35, caractérisé en ce que ledit molybdate d'amine est présent en une quantité de 0,01 à 20 parties en poids, pour 100 parties en poids de polymère.

37. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que ledit molybdate d'amine est un molybdate d'amine hétérocyclique.

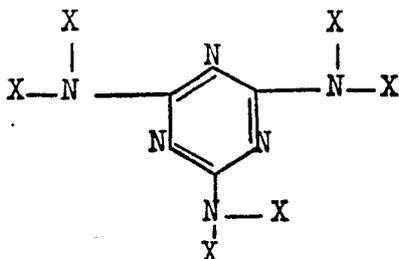
38. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que ledit polymère renferme jusqu'à 50% en poids d'au moins un autre monomère oléfiniquement non saturé, copolymérisé avec ledit polymère.

39. Utilisation selon la revendication 38, caractérisée en ce que ledit polymère renferme jusqu'à 20% en poids dudit autre monomère copolymérisé avec ce polymère.

40. Utilisation selon la revendication 39, caractérisée en ce que ledit autre monomère est choisi dans le groupe comprenant les 1-oléfines renfermant de 2 à 12 atomes de carbones, les esters vinyliques, les acides carboxyliques  $\alpha,\beta$ -oléfiniquement non saturés et leurs esters, les amides des acides carboxyliques  $\alpha,\beta$ -oléfiniquement non saturés, et les esters de l'acide fumarique et de l'acide maléique.

41. Utilisation selon la revendication 40, caractérisée en ce que ledit molybdate d'amine présente une grosseur moyenne de particules de 0,1 à 200 microns.

42. Utilisation selon la revendication 38, caractérisée en ce que l'amine dudit molybdate d'amine hétérocyclique est la mélamine ou une mélamine substituée ayant la formule suivante:



dans laquelle X est un hydrogène, ou un groupe alcoyle, alicyclique, aralcoyle, alcaryle, aryle ou hétérocyclique renfermant de 1 à 10 atomes de carbone, oxygène, soufre et/ou azote, et dont les deux X sur chacun de l'un ou de plusieurs atomes d'azote sont éventuellement reliés entre eux pour former une chaîne hétérocyclique.

43. Utilisation selon la revendication 42, caractérisée en ce que le molybdate d'amine hétérocyclique et le molybdate de mélamine.

44. Utilisation selon la revendication 42, caractérisée en ce que le molybdate d'amine hétérocyclique est le molybdate de N,N',N''-hexaéthylmélamine.

45. Utilisation selon la revendication 42, caractérisée en ce que le molybdate d'amine hétérocyclique est le molybdate de 2-anilino-4-(2',4'-diméthylanilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine.

46. Utilisation selon la revendication 42, caractérisée en ce que le molybdate d'amine hétérocyclique est le molybdate de 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine.

47. Utilisation selon la revendication 42, caractérisée en ce que le molybdate d'amine hétérocyclique est le molybdate de 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine.

48. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate d'éthylamine.

49. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate d'éthylènediamine.

50. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate de guanidine.

51. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate d'aniline.

52. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate de N,N-diméthylaniline.

53. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate de pyridine.

54. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate de pipérazine.

55. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate d'hexaméthylène-tétramine.

56. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le molybdate d'amine est le molybdate de 2,2,4-triméthyl décahydroquinoléine.

L'invention se rapporte à un procédé de préparation de molybdates d'amine et leur utilisation dans des compositions comprenant un polymère de chlorure de vinyle ou de chlorure de vinylidène pour retarder la formation de fumée lors de la combustion.

Les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène sont connus comme étant auto-extinguibles et retardant la formation de flamme relativement mieux que d'autres polymères tels que polyéthylène, polypropylène et analogues. Il peut toutefois se produire une quantité importante de fumée lorsque les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène sont exposés à une flamme. Le fait qu'un additif soit un agent à effet retardant la formation de flamme ne signifie pas nécessairement qu'il présentera de bonnes propriétés retardant la formation de fumée, comme ceci est, du reste, bien connu dans la technique.

Les brevets américains No. 3 821 151, 3 845 001, 3 870 679 et 3 903 028 décrivent l'utilisation de certains composés de molybdène, isolément ou en combinaison avec d'autres composés, comme agents retardant la formation de fumée dans le PVC. Les composés spécifiques mentionnés dans ces brevets présentent l'inconvénient selon lequel la plupart d'entre eux, comme le MoO<sub>3</sub>, sont des composés colorés conférant une teinte inopportune aux compositions dans lesquelles ils sont utilisés. Même des composés de molybdène, blancs ou légèrement teintés, tels que les molybdates d'ammonium ou de sodium, ont tendance à décolorer les compositions de PVC et fournissent par ailleurs une réduction de fumée moins satisfaisante que MoO<sub>3</sub>.

On a donc cherché à obtenir de nouvelles compositions polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène hautement efficaces pour retarder la formation de fumée.

Les molybdates d'amines, ou amino-molybdates, sont des additifs efficaces retardant la formation de fumée, pour les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène. Le molybdate de mélamine est préféré, du fait qu'il est à la fois blanc et hautement efficace comme agent retardant la production de fumée dans les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène. Le molybdate de mélamine est en outre aisément utilisé sans décoloration des polymères.

Les additifs de molybdates d'amines utilisés dans l'invention peuvent être des poudres fines, polycristallines ou amorphes, d'une grosseur moyenne de particules d'environ 0,01 à 800 microns, plus avantageusement d'environ 0,1 à 200 microns, et, de préférence, d'environ 0,5 à 50 microns. Les molybdates d'amines sont utilisés en des quantités retardant la production de fumée, habituellement d'environ 0,01 à 20 parties en poids, de préférence d'environ 1 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids de polymère. Des milieux-supports tels que SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et analogues, peuvent être utilisés pour les additifs retardant la production de fumée, et sont préférés dans certains cas, du fait que la surface de l'additif se trouve largement accrue, en vue de réduire la production de fumée.

Les amino-molybdates peuvent être fabriqués en faisant réagir une amine appropriée avec un composé de molybdène tel que MoO<sub>3</sub>, l'acide molybdique ou un sel de molybdène. Les sels de molybdène comprennent le molybdate d'ammonium, le dimolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium (également appelé paramolybdate d'ammonium), l'octomolybdate d'ammonium, le molybdate de sodium ou analogues. Les molybdates d'ammonium sont préférés et comprennent le molybdate d'ammonium proprement dit [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>], le dimolybdate d'ammonium [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], l'heptamolybdate d'ammonium [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4 H<sub>2</sub>O], et l'octomolybdate d'ammonium [(NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub> · 5 H<sub>2</sub>O]. Le molybdate de sodium est également préféré. D'excellents résultats sont obtenus en utilisant le dimolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le molybdate de sodium et le composé commercialement désigné sous le nom d'«acide molybdique», renfermant principalement des molybdates d'ammonium.

La réaction s'effectue de préférence en présence d'un acide, afin d'obtenir un rendement maximum en molybdate d'amine. Des acides appropriés comprennent les acides organiques renfermant de un à 12 atomes de carbone, tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide benzoïque et analogues; ainsi que des acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et analogues. Des mélanges d'acides peuvent être utilisés. On obtient d'excellents résultats en utilisant l'acide formique, l'acide acétique, l'acide benzoïque, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. La quantité d'acide utilisé peut varier largement entre 0 et 10 équivalents et plus d'acide, par équivalent d'ammonium ou autre cation dans un sel de molybdène particulier. Un rapport d'équivalence d'environ 1/1

est préféré.

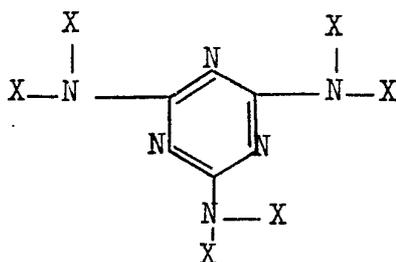
Les milieux réactionnels appropriés comprennent l'eau, les alcools tels que l'éthanol ou analogues, et des mélanges eau/alcools. Les composants réactionnels peuvent être mélangés dans un ordre quelconque. Une méthode de réaction préférée consiste à ajouter une solution aqueuse d'un molybdate d'ammonium ou autre sel de molybdène, à une solution d'amine dans l'acide chlorhydrique dilué, puis à chauffer au reflux le mélange réactionnel pendant 0,25 à 16 heures, de préférence, de 0,25 à 4 heures. Une autre méthode de réaction préférée consiste à charger tous les composants réactionnels simultanément dans un réacteur, puis à chauffer au reflux comme précédemment décrit.

Le mélange réactionnel est agité de façon continue, de manière à former une bouillie. Lorsque le temps désiré de réaction s'est écoulé, le mélange est refroidi à peu près à la température ambiante (25°C). Le molybdate d'amine peut être séparé par filtration, centrifugation ou analogue, et éventuellement lavé à l'eau, l'éthanol ou un mélange d'eau-éthanol. Le molybdate d'amine peut être séché à l'air à environ 100-200°C, ou séché sous vide à des températures allant jusqu'à 150°C ou plus. Le molybdate d'amine est identifié par spectroscopie infra-rouge et diffraction des rayons X.

Des amines appropriées pour la préparation des molybdates d'amines utilisés dans l'invention comprennent des amines polymères, ainsi que des amines simples. Ces dernières peuvent renfermer de 1 à 40 atomes de carbone, et de 1 à 10 groupes d'amines primaires, secondaires ou tertiaires, ou un mélange de celles-ci, de préférence de 1 à 6 de ces groupes. Les amines simples comprennent les amines aliphatiques, alicycliques, aromatiques et hétérocycliques. On mentionne comme exemples d'amines polymères appropriées: la polyéthylèneimine, la polyvinylpyridine, la polyvinylpyrrolidine et la poly(2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine).

On mentionne comme exemples d'amines simples appropriées, des amines aliphatiques telles que l'éthylamine, l'éthylènediamine, la 1,2-propanediamine, la 1,3-propanediamine, la 1,4-butanediamine, la 2-méthyl-1,2-propanediamine, la 1,5-pentanediamine, la 1,6-hexanediamine, la 1,7-heptanediamine, la 1,8-octanediamine, la 1,10-décanediamine, la 1,12-dodécanediamine et analogues. Sont également appropriées des amines aliphatiques telles que la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la bis-(hexaméthylène)triamine, la 3,3'-iminobispropylamine, le carbonate de guanidine et analogues. D'autres amines appropriées comprennent des diamines alicycliques et des polyamines alicycliques telles que le 1,2-diaminocyclohexane, la 1,8-p-menthanediamine et analogues; et des amines aromatiques telles que l'aniline, la N,N-diméthylaniline et analogues. Des amines hétérocycliques peuvent être également utilisées et comprennent la mélamine et les mélamines substituées, la pyridine, la pipérazine, l'hexaméthylènetétramine, la 2,2,4-triméthyl décahydroquinoléine, et les N-(aminoalcoyl) pipérazines, dans lesquelles chaque groupe alcoyle renferme de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, telles que la N-(2-aminoéthyl)-pipérazine et analogues.

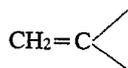
La mélamine et les mélamines substituées présentent la formule suivante:



dans laquelle X est un hydrogène ou un groupe alcoyle, alicyclique, aralcoyle, alcaryle, aryle ou hétérocyclique renfermant de 1 à 10 atomes de C, O, S et/ou N. Deux X sur chacun de l'un ou plusieurs atomes d'azote peuvent être également reliés entre eux pour former un noyau hétérocyclique tel qu'un groupe morpholino, par exemple comme dans la 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine. D'autres exemples de mélamines substituées appropriées comprennent la N,N',N''-hexaéthylmélamine, la 2-anilino-4-(2',4'-diméthylanilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine, et la 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine.

On obtient d'excellents résultats en utilisant l'éthylamine, l'éthylènediamine, le carbonate de guanidine, l'aniline, la N,N-diméthylaniline, la mélamine, la pyridine, la pipérazine, l'hexaméthylènetétramine, La N,N',N''-hexaéthylmélamine, la 2-anilino-4-(2',4'-diméthylanilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine, la 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine et la 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine. La mélamine est préférée, du fait que le molybdate de mélamine est à la fois blanc et hautement efficace comme agent retardant la formation de fumée. Le molybdate de mélamine permet en outre un traitement aisé, sans décoloration des polymères.

Les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène utilisés dans l'invention comprennent des homopolymères, des copolymères et des mélanges d'homopolymères et/ou de copolymères. Les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène peuvent renfermer de 0 à environ 50% en poids d'au moins un autre monomère oléfiniquement non saturé, de préférence de 0 à environ 50% en poids d'au moins un autre monomère de vinylidène (c'est-à-dire un monomère renfermant au moins un groupe terminal



par molécule) copolymérisé avec le polymère, et, le plus avantageusement, de 0 à environ 20% en poids d'un tel monomère de vinylidène. Des monomères appropriés comprennent des oléfines renfermant de 2 à 12 atomes de carbone, de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, tels que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène et analogues; des diènes renfermant de 4 à 10 atomes de carbone comprenant des diènes conjugués tels que le butadiène, l'isoprène, le pipérylène et analogues, l'éthylidène norbornène et le dicyclopentadiène; des esters vinyliques et des esters allyliques tels que l'acétate de vinyle, le chloroacétate de vinyle, le propionate de vinyle, le laurate de vinyle, l'acétate d'allyle et analogues; des composés aromatiques vinyliques tels que styrène,  $\alpha$ -méthylstyrène, chlorostyrène, vinyl toluène, vinyl naphthalène et analogues; des éthers et cétones vinyliques et allyliques tels que le vinyl méthyl éther, l'allyl méthyl éther, le vinyl isobutyl éther, le vinyl n-butyl éther, le vinyl chloroéthyl éther, la méthyl-vinyl cétone et analogues; des nitriles vinyliques tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et analogues; des cyanoalcoyl acrylates tels que l' $\alpha$ -cyanoéthyl acrylate, les  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyanopropyl acrylates et analogues; des acides carboxyliques oléfiniquement non saturés et leurs esters, comprenant des acides non saturés oléfiniquement en  $\alpha$ ,  $\beta$  et leurs esters, tels que le méthyl acrylate, l'éthyl acrylate, le chloropropyl acrylate, le butyl acrylate, l'hexyl acrylate, le 2-éthylhexyl acrylate, le dodécyl acrylate, l'octadécyl acrylate, le cyclohexyl acrylate, le phényl acrylate, le glycidyl acrylate, le méthoxyéthyl acrylate, l'éthoxyéthyl acrylate, l'hexylthioéthyl acrylate, le méthyl méthacrylate, l'éthyl méthacrylate, le butyl méthacrylate, le glycidyl méthacrylate et analogues, ainsi que les esters de l'acide maléique et de l'acide fumarique et analogues; des amides des acides  $\alpha$ ,  $\beta$ -oléfiniquement non saturés tels que l'acrylamide et analogues; des divinyles, diacrylates et autres monomères polyfonctionnels tels que le divinyl benzène, le divinyl éther, le diéthylèneglycol diacrylate, l'éthylène glycol

diméthacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, l'allyl pentaérythritol et analogues; et les bis-(β-haloalcoyl)alcénylphosphonates tels que le bis(β-chloroéthyl)vinyl phosphonate et analogues.

Des monomères davantage préférés comprennent des 1-oléfines renfermant de 2 à 12 atomes de carbone, plus avantageusement, de 2 à 8 atomes de carbone, tels que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène et analogues, des esters vinyliques et des esters allyliques tels que l'acétate de vinyle, le chloroacétate de vinyle, le propionate de vinyle, le laurate de vinyle, l'acétate d'allyle et analogues; des acides carboxyliques oléfiniquement non saturés et leurs esters, comprenant des acides α,β-oléfiniquement non saturés et leurs esters tels que le méthyl acrylate, l'éthyl acrylate, le chloropropyl acrylate, le butyl acrylate, l'hexyl acrylate, le 2-éthylhexyl acrylate, le dodécyl acrylate, l'octadécyl acrylate, le cyclohexyl acrylate, le phényl acrylate, le glycidyl acrylate, le méthoxyéthyl acrylate, l'éthoxyéthyl acrylate, l'hexylthioacrylate, le méthyl méthacrylate, l'éthyl méthacrylate, le butyl méthacrylate, le glycidyl méthacrylate et analogues, y compris les esters de l'acide maléique et de l'acide fumarique et analogues; ainsi que des amides d'acides carboxyliques α,β-oléfiniquement non saturés tels que l'acrylamide et analogues.

Les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène peuvent être préparés par toute méthode connue dans la technique, par exemple, par polymérisation par émulsion, en suspension, en vrac ou en solution. Les composés additifs peuvent être mélangés avec le polymère en émulsion, en suspension, en solution ou en vrac, avant récupération du monomère et/ou séchage. De préférence, les composés peuvent être mélangés avec des polymères granulés secs ou en poudre. Les polymères et les composés peuvent être mélangés à fond, sous forme granulée ou pulvérulente, dans un appareil tel que mixer du type Henschel ou un appareil analogue. Suivant une variante, cette phase opératoire peut être supprimée et le mélange est effectué en coulant la masse de polymère, en la fondant et en la mastiquant de manière à obtenir une consistance homogène, sous effet de cisaillement relativement intense dans/ou sur un appareil mixer, dont la surface métallique est en contact avec la matière traitée. La température de fusion et le temps de mélange varient suivant la composition du polymère et la teneur en composés ajoutés, mais seront généralement de l'ordre de 150°C à 205°C, et de 2 à 10 minutes.

Le retard de la production de fumée peut être mesuré en utilisant une chambre à fumée dy type NBS, conformément à la méthode décrite par Gross et al. «Method for Measuring Smoke from Burning Materials», (Symposium on Fire Test Methods-Restraint & Smoke 1966), ASTM STP, pages 166-204. La densité maximale de fumée ( $D_m$ ) est un nombre sans dimension qui offre l'avantage de représenter une densité de fumée indépendante du volume de la chambre, des dimensions des échantillons ou de la longueur du parcours du photomètre, à condition d'utiliser un système cohérent de dimensions. La réduction de fumée en pourcent est calculée d'après l'équation suivante:

$$\frac{D_m/g \text{ de l'échantillon} - D_m/g \text{ du témoin}}{D_m/g \text{ du témoin}} \times 100$$

Le terme « $D_m/g$ » désigne la densité maximale de fumée par gramme d'échantillon. Le terme  $D_m$  et d'autres considérations d'optique physique de transmission de la lumière à travers la fumée sont discutés en détail dans la publication ASTM précitée.

Le retard de la production de fumée peut être mesuré rapidement suivant le test de Goodrich de carbonisation avec fumée. Les échantillons peuvent être préparés par mélange à

sec de la résine polymère avec les additifs retardant la production de fumée. Ce mélange est broyé dans un broyeur refroidi à  $N_2$  liquide, de manière à assurer une dispersion uniforme des additifs dans la résine à effet retardant la production de fumée.

5 De petites quantités (environ 0,3 g) des échantillons du mélange polymère sont pressées en boulettes d'environ 6,35 mm de diamètre, en vue du test. Suivant une variante, les échantillons peuvent être préparés en mélangeant la résine, les additifs retardant la production de fumée et le/ou les lubrifiants ou le/ou les auxiliaires de traitement dans un mélangeur, par exemple du type Osterizer. Le mélange est broyé, comprimé en feuilles, et découpé en de petits échantillons (environ 0,3 g) soumis au test. Les échantillons sont placés sur un tamis et brûlés pendant 60 secondes, en utilisant une flamme au gaz propane s'élevant verticalement à partir du dessous des échantillons. La forme géométrique de l'échantillon à poids constant n'a pas été considérée comme jouant un rôle important pour les petits échantillons utilisés dans ce test. On utilise une tête de brûleur à flamme effilée, dy type Bernz-O-Matic, avec une pression de gaz maintenue à environ 2,80 kg/cm<sup>2</sup>. Chaque échantillon est immergé totalement et de façon continue dans la flamme. La fumée provenant de la combustion de l'échantillon s'élève dans une cheminée verticale et passe à travers le faisceau lumineux d'un photomètre de précision à large bande, Modèle 407 (Grace Electronics, Inc., Cleveland, Ohio) accouplé à un intégrateur photométrique. La production de fumée est mesurée en tant que surface intégrée par gramme d'échantillon.

Les compositions polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène selon l'invention peuvent renfermer les ingrédients habituels de mélange, connus dans la technique, tels que charges, stabilisants, opacifiants, lubrifiants, auxiliaires de traitement, résines modifiant l'impact, plastifiants, antioxydants et analogues.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail en se référant aux exemples suivants.

#### Exemple 1

Synthèse du molybdate de mélamine en milieu aqueux  
40 Du molybdate de mélamine, de rapport molaire molybdène/mélamine 1/1, est préparé dans un milieu réactionnel non acide, de la façon suivante: on dissout 100 g de mélamine dans 2,5 litres d'eau distillée, en chauffant au reflux dans un ballon à fond rond de 3 litres équipé d'un réfrigérant à refroidissement par eau. On dissout 275,30 g d'heptamolybdate d'ammonium dans 1 litre d'eau distillée chaude et l'on ajoute à la première solution. Un précipité blanc se forme immédiatement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 4 heures puis filtré chaud sur papier-filtre Whatman No 42, lui-même supporté par un papier-filtre MN-85 (Macherey, Negel and Company, Düren, Allemagne) placé sur un entonnoir Buchner. On sépare ainsi un produit solide blanc, que l'on lave avec trois portions d'eau de 50 ml et trois portions d'éthanol de 50 ml. On sèche de solide pendant environ 16 heures à 57°C, ce qui fournit un poids de 235,01 grammes.

Un solide blanc cristallin précipite du filtrat après avoir laissé reposer ce dernier pendant une nuit à température ambiante. Le précipité est récupéré et lavé comme décrit précédemment. Il est séché sous vide pendant 1 heure à 70°C, ce qui fournit un poids de 10,70 grammes. Des analyses spectroscopiques aux infra-rouges et diffraction des rayons X montrent que les deux produits solides sont identiques, c'est-à-dire que les deux produits sont du molybdate de mélamine. Le rendement total en produits est de 245,71 grammes.

#### Exemples 2- 18

Les exemples 2-18, rassemblés au tableau I, illustrent la

production de molybdate de mélamine, avec un rapport molaire molybdène/mélamine de 1/1, en utilisant la réaction

générale et le processus de récupération décrits dans l'exemple 1, en milieu aqueux.

Tableau I

Exemples	Composé de molybdène de départ (grammes) <sup>+</sup>	Mélamine (grammes)	Rapport molaire molybdène/mélamine dans les produits de réaction	H <sub>2</sub> O (ml)	Temps de réaction	Rendement en molybdate de mélamine (grammes)
2	2,57 (m)	2,00	0,96	100	3 min.	1,50
3	5,14 (m)	4,00	0,96	250	1 h	5,25
4	13,34 (m)	10,00	1,0	344	4 h	7,60
5	10,27 (m)	4,00	1,9	275	5 min.	8,15
6	10,27 (m)	4,00	1,9	275	5 min.	7,72
7	275,30	100,00	2,0	3500	15 min.	247,22
8	275,30	100,00	2,0	3500	35 min.	245,23
9	10,27 (m)	4,00	1,9	275	1 h	8,20
10	275,30	100,00	2,0	3500	3 h	235,01
11	13,88	5,00	2,0	344	4 h	10,76
12	275,30	100,00	2,0	3500	4 h	237,67
13	13,34 (m)	5,00	2,0	344	17 h	9,80
14	7,70 (m)	2,00	2,9	150	1 min.	4,50
15	15,41 (m)	4,00	2,9	300	5 min.	9,80
16	15,41 (m)	4,00	2,9	300	1 h	9,83
17	15,41 (m)	4,00	2,9	300	4 h	10,15
18	13,34 (m)	3,33	3,0	344	4 h	6,50

<sup>+</sup>) Le composé utilisé est l'heptamolybdate d'ammonium, sauf indication contraire

(m) = «Acide molybdique Baker 0206» renfermant principalement au moins un molybdate d'ammonium

## Exemples 19–39

Les exemples 19–39, rassemblés au tableau II, illustrent la production de molybdate de mélamine, en utilisant la réaction générale et la méthode de récupération décrites dans l'exemple 1, en milieu aqueux HCl. Le molybdate de mélamine produit dans les exemples 19–24 présente un rapport molaire molyb-

dène/mélamine de 1/1. Dans les exemples 26–39, le molybdate de mélamine produit présente un rapport molaire molybdène/mélamine de 2/1. Le produit de l'exemple 25 est un mélange des molybdates de mélamine, de rapport molaire molybdène/mélamine de 1/1 et 2/1.

Tableau II

Exemples	Molybdate d'ammonium de départ (grammes) <sup>+</sup>	Mélamine (grammes)	Rapport molaire molybdène/mélamine dans les produits de réaction	H <sub>2</sub> O (ml)	HCl 37% (grammes)	Temps de réaction	Rendement en molybdate de mélamine (grammes)
19	2,80	2,00	1,0	60	1,34	5 min.	4,28
20	14,00	10,00	1,0	275	6,70	15 min.	21,45
21	13,48 (D)	10,00	1,0	275	7,81	30 min.	21,88
22	13,48 (D)	10,00	1,0	175	7,81	30 min.	20,99
23	140,00	100,00	1,0	2750	67,0	3,3 h	211,23
24	14,00	10,00	1,0	275	6,70	4 h	21,80
25	21,00	10,00	1,5	288	10,05	2 h	28,35
26	28,00	10,00	2,0	300	13,40	15 min.	32,58
27	28,00	10,00	2,0	200	13,40	30 min.	34,45
28	26,95 (D)	10,00	2,0	200	15,62	30 min.	32,79
29	28,00	10,00	2,0	200	13,40	30 min.	33,48
30	28,00	10,00	2,0	150	13,40	30 min.	33,48
31	28,00	10,00	2,0	300	13,40	30 min.	33,50
32	280,00	100,00	2,0	3000	134,0	30 min.	339,55
33	28,00	10,00	2,0	200	13,40	2 h	33,02
34	26,95 (D)	10,00	2,0	300	15,63	3 h	32,96
35	28,00	10,00	2,0	300	13,40	4 h	32,58
36	280,00	100,00	2,0	3000	134,0	4,2 h	333,94
37	28,00	10,00	2,0	150	13,40	4 h	32,80
38	28,00	10,00	2,0	200	13,40	16 h	32,70
39	28,00	10,00	2,0	300	13,40	16 h	32,68

<sup>+</sup>) On utilise l'heptamolybdate d'ammonium, sauf indication contraire (D = dimolybdate d'ammonium)

*Exemple 40*

## Synthèse du molybdate de mélamine en milieu acide formique aqueux

On prépare comme suit le molybdate de mélamine en présence d'acide formique. On dissout 10 g de mélamine, 7,30 g d'acide formique et 250 ml d'eau mélangés ensemble, par chauffage au reflux dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement à eau. On dissout 26,95 g de dimolybdate d'ammonium dans 50 ml d'eau chaude, puis l'on verse dans la première solution. Un précipité blanc se forme immédiatement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure et filtré à chaud, comme dans l'exemple 1. On récupère un produit solide blanc que l'on lave trois fois à l'eau. Le produit solide pèse 29,25 g après avoir été séché sous vide pendant 3,25 heures à 120°C.

*Exemple 41*

## Synthèse du molybdate de mélamine en milieu acide acétique aqueux

On prépare comme suit le molybdate de mélamine en présence d'acide acétique. On dissout 10 g de mélamine, 9,52 g d'acide acétique et 250 ml d'eau mélangés ensemble, en chauffant au reflux dans un ballon de 500 ml à fond rond, équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement à eau. On dissout 26,95 g de dimolybdate d'ammonium dans 50 ml d'eau chaude, puis l'on verse dans la première solution. Un précipité blanc se forme immédiatement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante (environ 25°C) et filtré sur papier-filtre Whatman No 42 supporté par un papier-filtre MN-85 (Macherey, Negel and Company, Düren, Allemagne) lui-même placé sur un entonnoir Buchner. On recueille un solide blanc, que l'on lave trois fois avec de l'eau. Le produit solide pèse 28,38 g, après avoir été séché sous vide pendant 3 heures à 120°C.

*Exemple 42*

## Synthèse de molybdate de mélamine en milieu acide benzoïque aqueux

On prépare comme suit le molybdate de mélamine, en présence d'acide benzoïque. On dissout ensemble 5 g de mélamine, 9,68 g d'acide benzoïque et 250 ml d'eau, en chauffant au reflux dans un flacon à fond rond équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement à eau. 13,47 g de dimolybdate d'ammonium sont dissous dans 25 ml d'eau chaude, puis ajoutés à la première solution. Un précipité blanc se forme immédiatement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure et filtré à chaud, comme dans l'exemple 1. On recueille un produit solide blanc que l'on lave trois fois à l'eau. Après séchage sous vide pendant 3 heures à 120°C, le solide présente un poids de 13,04 grammes.

*Exemple 43*

## Synthèse de molybdate d'éthylamine en milieu HCl aqueux

Du molybdate d'éthylamine, d'un rapport molaire molybdène/éthylamine de 1/1 est préparé en présence de HCl, comme suit. On dissout ensemble 14,29 g d'une solution aqueuse d'éthylamine à 70% en poids, 21,85 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids, et 150 ml d'eau, et l'on chauffe au reflux dans un flacon à fond rond de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant refroidi par eau. 37,70 g de dimolybdate d'ammonium sont dissous dans 80 ml d'eau chaude, puis ajoutés à la première solution.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1,5 heures refroidi à température ambiante (environ 25°C) et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un solide blanc,

que l'on lave quatre fois à l'eau. Le solide est séché sous vide pendant 2 heures à 120°C. Le produit final est un solide blanc, duveteux, d'un poids de 26,68 grammes.

*Exemple 44*

## Synthèse du molybdate d'éthylène-diamine en milieu HCl aqueux

Du molybdate d'éthylènediamine, d'un rapport molaire molybdène/éthylènediamine de 2/1 est préparé en présence de HCl, comme suit. On dissout ensemble 5,10 g d'éthylènediamine, 16,39 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids et 125 ml d'eau, et l'on chauffe au reflux dans un flacon à fond rond de 500 ml, équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement à eau. 28,28 g de dimolybdate d'ammonium sont dissous dans 53 ml d'eau chaude, puis ajoutés à la première solution.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante, et filtré comme dans l'exemple 41. On recueille un solide blanc que l'on lave trois fois à l'eau. Le solide est séché sous vide pendant 2 heures à 120°C. On obtient un produit final d'un poids de 21,39 g. Ce produit se présente comme étant photochromique, sa couleur variant et devenant rose pâle après brève exposition à la lumière.

*Exemple 45*

## Synthèse du molybdate de guanidine en milieu HCl aqueux

Du molybdate de guanidine, d'un rapport molaire molybdène/guanidine de 2/1 est préparé comme suit, en présence de HCl. 10 g de carbonate de guanidine, 21,88 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids, et 250 ml d'eau sont dissous ensemble et chauffés au reflux dans un flacon à fond rond de 500 ml équipé d'un réfrigérant à refroidissement à eau. 37,74 g de dimolybdate d'ammonium, dissous dans 70 ml d'eau chaude, sont ensuite ajoutés à la première solution.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante, et filtré comme dans l'exemple 41. On recueille un solide jaune que l'on lave trois fois à l'eau. Le solide est séché sous vide pendant 2 heures à 120°C. Le produit final est une poudre jaune pâle, d'un poids de 37,50 grammes.

*Exemple 46*

## Synthèse du molybdate d'aniline en milieu HCl aqueux

Du molybdate d'aniline, de rapport molaire molybdène/aniline de 2/1, est préparé en présence de HCl en opérant comme suit. 10 g d'aniline, 21,16 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids et 250 ml d'eau sont dissous ensemble et chauffés au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant refroidi par eau. 36,50 g de dimolybdate d'ammonium, dissous dans 68 ml d'eau chaude, sont ensuite ajoutés à la première solution.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un solide gris clair, lequel est lavé trois fois à l'eau. Le solide est séché sous vide pendant 2,5 heures à 120°C. Le produit final est un solide blanc légèrement teinté, d'un poids de 38,01 grammes.

*Exemple 47*

## Synthèse du molybdate de N,N-diméthylaniline en milieu HCl aqueux

Du molybdate de N,N-diméthylaniline, de rapport molaire molybdène/N,N-diméthylaniline de 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 10 g de N,N-diméthylaniline, 16,26 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids et 250 ml d'eau sont dissous ensemble et chauffés au reflux dans

un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant à refroidissement à eau. 28,05 g de dimolybdate d'ammonium, dissous dans 52 ml d'eau chaude, sont ajoutés à la première solution.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un produit solide que l'on lave trois fois à l'eau. Ce solide est séché sous vide pendant 2,5 heures à 120°C. Le produit final est un solide blanc-bleuâtre pâle, d'un poids de 29,74 grammes.

#### Exemple 48

##### Synthèse du molybdate de pyridine en solution HCl aqueuse

Du molybdate de pyridine, d'un rapport molaire molybdène/pyridine de 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 10 g de pyridine, 24,92 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids et 150 ml d'eau sont dissous ensemble et chauffés au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement à eau. 42,98 g de dimolybdate d'ammonium dissous dans 90 ml d'eau chaude sont ensuite ajoutés à la première solution. Un précipité blanc très épais se forme rapidement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante et filtré comme dans l'exemple 41. On recueille un solide blanc, que l'on lave quatre fois à l'eau. Le solide est séché sous vide pendant environ 2,25 heures à 120°C. Le produit final est un solide blanc hydraté, d'un poids de 57,84 grammes.

#### Exemple 49

##### Synthèse du molybdate de pipérazine en solution aqueuse

Du molybdate de pipérazine, d'un rapport molaire molybdène/pipérazine de 2/1 est préparé comme suit. 22,55 g d'hydrate de pipérazine sont dissous dans 50 ml d'eau chauffée au voisinage de la température de reflux. 39,09 g d'acide commercial désigné sous le nom d'«acide molybdique» (renfermant en fait au moins un molybdate d'ammonium) sont dissous dans 275 ml d'eau chauffée à la température de reflux. La première solution est ajoutée à la seconde solution. Un précipité blanc volumineux se forme rapidement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1,5 heure, et filtré à chaud, comme dans l'exemple 1. On recueille un solide blanc, que l'on lave trois fois à l'eau et trois fois à l'éthanol. Le solide est séché sous vide pendant environ 16 heures à 73°C. Le produit final comprend 11,77 grammes d'une poudre blanche de faible densité. Il se présente comme étant photochromique, tournant au rose après brève exposition à la lumière.

#### Exemple 50

##### Synthèse du molybdate de pipérazine en solution HCl aqueuse

Du molybdate de piérazine, d'un rapport molaire molybdène/pipérazine de 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 22,55 g d'hydrate de pipérazine, 22,86 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids et 100 ml d'eau sont dissous ensemble et chauffés au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant refroidi à l'eau. 39,46 g de dimolybdate d'ammonium, dissous dans 85 ml d'eau chaude, sont ajoutés à la première solution. Un précipité épais se forme rapidement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 20 minutes, refroidi à température ambiante et filtré comme dans l'exemple 41. Un solide blanc est séché sous vide pendant 6 heures à 120°C. Le produit final est un solide blanc, d'un poids de 36,10 grammes. Il se présente comme étant photochromique, tournant au rose après brève exposition à la lumière.

#### Exemple 51

##### Synthèse du molybdate d'hexaméthylènetétramine en solution aqueuse

Du molybdate d'hexaméthylènetétramine, de rapport molaire molybdène/hexaméthylènetétramine de 2/1 est préparé comme suit. 10 g d'hexaméthylènetétramine sont dissous dans 100 ml d'eau chauffée au voisinage de la température de reflux. 24,01 g de produit désigné commercialement sous le nom d'«acide molybdique» (comprenant, en fait, au moins un molybdate d'ammonium) sont dissous dans 169 ml d'eau chauffée à la température de reflux. La première solution est ajoutée à la seconde solution.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant environ 19 heures, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un produit solide blanc, lequel est lavé à l'eau et à l'éthanol. Le solide est séché sous vide pendant environ 3 heures à 73°C. Le produit final est une poudre blanche légèrement teintée, d'un poids de 14,23 grammes.

#### Exemple 52

##### Synthèse du molybdate d'hexaméthylènetétramine en solution HCl aqueuse

Du molybdate d'hexaméthylènetétramine, de rapport molaire molybdène/hexaméthylènetétramine 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 10 g d'hexaméthylènetétramine, 14,05 g d'une solution d'HCl aqueuse à 37% en poids et 100 ml d'eau sont dissous ensemble et chauffés au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement à eau. On dissout 24,24 g de dimolybdate d'ammonium dans 50 ml d'eau chaude. La seconde solution est ajoutée à la première solution et un léger précipité blanc se forme rapidement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un produit solide blanc, que l'on lave quatre fois à l'eau. Le solide est d'un poids de 27,50 g après séchage sous vide pendant 2 heures à 120°C.

#### Exemple 53

##### Synthèse du molybdate de N,N',N''-hexaéthylmélatamine en milieu HCl aqueux

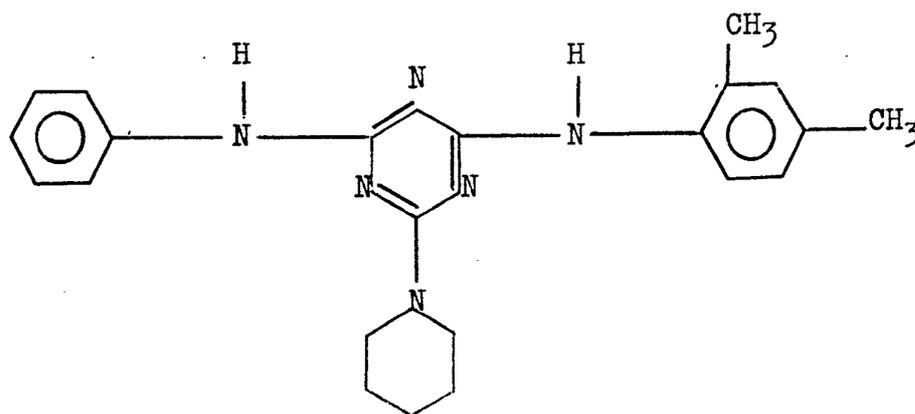
Du N,N',N''-hexaéthylmélatamine-molybdate de rapport molaire molybdène/N,N',N''-hexaéthylmélatamine égal à 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 10 g de N,N',N''-hexaéthylmélatamine, 6,69 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids et 250 ml d'eau sont mélangés ensemble et chauffés au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement par eau. 11,54 g de dimolybdate d'ammonium dissous dans 25 ml d'eau chaude sont ensuite ajoutés au mélange chauffé au reflux. Un précipité jaune brillant se forme immédiatement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 20 minutes, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un produit solide jaune brillant, que l'on lave trois fois à l'eau. Le solide pèse 19,32 grammes, après avoir été séché sous vide pendant 2,25 heures à 120°C.

#### Exemple 54

##### Synthèse du molybdate de 2-anilino-4-(2',4'-diméthylanilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine en milieu HCl aqueux

La 2-anilino-4-(2',4'-diméthylanilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine est une mélamine substituée ayant la formule suivante:



Du molybdate de 2-anilino-4-(2,4'-diméthylanilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine, de rapport molaire molybdène/mélatamine substituée égal à 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 5 g de mélatamine substituée, 2,63 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids, 125 ml d'eau et 160 ml d'éthanol sont dissous ensemble en chauffant au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement à eau. 4,54 g de dimolybdate d'ammonium dissous dans 10 ml d'eau chaude, sont ensuite ajoutés à la première solution. Un précipité blanc légèrement teinté se forme immédiatement.

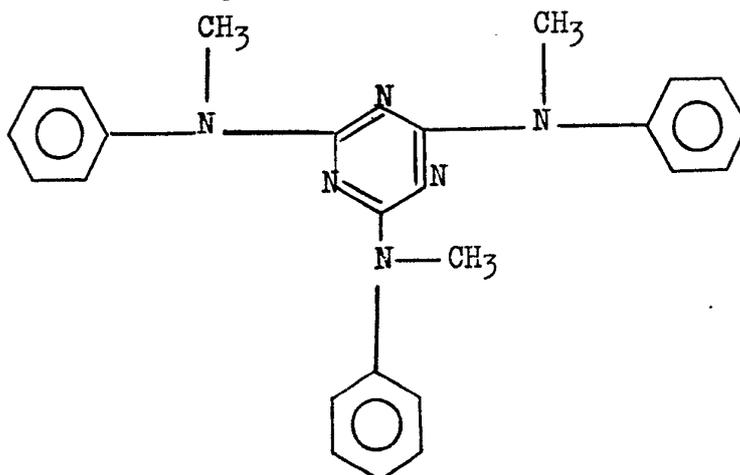
Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 20

minutes, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un produit solide blanc légèrement teinté, lequel est lavé deux fois avec une solution d'éthanol/eau 50/50 en volume, et deux fois à l'eau. Le solide pèse 8,22 grammes après séchage sous vide pendant 2,5 heures à 120°C.

#### Exemple 55

Synthèse du molybdate de 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine en milieu HCl aqueux

La 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine est une mélatamine substituée ayant la formule suivante:



Du molybdate de 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine, de rapport molaire molybdène/mélatamine substituée égal à 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 7 g de mélatamine substituée, 3,48 g d'une solution aqueuse d'HCl à 37% en poids, 75 ml d'eau et 100 ml d'éthanol sont dissous ensemble en chauffant au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement par eau. 6 g de dimolybdate d'ammonium, dissous dans 12 ml d'eau chaude, sont ensuite ajoutés à la première solution. Un précipité jaune se forme immédiatement.

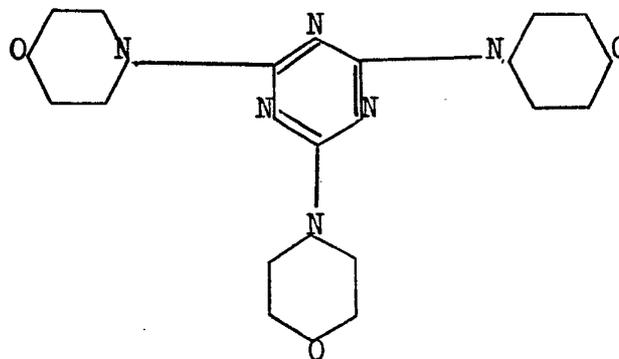
Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1,25 heures, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un solide jaune, que l'on lave deux fois avec une solution d'éthanol/eau 50/50 en volume et deux fois à l'eau. Le produit solide pèse 11,90 grammes après séchage sous vide pendant 4,25 heures à 120°C.

#### Exemple 56

Synthèse du molybdate de 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine en milieu HCl aqueux

La 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine est une mélatamine

substituée ayant la formule suivante:



Du molybdate de 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine, de rapport molaire molybdène/mélatamine substituée égal à 2/1 est préparé en présence d'HCl en opérant comme suit. 3,50 g de mélatamine substituée, 2,05 g d'une solution aqueuse d'HCl à

37% en poids, 88 ml d'eau et 88 ml d'éthanol sont dissous ensemble en chauffant au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement par eau. 3,50 g de dimolybdate d'ammonium dissous dans 8 ml d'eau chaude, sont ajoutés à la première solution. Un précipité jaune brillant se forme immédiatement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 1 heure, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un solide jaune, que l'on lave deux fois avec une solution d'éthanol/eau 50/50 en volume, et deux fois à l'eau. Le solide pèse 6,20 g après séchage sous vide pendant 2,5 heures à 120°C.

#### Exemple 57

##### Synthèse du molybdate de 2,2,4-triméthyl-décahydroquinoléine en solution HCl aqueuse

Du molybdate de 2,2,4-triméthyl-décahydroquinoléine, de rapport molaire molybdène/2,2,4-triméthyl-décahydroquinoléine égal à 2/1 est préparé comme suit. 10 g de 2,2,4-triméthyl-décahydroquinoléine, 16,30 g d'une solution aqueuse HCl à 37% en poids et 250 ml d'eau sont dissous ensemble et chauffés au reflux dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à refroidissement par eau. On dissout 28,12 g de dimolybdate d'ammonium dans 50 ml d'eau chaude. La seconde solution est ajoutée à la première. Un précipité jaune se forme immédiatement.

Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 15 minutes, refroidi à température ambiante et filtré, comme dans l'exemple 41. On recueille un solide jaune que l'on lave trois fois à l'eau. On obtient 29,97 grammes d'un solide jaune, duveteux, après séchage sous vide pendant 2,25 heures à 70°C.

#### Exemples 58–61

Les exemples 58–61 ont pour but de mettre en évidence les propriétés supérieures de retard de la formation de fumée du molybdate de mélamine, dans le test de la chambre de fumée NBS. Des teneurs en molybdène beaucoup plus faibles que dans MoO<sub>3</sub> sont présentes dans le molybdate de mélamine,

pendant que ce dernier présente de meilleurs effets de retard à la formation de fumée dans les deux tests comparatifs à 5 et 10 parties en poids. En outre, le molybdate de mélamine est blanc et facilement dispersé dans le chlorure de polyvinyle pour donner des compositions blanches ou blanches légèrement teintées. Au contraire, MoO<sub>3</sub> est coloré et fournit une composition nettement décolorée d'un gris bleuâtre lorsqu'il est mélangé au chlorure de polyvinyle.

On utilise la formulation suivante:

Matière	Parties en poids
Chlorure de polyvinyle <sup>+</sup>	100
Molybdate de mélamine <sup>++</sup>	variable
Polyéthylène en poudre	2
Dibutyl étain bis isooctyl thioglycolate	2

<sup>+</sup>) Homopolymère de viscosité inhérente d'environ 0,98–1,04; classification ASTM GP-5-15443

<sup>++</sup>) L'échantillon témoin ne renferme pas des molybdate de mélamine.

Chaque échantillon est préparé en broyant les matières de la formulation dans un broyeur à deux rouleaux pendant environ 5 minutes, à une température à la surface des rouleaux d'environ 155°C. Les échantillons broyés sont pressés en feuilles de 15 × 15 × 0,62 cm. Le pressage se fait à environ 155–160°C, en utilisant une force de 18 000 kg appliquée sur un piston de 10,1 cm. Les échantillons sont soumis à un préchauffage de 3–5 minutes préalablement au pressage pendant 8 minutes à pleine charge.

Les échantillons moulés sont coupés en portions de 5,7 × 5,7 × 0,62 cm. Le test est effectué en utilisant le processus de réglage de flamme du test de la chambre de fumée (ASTM STP 422, pages 166–204) précédemment décrit. Les résultats du test sont indiqués au tableau III.

Tableau III  
Additifs

Exemple	Composé	Rapport molaire molybdène/amine	Quantité d'additif (phr)	Teneur en molybdène (phr)	Densité maximale de fumée par gramme d'échantillon (Dm/g)	Réduction de fumée (%)
Témoin	Néant	—	—	—	74,42	—
58	Molybdate de mélamine	2	5	2,3	24,27	67
59	MoO <sub>3</sub>	—	5	3,3	30,00	60
60	Molybdate de mélamine	2	10	4,5	23,05	69
61	MoO <sub>3</sub>	—	10	6,7	26,08	65

#### Exemples 62–65

Les exemples 62–65 mettent en évidence les effets supérieurs de retard de la formation de fumée du molybdate de mélamine, dans le test de carbonisation avec fumée, selon Goodrich. Des teneurs en molybdène beaucoup plus faibles que dans MoO<sub>3</sub> sont présentes dans le molybdate de mélamine, cependant que ce dernier présente de meilleurs effets de retard à la formation de fumée dans les deux tests comparatifs à 5 et 10 parties en poids. En outre, le molybdate de mélamine est blanc et facilement dispersé dans le chlorure

de polyvinyle pour donner des compositions blanches ou blanches légèrement teintées. Au contraire, MoO<sub>3</sub> est coloré et fournit une composition nettement décolorée d'un gris bleuâtre lorsqu'il est mélangé au chlorure de polyvinyle.

La même formulation que dans les exemples 58–61 est utilisée. Les méthodes de broyage et de moulage sont également les mêmes. Les échantillons moulés sont découpés en petits échantillons (environ 0,3 g) pour le test. Les résultats du test sont rassemblés au tableau IV.

Tableau IV  
Additifs

Exemple	Composé	Rapport molaire molybdène/amine	Quantité d'additif (phr)	Teneur en molybdène (phr)	Formation de fumée par gramme d'échantillon	Réduction de fumée (%)
Témoin	Néant	—	—	—	90,7	—
62	Molybdate de mélamine	2	5	2,3	41,1	55
63	MoO <sub>3</sub>	—	5	3,3	66,9	26
64	Molybdate de mélamine	2	10	4,5	23,3	74
65	MoO <sub>3</sub>	—	10	6,7	27,4	70

Exemples 66–78

Les exemples 66–78 mettent en évidence l'utilité des molybdates d'amine, en tant qu'agents retardant la formation de fumée dans des compositions de chlorure de polyvinyle. On

applique le test de la chambre de fumée NBS, les formulations, la préparation des échantillons et la procédure du test étant les mêmes que dans les exemples 58–61. Les résultats du test sont rassemblés aux tableaux V et VI.

Tableau V  
Additifs

Exemple	Composé	Rapport molaire molybdène/amine	Quantité d'additif (phr)	Teneur en molybdène (phr)	Densité maximale de fumée par gramme d'échantillon (Dm/g)	Réduction de fumée (%)
Témoin	—	—	—	—	52,87	—
66	Molybdate d'éthylamine	1	5	2,54	34,11	35
67	Molybdate de pyridine	2	5	2,35	32,49	39
68	Molybdate de pipérazine	2	5	2,57	24,77	53
69	Molybdate d'hexaméthylène-tétramine	2	5	2,24	38,34	27

Tableau VI  
Additifs

Exemple	Composé	Rapport molaire molybdène/amine	Quantité d'additif (phr)	Teneur en molybdène (phr)	Densité maximale de fumée par gramme d'échantillon (Dm/g)	Réduction de fumée (%)
Témoin	—	—	—	—	54,78	—
70	Ethylènediamine-molybdate	2	5	2,76	29,46	46
71	Molybdate de guanidine	2	5	2,36	29,98	45
72	Molybdate d'aniline	2	5	2,52	26,16	52
73	Molybdate de N,N-diméthylaniline	2	5	2,35	24,83	55
74	Molybdate de N,N',N''hexaéthylmélamine	2	5	1,65	22,38	59
75	Molybdate de 2-anilino-4(2',4'-diméthylanilino)-6-pipéridino-1,3,5-triazine	2	5	1,45	29,85	46
76	Molybdate de 2,4,6-tri(N-méthylanilino)-1,3,5-triazine	2	5	1,40	30,85	44
77	Molybdate de 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine	2	5	1,54	26,48	52
78	Molybdate de 2,2,4-triméthyl décahydroquinoléine	2	5	2,04	30,01	45

Les compositions polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène, à effet retardeur amélioré de la formation de fumée, selon l'invention, sont utilisées partout où l'on recherche une résistance à la fumée, par exemple pour les tapis, les garnitures d'intérieurs d'appartements, les composants plastiques pour des intérieurs d'avions et analogues. Bien

entendu, il y aura également lieu, pour un usage particulier, de tenir compte d'autres facteurs tels que le type et la teneur du comonomère, le type et la teneur de l'ingrédient entrant dans la composition du mélange, la dimension des particules de polymère et analogues.