

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 12409**

(54)

Matériaux cellulaires intumescents.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). B 32 B 5/18, 27/36, 27/40; C 08 K 3/24, 5/05.

(22)

Date de dépôt..... 4 juin 1980.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 5 juin 1979, n° 7919521.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

(71)

Déposant : Société dite : DUNLOP LIMITED, société de droit britannique, résidant en Grande-Bretagne.

(72)

Invention de : Christopher Victor Keen.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,  
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne des matériaux cellulaires intumescents, plus particulièrement des matériaux à cellules pratiquement ouvertes et qui ont été partiellement ou totalement imprégnés d'une matière polymère intumescence souple.

Le brevet britannique N° 1 463 069 décrit la production d'une mousse de polyester-uréthane intumescence par incorporation d'un additif intumescent au mélange de réaction formant la mousse.

Le brevet français N° 76 33591 décrit l'imprégnation d'une mousse de polyéther-uréthane déjà formée avec une suspension ou une dispersion d'une matière d'ignifugeage particulière.

Mais des tentatives en vue d'obtenir une mousse de polyéther-uréthane intumescence suivant le brevet britannique précité n'ont pas été couronnées de succès, ce que l'on pense être dû, au moins en partie, au fait que les molécules du polyéther-uréthane sont moins oxydées que celles d'un polyester-uréthane, de sorte que les premières sont beaucoup plus sujettes à se rompre à la suite d'une exposition à la chaleur ou au feu.

Par ailleurs, si l'on a recours au procédé du brevet français précité, il faut veiller à maintenir dans des limites assez étroites la quantité de matière divisée appliquée si l'on veut que les caractéristiques physiques de la mousse, par exemple l'affaissement résiduel (permanent) après compression, la résilience d'élasticité et la fatigue en flexion ne soient pas excessivement altérées.

Or, la présente Demanderesse a trouvé que l'on peut soumettre à un traitement complémentaire avec une matière intumescence un matériau cellulaire normalement inflammable, à cellules pratiquement ouvertes, de manière que la nature à cellules ouvertes du matériau soit conservée et que le matériau traité gonfle et se carbonise au feu en cas d'incendie.

La présente invention a ainsi pour objet un matériau cellulaire intumescent essentiellement formé d'un substrat à cellules ouvertes qui a été au moins partiellement imprégné d'une matière polymère intumescente souple, la nature à cellules ouvertes du substrat étant conservée et le substrat ainsi traité gonflant et se carbonisant quand il est exposé à une flamme.

Le matériau cellulaire peut être une mousse de polyéther-uréthane ou d'un latex, ou encore un caoutchouc naturel ou synthétique, par exemple de polybutadiène ou d'un copolymère styrène/butadiène, et il peut être imprégné par trempage, pulvérisation ou application par un autre moyen, après quoi on le fait passer entre deux rouleaux.

La matière polymère intumescente souple doit comprendre au moins les ingrédients suivants :

A : Un liant

Le liant peut être :

un polyester, ou

un système polymère liquide (par exemple un polybutadiène ou un copolymère styrène/butadiène ou acrylonitrile/butadiène), ou

une résine (par exemple une résine phénolique, urée/formaldéhyde, une résine de pvc, une résine alkyde ou de polyamide), ou

un latex (par exemple de néoprène, d'un caoutchouc styrène/butadiène, d'acétate ou de chlorure de polyvinyle ou de polyacrylonitrile), ou encore

une solution d'une matière élastomère thermoplastique.

Le liant peut contenir un ou plusieurs agents réticulants.

**B : Un composant intumescent**

Ce composant comprend :

1) un élément carbonisable pour assurer la présence d'une matière carbonisée, élément qui peut être

5 soit une substance polyhydroxylée (polyol) à forte teneur en carbone (par exemple amidon, sucre, sorbitol ou pentaérythritol),

soit un composé aromatique pouvant se polymériser en donnant une structure en "échelle" (par exemple ortho- ou para-nitroaniline),  
10 avec

2) un élément spumogène pour faire mousser l'élément carbonisé, élément qui est un acide minéral ou un composé formant un tel acide par décomposition (par exemple l'acide  
15 borique, phosphorique ou sulfurique ou un générateur d'acide minéral tel que le phosphate mono- ou di-ammonique, un polyphosphate d'ammonium, un halogénure d'ammonium, les phosphates de mélamine ou d'urée ou le bisulfate de para-nitroaniline).

Suivant les nécessités, les autres ingrédients  
20 ci-après peuvent être ajoutés à la matière polymère intumescence souple :

C : Un catalyseur pour la réaction du polyol ou du composé aromatique B(1) avec l'acide ou le générateur d'acide B(2), catalyseur qui peut être une amine, un amide,  
25 l'urée ou la mélamine.

D : Un catalyseur pour la réaction de formation de l'uréthane, par exemple le dilaurate de dibutylétain, l'octoate stanneux ou une amine tertiaire.

E : Une charge conjointement avec le liant A,  
30 par exemple des fibres de verre ou d'amiante ou des paillettes de mica.

F : Un agent de gonflement ou agent moussant.

C'est un composé qui dégage un gaz non-inflammable dans les conditions de la réaction, par exemple l'urée,  
35

la mélamine ou une paraffine chlorée, le gaz pouvant être l'ammoniac, le dioxyde de carbone ou le chlorure d'hydrogène, de la vapeur d'eau pouvant aussi se dégager au cours de la réaction.

5 G : Un solvant, par exemple de l'acétate d'éthyle, si la matière polymère intumescence souple doit être appliquée par pulvérisation.

H : Un agent auxiliaire pour renforcer la matière carbonisée,

10 par exemple jusqu'à 10 parties, pour 100 parties du liant, d'une résine époxy, urée/formaldéhyde ou phénol/formaldéhyde.

I : Un pigment pour indiquer la profondeur d'imprégnation et/ou pour des raisons esthétiques.

15 On pense que la matière cellulaire intumescence qui est obtenue conformément à la présente invention se forme par le mécanisme réactionnel suivant .

(a) le polyol et l'acide ou le générateur d'acide réagissent en donnant un ester, stade qui peut être favorisé par le catalyseur C ci-dessus ;

20 (b) l'ester formé se déshydrate en laissant un substrat riche en carbone ; et

(c) le gaz dégagé (avec éventuellement le gaz produit par l'agent F en cas de présence de celui-ci) entraîne le moussage du substrat riche en carbone.

25

Au cours des réactions (a) et (b), le mélange fond. Le gaz libéré, vapeur d'eau provenant de la déshydratation ou gaz produit par l'agent de gonflement, fait gonfler et mousser la masse fondue, et  
30 finalement celle-ci se solidifie en donnant une matière carbonisée moussée qui forme une barrière thermo-isolante.

La matière cellulaire normalement inflammable se trouve ainsi entourée d'une couche de mousse intumescence.

Le traitement de matériaux cellulaires conforme à la présente invention permet d'employer des mousses de polyéthers-uréthanes dans les cas où celles-ci peuvent se trouver exposées à la chaleur ou au feu, ces mousses ayant de

5 meilleures caractéristiques dynamiques que celles à base de polyesters, en particulier en ce qui concerne l'affaissement résiduel à la compression, ainsi qu'une meilleure résistance à l'hydrolyse, et de plus elles sont moins coûteuses à

10 produire.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples qui suivent.

EXEMPLE 1 :

On mélange les ingrédients du tableau I ci-après.

15

T A B L E A U    A

| Notes (v.i.) | Ingrédients                       | Parties pondérales |
|--------------|-----------------------------------|--------------------|
| (1)          | Liant                             | 100                |
| (2)          | Polyisocyanate                    | 13                 |
| (3)          | Composant intumescent             | 15                 |
| 20 (4)       | Substance polyhydroxylée (polyol) | 7                  |
| (5)          | Catalyseur                        | 0,1                |
| (6)          | Solvant                           | 100                |

Notes au tableau A

- 25 (1) Polyester polyol (sans doute un polyadipate de diéthylène glycol partiellement ramifié) vendu sous le nom de marque FOMREZ 50 par Witco Chemical Co.
- (2) Méthylène-bis-phénylisocyanate non-distillé vendu
- 30 sous le nom de marque SUPRASEC DND par I C I Limited.

- (3) Polyphosphate d'ammonium, produit AMGARD IU de Albright and Wilson Limited.
- (4) Amidon soluble.
- (5) Dilaurate de dibutylétain.
- 5 (6) Acétate d'éthyle.

On pulvérise ce mélange sur la surface d'un bloc de mousse de polyéther-uréthane (type Dunlopillo DI de Dunlop Limited) de manière à former un revêtement de 500 g/m<sup>2</sup>, qui pénètre le substrat sur une profondeur d'environ 3 mm.

Si l'on expose la mousse ainsi traitée à une flamme "dure" de bec Bunsen (température d'environ 900°C), la surface de la mousse gonfle et se carbonise, et quand on a retiré la flamme, la combustion de la mousse s'arrête en 2 ou 3 secondes.

EXEMPLE 2 :

Avec le mélange de l'exemple 1 ci-dessus on imprègne un bloc d'une mousse de latex de caoutchouc SBR (styrène/butadiène) et de caoutchouc naturel (dans les proportions 80:20) sur une profondeur de 3 mm, ce qui donne un revêtement de surface de 1169 g/m<sup>2</sup>.

A la suite d'une exposition de la mousse ainsi traitée à la flamme "dure" d'un Bunsen, la surface de la mousse gonfle et se carbonise, et quand on retire la flamme, la mousse cesse de brûler au bout de 5 à 6 secondes, sa partie centrale se consumant lentement sans flamme, alors qu'un échantillon non-traité brûle très vivement et totalement.

EXEMPLE 3 :

A une solution toluénique à 10 % d'un caoutchouc thermoplastique de polyisoprène (nom de marque CARIFLEX TR-1107) on ajoute du bisulfate de para-nitroaniline de manière à avoir une dispersion 1:2 avec laquelle on imprègne un bloc d'une mousse de polyéther-uréthane (Dunlopillo DI)

pour former un revêtement de  $614 \text{ g/m}^2$  sur une profondeur de pénétration de 3 mm.

Par exposition de la mousse ainsi traitée à une flamme "dure" d'un Bunsen, la surface gonfle et se carbonise, et quand on retire la flamme, la mousse cesse de brûler en 5 ou 6 secondes.

EXEMPLE 4 :

On imprègne un bloc de mousse de polyuréthane souple (Dunlopillo D-10) de  $40 \times 40 \times 10 \text{ cm}$ , masse volumique  $30 \text{ kg/m}^3$ , avec une dispersion d'une composition intumescence dans un latex néoprène, composition qui a été préparée avec les ingrédients du tableau B ci-après.

T A B L E A U B

| Notes (v.i.) | Ingrédients               | Parties pondérales pour 100 parties de mousse |
|--------------|---------------------------|---|
| 15           | (1) Agent de gonflement   | 7,7   |
|              | (2) Composant intumescent | 25,0  |
|              | (3) Polyol                | 7,2   |
| 20           | (4) Antigél               | 29,7  |
|              | (5) Liant                 | 8,0   |
|              | (6) Eau                   | 465,3   |

Notes au tableau B

|    |     |   |
|----|-----|---|
|    | (1) | Mélatamine  |
| 25 | (2) | AMGARD IU (voir les notes du tableau A)   |
|    | (3) | Pentaérythritol   |
|    | (4) | Solution aqueuse à 5 % d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'alcool oléylique (nom de marque VULCASTAB LW de Vulnax International). |
| 30 | (5) | Composition d'un latex de néoprène, produit LC 336 de Dunlop Limited.   |



La mousse imprégnée est mise en étuve à 110°C pour en éliminer l'eau et durcir le liant, jusqu'à poids constant.

Quand on expose un petit échantillon de cette  
5 mousse à la flamme "dure" d'un bec Bunsen, il commence à s'enflammer puis il se forme un revêtement protecteur de matière carbonisée d'environ 3 mm d'épaisseur, et il s'éteint.

On recouvre le bloc de mousse d'une toile de coton qui a été traitée avec un produit ignifuge du commerce,  
10 sans doute essentiellement un produit de réaction de chlorure de tétrakis-hydroxyméthyl-phosphonium et d'ammoniac (nom de marque PROBAN de Albright and Wilson Ltd).

Par dessus la couverture de coton, on dispose au centre de celle-ci deux petits bûchers contenant des  
15 fibres de bois, chacun d'eux étant fait de la manière suivante :

|  |                  |
|--|------------------|
| Type de bois                                   | Pinus sylvestris |
| Longueur des baguettes (mm)                    | 80 $\pm$ 2       |
| Section (carrée) des baguettes (mm)            | 12,5 $\pm$ 0,5   |
| 20 Nombre de baguettes                         | 10               |
| Masse totale des baguettes (g)                 | 63 $\pm$ 2       |
| Nombre de couches de deux baguettes<br>chacune | 5                |
| Masse des fibres de bois (g)                   | 3 $\pm$ 0,5      |

25 Les baguettes de chaque couche sont placées aussi loin que possible l'une de l'autre, mais sans dépasser les bords du bloc, et elles sont collées avec un peu d'adhésif de PVA (alcool polyvinylique). La source d'allumage est condition-  
née dans une atmosphère à 20  $\pm$  2°C et 65 %  $\pm$  5 % d'humidité  
30 relative, pendant au moins 16 heures avant l'essai, lequel est effectué dans l'heure qui suit le retrait de l'atmosphère de conditionnement.

Quand ils sont allumés les bûchers brûlent pen-  
dant 4 minutes 1/2, toute flamme a disparu au bout de 7 minu-  
35 tes et on n'observe aucune combustion lente sans flamme. La mousse présente un cratère d'environ 20 cm de diamètre et 5 cm de profondeur, recouvert d'une matière carbonisée noire qui a gonflé en plaques.

## R E V E N D I C A T I O N S

1.- Matériau cellulaire intumescent caracté-  
risé en ce qu'il comprend un substrat à cellules pratique-  
ment ouvertes qui a été au moins partiellement imprégné  
5 d'une matière polymère intumescente souple, la nature à  
cellules ouvertes du substrat étant conservée, et cette ma-  
tière gonflant et se carbonisant quand elle est exposée à  
une flamme.

2.- Matériau selon la revendication 1,  
10 caractérisé en ce que le substrat est une mousse de polyéther-  
uréthane ou d'un latex, un caoutchouc naturel (par exemple de  
polybutadiène) ou un caoutchouc synthétique (par exemple un  
copolymère styrène/butadiène).

3.-Matériau selon la revendication 1 ou 2,  
15 caractérisé en ce que la matière polymère intumescente souple  
comprend au moins (A) un liant et (B) un composant intumescent.

4.- Matériau selon la revendication 3,  
caractérisé en ce que le liant (A) est un polyester, un  
système polymère liquide, une résine, un latex ou une solution  
20 d'une matière élastomère thermoplastique.

5.- Matériau selon l'une quelconque des  
revendications précédentes, caractérisé en ce que le composant  
intumescent (B) comprend un élément carbonisable et un élé-  
ment spumogène.

25 6.- Matériau selon la revendication 5,  
caractérisé en ce que l'élément carbonisable est une substance  
polyhydroxylée (polyol) à forte teneur en carbone (par exem-  
ple de l'amidon, du sorbitol ou du pentaérythritol), ou bien  
un composé aromatique pouvant se polymériser en une structure  
30 en "échelle" (par exemple l'ortho- ou la para-nitroaniline).

7.- Matériau selon la revendication 5 ou 6,  
caractérisé en ce que l'élément spumogène est un acide minéral  
(par exemple l'acide borique, phosphorique ou sulfurique) ou  
une substance pouvant se décomposer en donnant un acide minéral  
35 (par exemple un halogénure ou un phosphate d'ammonium ou un  
polyphosphate, les phosphates de mélamine ou d'urée ou le  
bisulfate de para-nitroaniline).