

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 79 24136

⑤4 Compositions à base de chlorure de polyvinyle produisant une émission de fumée réduite.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 27/02; C 08 K 3/22.

②2 Date de dépôt..... 24 septembre 1979.

③3 ③2 ③1 Priorité revendiquée :

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

⑦1 Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

⑦2 Invention de : René Dechaux-Blanc et Jacques Fritz.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Michel Perret, Rhône-Poulenc Industries, centre de recherches des carrières,
service brevets, 69190 Saint-Fons.

2465764

La présente invention concerne des compositions de polymères vinyliques halogénés dont on a limité l'émission de fumée lors de leur combustion.

Il est connu que les polymères halogénés présentent de bonnes propriétés d'auto-extinguibilité. Par ailleurs, il est courant d'ajouter dans les compositions de ces polymères divers adjuvants diminuant encore leur inflammabilité. Toutefois, après quelques graves accidents qui ont frappé l'opinion publique, il est apparu que l'émission de fumées, et dans le cas des polymères halogénés, de fumées toxiques, devait être considérée comme étant au moins aussi dangereuse que leur inflammabilité.

De nombreuses études ont été réalisées et de nombreux brevets ont été pris pour supprimer ou diminuer substantiellement les fumées qui se dégagent par exemple en cas d'incendie. Une étude plus poussée a permis de constater que selon les conditions de la combustion et en particulier selon la température à laquelle est soumis le polymère les adjuvants efficaces pour supprimer ou diminuer l'émission de fumée ne sont pas les mêmes. On appellera dans ce qui suit "pyrolyse" la combustion sans flamme du polymère qui se produit habituellement à une température inférieure à 450°C. On appellera "combustion" la combustion avec flamme du polymère qui se produit habituellement au-dessus de 500°C. Il peut se produire qu'un adjuvant efficace lors de la pyrolyse soit sans effet lors de la combustion et réciproquement.

Il était donc important de trouver des agents anti-fumées qui permettent de réduire les fumées dans toute la plage de température de 300 à 1000°C.

Il a été trouvé des compositions de polymères vinyliques halogénés produisant une émission de fumée réduite lors de leur combustion avec ou sans flamme caractérisées en ce qu'elles contiennent un oxyde bismuth et un oxyde de molybdène.

Par composition de polymère vinylique halogéné on entend des compositions contenant un homopolymère ou un copolymère de chlorure de vinyle ou de chlorure de vinylidène et divers adjuvants couramment utilisés pour faciliter la mise en oeuvre ou pour apporter des propriétés particulières à l'objet façonné.

Tout type d'homopolymère de chlorure de vinyle ou de chlorure de vinylidène, peut convenir quel que soit son mode de préparation : polymérisation en masse, en suspension, en dispersion ou de tout autre type, et quelle que soit sa viscosité intrinsèque.

.../...

2465764

De nombreux copolymères de chlorure de vinyle peuvent également être stabilisés contre les effets de la pyrolyse par des moyens identiques à ceux utilisés pour les homopolymères. Ils comprennent par exemple des copolymères obtenus par copolymérisation du chlorure de vinyle avec d'autres monomères présentant une liaison éthylénique polymérisable, par exemple l'éthylène, les esters acryliques, le styrène, les esters vinyliques, l'acide ou l'anhydride maléique, les esters maléiques.

Les copolymères contiennent habituellement au moins 50 % en poids de chlorure de vinyle. Toutefois l'invention s'applique particulièrement bien aux copolymères contenant au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle et dont l'autre monomère est l'acétate de vinyle, le chlorure de vinylidène.

On a constaté que l'emploi de l'un des composés indiqués précédemment conduit à une diminution sensible de l'émission de fumée aussi bien dans la zone de pyrolyse correspondant à la gamme de température inférieure à 500°C que dans la zone de combustion avec flamme correspondant à une gamme de température plus élevée: de l'ordre de 800 à 1000°C.

Parmi les oxydes de bismuth utilisables selon l'invention : BiO et Bi_2O_3 on préfère le trioxyde de bismuth. Parmi les nombreux oxydes de Molybdène : MoO , MoO_2 , MoO_3 on préfère aussi le trioxyde de molybdène MoO_3 .

L'effet de synergie obtenu entre les deux composés est surtout observé pour des quantités relatives d'oxyde de Bismuth comprises entre 1/3 et 2/3 du mélange.

Le taux de ces composés est avantageusement compris entre 1 et 10 parties pour 100 parties de polymère et préférentiellement de 4 à 6 parties.

Les compositions peuvent être soit "rigides", soit "flexibles". Lorsqu'on utilise des compositions "rigides" celles-ci peuvent comprendre des modificateurs de résistance au choc, des pigments et/ou charges, des lubrifiants, etc, en sus de la résine et des stabilisants. Lorsqu'on utilise des compositions "flexibles" celles-ci peuvent comprendre un plastifiant (primaire et secondaire), des pigments et/ou charges, des lubrifiants, etc, en sus de la résine et des stabilisants.

Des lubrifiants, des antioxydants, des stabilisants "lumière" ou UV, des stabilisants chaleur peuvent aussi être ajoutés dans les compositions.

.../...

On a trouvé de plus que l'effet antifumée du couple d'oxyde selon l'invention était particulièrement marqué quand le stabilisant thermique de la composition de PVC était un mélange de sels de Calcium et de zinc.

5 Les composés selon l'invention peuvent être incorporés en même temps que les autres adjuvants. Ils peuvent aussi être mélangés, par exemple avec certains des adjuvants ; ils constituent alors une composition adjuvante qui sera ultérieurement incorporée au chlorure de polyvinyle. Toutes les méthodes usuelles connues dans ce domaine peuvent convenir pour
10 réaliser le mélange des ingrédients. Toutefois l'homogénéisation de la composition peut avantageusement être faite sur malaxeur.

Les compositions selon l'invention peuvent être mises en oeuvre selon toutes les techniques habituellement utilisées pour travailler les compositions de PVC ou de ses copolymères par exemple : injection,
15 extrusion, extrusion soufflage, calandrage, moulage par rotation etc...

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES 1 à 4

On prépare les compositions suivantes :

- 100 parties en poids d'un homopolymère de chlorure de
20 vinyle polymérisé en masse et ayant un indice de viscosité de 80 commercialisé sous l'appellation LUCOVYL BB 8010.

- 1,2 parties de sulfate tribasique de plomb
- 0,8 parties de stéarate dibasique de plomb
- 0,4 parties de stéarate de calcium
25 - x parties de l'adjuvant anti-fumée.

Tous ces produits en poudre de granulométrie inférieure à 100 microns sont mélangés dans un agitateur à excentrique du type "Turbula"

La composition témoin sans adjuvant antifumée est la composition A.

30 En ajoutant 2,5 parties de trioxyde de molybdène MoO_3 et 2,5 parties de trioxyde de bismuth Bi_2O_3 on obtient la composition B.

On prépare deux autres compositions avec un autre système stabilisant calcium-zinc.

La composition témoin C est constituée par :

35 - 100 parties du même PVC que précédemment
- 0,5 partie de stéarate de calcium
- 0,25 partie de stéarate de zinc.

En ajoutant 2,5 parties de trioxyde de molybdène MoO_3 et
.../...

2465764

2,5 parties de trioxyde de Bismuth Bi_2O_3 on obtient la composition D.

Les tests de dégagement de fumée sont effectués avec une thermobalance de marque UGINE-EYRAUD B 60 couplée à un opacimètre.

1 g de la composition étudiée sous forme de poudre est réparti en deux parties égales dans les creusets d'une nacelle en quartz à 2 étages (dimensions de chaque étage : diamètre 12 mm, hauteur : 18 mm. Le tube laboratoire de la thermobalance a un diamètre de 32 mm. Il est balayé par un gaz qui est, soit de l'air, soit de l'azote sous un débit de 230 l/h.

L'échantillon est échauffé progressivement selon une montée en température linéaire de $10^\circ\text{C}/\text{mm}$ entre la température ambiante et 900°C .

Les quantités de fumées sont exprimées conformément à la norme AFNOR T 5i073.

On obtient les résultats suivants :

15	Compositions	Quantités de fumée mesurée sous flux	
		d'air	d'azote
	A	3,4	7
	B	1,1	2,3
	C	3,4	6,2
	D	0,1	0,1

15 EXEMPLES 5 à 10

On étudie dans ces exemples, l'influence du rapport pondéral des 2 stabilisants selon la température de combustion.

On part de la composition C décrite plus haut à laquelle on ajoute respectivement :

20	MoO_3	Bi_2O_3	
	5 %	0 %	
0 %	5 %	" F	
1 %	4 %	G	
2 %	3 %	H	
25	3 %	2 %	J
	4 %	1 %	K

.../...

2465764

Avec ces compositions, on extrude des joncs qui sont coupés en petits fragments.

Les tests d'émanation de fumée sont effectués sur des échantillons de 150 mg selon la norme AFNOR NF T 51 073.

5 On a choisi les conditions opératoires suivantes :

- essais sur 3 échantillons : résultat donné sur la moyenne des 3 résultats obtenus

- température d'essai : 450°C et 900°C

10 - débit d'air 300 l/h dans le tube de quartz dans lequel s'effectue la pyrolyse de l'échantillon et 15 l/h dans chacun des circuits du système optique où l'on mesure la densité des fumées émises.

On indique comme résultat :

- la quantité totale de fumée émise en unités de fumées :

UF_t

15 - la densité optique maximum atteinte : DOM

Par rapport au témoin sans adjuvant anti-fumée pour lequel ces valeurs sont indiquées, on portera sur le tableau suivant les pourcentages de diminution des valeurs trouvées ce qui traduit l'efficacité des produits testés.

20 On constatera dans le tableau ci-joint que l'addition d'un agent antifumée diminue considérablement les émissions de fumées aussi bien à 450°C qu'à 900°C.

COMPOSITIONS	U F		D O M	
	en % de réduction		en % de réduction	
	à 450°C	à 900°C	à 450°C	à 900°C
E	13,5 %	1 %	11,7 %	36,4 %
F	28,2 %	38 %	34,8 %	55,8 %
G	70 %	32 %	70,9 %	53,9 %
H	67,5 %	43,3 %	69,9 %	64 %
J	67,5 %	44,3 %	71,7 %	62 %
K	48 %	9,3 %	50 %	39,5 %

.../...

2465764

REVENDICATIONS

- 1 - Compositions de polymères vinyliques halogénés produisant une émission de fumée réduite lors de leur combustion avec ou sans flamme caractérisées en ce qu'elles contiennent un oxyde de Bismuth et un oxyde de molybdène.
- 5 2 - Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que les oxydes sont le trioxyde de Bismuth Bi_2O_3 et le trioxyde de molybdène MoO_3 .
- 10 3 - Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que les proportions relatives de chacun des 2 oxydes sont comprises entre 1/3 et 2/3 du mélange, le taux de ces 2 composés étant compris entre 1 et 10 parties pour 100 parties de polymère.