



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE



⑤① Int. Cl.³: C 08 L 27/00
C 08 K 5/09
C 08 K 5/16

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

622 816

⑳ Numéro de la demande: 11453/77

㉓ Titulaire(s):
The B.F. Goodrich Company, New York/NY
(US)

㉒ Date de dépôt: 20.09.1977

㉔ Priorité(s): 14.02.1977 US 770170

㉒ Inventeur(s):
Arthur Watkins McRowe, Akron/OH (US)
William Joseph Kroenke, Brecksville/OH (US)

㉑ Brevet délivré le: 30.04.1981

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 30.04.1981

㉔ Mandataire:
Prof. Konst. Katzarov S.A., Genève

⑤④ **Composition d'halogénures de polyvinyle ayant une résistance améliorée au feu et dégageant moins de fumée.**

⑤⑦ Cet additif composé d'oxalate de cuivre et d'un molybdate d'amine retarde la formation de fumée lors de la combustion du chlorure de polyvinyle.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant un halogénure de polyvinyle et un additif retardant la formation de fumée lors de la combustion de la composition caractérisée en ce que l'additif contient de l'oxalate de cuivre et un molybdate d'amine.

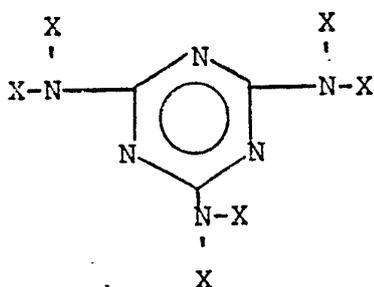
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'halogénure de polyvinyle est un polymère du chlorure de vinyle contenant de 0 à 50% d'au moins un autre monomère oléfinique non saturé.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle se trouve 0,1 à 20% d'oxalate de cuivre et de molybdate d'amine pour 100% de polymère de vinyle.

4. Composition selon la revendication 3 dans laquelle l'amine du molybdate comprend 1 à 40 atomes de carbone et 1 à 10 groupes d'amines primaires, secondaires ou tertiaires.

5. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine du molybdate est une amine hétérocyclique.

6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle l'amine hétérocyclique est la mélamine ou une mélamine substituée ayant la formule suivante:



X étant de l'hydrogène ou un groupe alcoyle, alicyclique, aralkyle, alkaryle, aryle ou hétérocyclique contenant 1 à 10 atomes de carbone, oxygène, soufre et/ou azote, deux X d'un ou plusieurs atomes d'azote pouvant se joindre pour former un noyau hétérocyclique.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle l'amine est la mélamine.

8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle se trouve 1 à 10% d'oxalate de cuivre et de molybdate de mélamine pour 100% de polymère.

9. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine est une alcoyle-amine, le groupe alcoyle contenant 1 à 8 atomes de carbone.

10. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine est la pipérazine.

11. Composition selon la revendication 8 dans laquelle le polymère est du chlorure de polyvinyle.

12. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine est la guanidine.

13. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine est l'aniline.

14. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine est la 2,2,4-triméthyl-décahydroquinoline.

15. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine est la pyridine.

16. Composition selon la revendication 4 dans laquelle l'amine est l'hexaéthyle-mélamine.

17. Composition selon la revendication 9 dans laquelle l'amine est l'éthylamine.

18. Composition selon la revendication 17 dans laquelle l'halogénure de polyvinyle est du chlorure de polyvinyle.

d'en améliorer la résistance au feu et de retarder la formation de fumée lors de la combustion.

Les produits à base d'halogénures de polyvinyle trouvent beaucoup d'applications dans la construction et le transport.

5 Le chlorure de polyvinyle plastifié trouve certaines applications dans la fabrication de tissus, de tapisserie d'ameublement, de murs ou autres cas semblables où la résistance au feu et la formation de fumée peuvent être un problème. Des prescriptions gouvernementales concernant la sécurité de ces matériaux sont maintenant en vigueur. Ce n'est pas seulement la résistance au feu des produits fabriqués à base de chlorure de polyvinyle qui doit être améliorée, mais également la quantité de fumée dégagée par ce genre de polymère qui doit être réduite lors d'incendie ou lors de sa décomposition.

15 Le besoin se fait sentir de développer une matière plastique plus sûre en cas d'incendie, même dans le cas du chlorure de polyvinyle qui est considéré comme non inflammable. Un certain nombre de composés ont été proposés et utilisés dans ce but, mais très peu se sont révélés complètement satisfaisants. Certains de ces composés sont incompatibles ou se mélangent difficilement avec le chlorure de polyvinyle, d'autres sont colorés ou forment des mélanges colorés avec le chlorure de polyvinyle, d'autres encore ont une influence négative sur les propriétés mécaniques du chlorure de polyvinyle lors de sa transformation.

Certains composés du molybdène sont décrits dans les brevets U. S. A. No. 3 821 151 et 3 870 679 comme adjonctions au chlorure de polyvinyle. Les composés cités dans ces brevets – par exemple le MoO₃ qui est disponible sur le marché – ont l'inconvénient d'être colorés et de donner une couleur insatisfaisante aux mélanges dans lesquels ils sont incorporés.

Le brevet U. S. A. No. 3 845 001 décrit l'utilisation de composés de cuivre, tel que le Cu₂O, mélangés avec du MoO₃ pour obtenir une formation de fumée réduite lors de la combustion. Ce brevet contient l'affirmation: «que l'application de ces oxydes suggère l'utilisation d'autres composés» tels que les sels d'acide carboxylique, les acétates et butyrates et des composés organiques tel que le carbonyle de cuivre. Si la production de fumée lors de la combustion du chlorure de polyvinyle est réduite par l'oxyde de cuivre et de molybdène, ces adjonctions posent d'autres problèmes. Le Cu₂O provoque une coloration rouge indésirée dans les mélanges. Les carboxylates de cuivre suggérés par le brevet U. S. A. 3 845 001 sont généralement décevants pour d'autres raisons en dehors de la réduction de la fumée. Par exemple le formate de cuivre provoque une coloration indésirable lors du malaxage ainsi que la formation de taches noires. Cette coloration est particulièrement forte lorsque des sulfures d'étain sont utilisés comme stabilisateurs. De plus, le formate, l'acétate et le sulfure de cuivre accélère la décomposition du chlorure de polyvinyle.

Conformément à la présente invention, on a trouvé que l'oxalate de cuivre et les molybdates d'amine – tel que le molybdate de mélamine – utilisés ensemble retardent très efficacement la combustion et la formation de flammes dans les mélanges de polymère de vinyle tels que le chlorure de vinyle et ses copolymères. Ces combinaisons sont compatibles et facilement mélangées aux chlorures de polyvinyle tant sous formes rigides que flexibles. Elles ne provoquent pas d'effets négatifs sur les propriétés physiques ou de transformation des mélanges et ont un effet synergétique sur la réduction de la fumée et la propagation des flammes.

L'oxalate de cuivre et les molybdates d'amine sont utilisés normalement sous forme de poudre en quantités dépassant 0,1 parties pour 100 parties d'halogénures de polyvinyle, de préférence 1 à 20 parties. 1 à 10 parties sont des quantités usuelles qui produisent des propriétés bien équilibrées pour les mélanges. Le rapport entre les poids de l'oxalate de cuivre et du molybdate d'amine peut varier entre 1:10 et 10:1 en poids.

Cette invention se rapporte à des compositions d'halogénures de polyvinyle contenant des substances ayant pour effet

L'oxalate de cuivre et le molybdate d'amine sont facilement mélangés aux chlorures de polyvinyle sous forme de poudres, concentrés de couleurs ou autres.

L'oxalate de cuivre est obtenu facilement en mélangeant des quantités stoechiométriques de solutions chaudes concentrées de sulfate de cuivre et d'acide oxalique. Le précipité est filtré et peut être séché sous vide ou à 100°C sous pression atmosphérique.

Les molybdates d'amine sont préparés en faisant réagir une amine avec du MoO₃, de l'acide molybdique ou un sel molybdique tel que le molybdate d'ammonium, le dimolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium (connu aussi sous la dénomination d'ammonium paramolybdate), l'octamolybdate d'ammonium, le molybdate de sodium ou d'autres. D'excellents résultats ont été obtenus en utilisant le dimolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le molybdate de sodium ainsi que l'acide molybdique du commerce qui consiste principalement en un mélange de molybdates d'ammonium.

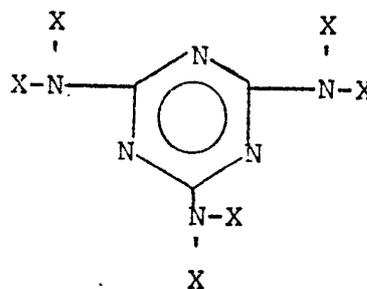
Cette réaction est réalisée normalement en présence d'eau et de préférence en présence d'un acide pour obtenir un rendement optimum en molybdate d'ammonium. Les acides utilisables englobent les acides organiques contenant 1 à 12 atomes de carbone tels que l'acide acétique, propionique, benzoïque etc., ainsi que des acides inorganiques comme les acides hydrochloriques, nitriques, sulfuriques et semblables. Des mélanges d'acides peuvent également être employés.

Les amines utilisables pour la préparation de molybdates d'amines organiques employés pour la présente invention peuvent avoir de 1 à 40 atomes de carbone et de 1 à 10 groupes d'amines primaires, secondaires ou tertiaires ou leurs mélanges, de préférence 1 à 20 atomes de carbone et 1 à 4 amines primaires ou amines secondaires hétérocycliques. Des exemples de ces amines comprennent des amines aliphatiques, alicycliques, aromatiques et hétérocycliques.

Les amines aliphatiques comprennent l'éthylamine, l'éthylène-diamine, 1,2-propanediamine, 1,3-propanediamine, 1,4-butanediamine, 2-méthyl-1,2-propanediamine, 1,5-pentanediamine, 1,6-hexanediamine, 1,7-heptanediamine, 1,8-octane-diamine, 1,10-decanediamine, 1,12-dodecanediamine et d'autres semblables. Également des polyamines aliphatiques tels que le diéthylènetriamine, triéthylènetetramine, tétraéthylènepentamine, bis(hexaméthylène)triamine, 3,3'-iminobispropylamine, le carbonate de guanidine et d'autres semblables. D'autres amines utilisables comprennent des diamines et des polyamines telles que le 1,2-diaminocyclohexane, 2',4'-diamino-1-propyle-4-méthylcyclohexane, et d'autres semblables; des amines aromatiques telles que l'aniline et la naphthylamine; et des amines hétérocycliques comme la mélamine, N,N-diméthylaniline, pyridine, pipérazine; l'hexaméthylènetetra-amine; la 2,2,4-triméthyle décahydroquinoline; 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine; et les N-(aminoalcoyle)-pipérazines ayant des groupes alcoyles contenant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 à 6 atomes de carbone tel que la N-(2-aminoéthyl)pipérazine et d'autres semblables. Des exemples de polyamines utilisables pour l'invention comprennent la polyéthylèneimine, polyvinylpyridine, polyvinylpyrrolidine et la poly(2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinolyne).

Des résultats excellents sont obtenus en utilisant la mélamine, la pipérazine et les alcoylamines dont les chaînes d'alcoyles ont 1 à 8 atomes de carbone.

La mélamine et les mélamines substituées qui sont utilisées avantageusement ont la formule suivante:



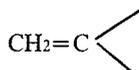
dans laquelle X est hydrogène ou un groupe alcoyle, alicyclique, aralcoyle, alkaryle, aryle ou hétérocyclique contenant 1 à 10 atomes de C,O,S et/ou de N. Deux X attachés à un ou plusieurs atomes d'azote peuvent être reliés pour former une structure hétérocyclique telle que la morpholine dans la 2,4,6-tri(morpholino)-1,3,5-triazine. D'autres exemples appropriés de mélamines substituées 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. Le molybdate d'amine contient normalement environ 1 à 2 moles de molybdène par mole d'amine.

Les molybdates d'amine utilisés pour la présente invention peuvent être sous forme de poudres polycristallines ou amorphes ayant un taux moyen de granulométrie de 0,01 à 800 microns, de préférence entre 0,1 et 200 microns, ou encore mieux entre 0,5 et 50 microns environ. Le SiO₂, l'Al₂O₃ et d'autres peuvent être utilisés comme supports. Ils apportent l'avantage d'augmenter la surface des additifs retardant la formation de fumée.

La préparation d'un molybdate de mélamine typique est la suivante: 10 grammes de mélamine sont mélangés dans 150 ml d'eau et chauffés de 60 à 90°C, puis on y ajoute 13,4 grammes de HCl à 37% pour dissoudre la mélamine. Une solution chaude de 28 grammes d'heptamolybdate d'ammonium dissout dans 50 ml d'eau chaude est ajoutée à la solution de mélamine et le mélange réactif chauffé au reflux pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, on filtre le précipité blanc, puis il est lavé 4 fois avec de l'eau et enfin séché sous vide. Le rendement total en molybdate de mélamine ayant un rapport moléculaire de 2 moles de molybdène pour 1 mole de mélamine, est de 33,02 grammes. Un molybdate de mélamine avec un rapport moléculaire d'1 mole de molybdène pour 1 mole de mélamine est préparé de façon similaire en dissolvant 10 grammes de mélamine dans 250 ml d'eau auquel sont ajoutés 6,7 grammes d'HCl à 37%. Une solution contenant 14 grammes d'heptamolybdate d'ammonium est ajoutée à la solution de mélamine et on obtient 21,08 grammes de précipité après chauffage au reflux et séchage.

Le molybdate de pipérazine est préparé comme suit: 22,6 grammes d'hydrate de pipérazine sont dissous au reflux dans 22,9 grammes d'HCl à 37% et 100 ml d'eau. 39,5 grammes de dimolybdate d'ammonium dissous dans 85 ml d'eau chaude sont ajoutés à la solution de pipérazine. Un épais précipité se forme rapidement. Le mélange est chauffé au reflux pendant 20 minutes, refroidi et filtré. Le produit obtenu pesait 36,1 grammes.

Dans les halogénures de polyvinyle utilisés pour la présente invention sont inclus les homopolymères, les copolymères et les mélanges de homo- et/ou copolymères. Les halogénures de vinyle utilisés comprennent les polymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène contenant jusqu'à environ 50% en poids d'un ou plusieurs autres monomères oléfiniques nonsaturés, de préférence au moins, un autre monomère vinylidénique (un monomère contenant au moins un groupe terminal



par molécule) copolymérisé; une quantité de 20% en poids de l'un de ces monomères est préférable. Parmi les monomères utilisables sont compris des α -oléfines ayant 2 à 12 atomes de carbone, de préférence 2 à 8, tels que l'éthylène, le propylène, 1-butène, isobutylène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène et d'autres semblables; des diènes ayant 4 à 10 atomes de carbone y compris des diènes conjugués tels que le butadiène, l'isoprène, le pipérylène et d'autres; l'éthylidène de norbornène et de dicyclopentadiène; les esters vinyliques et allyliques tels que l'acétate de vinyle, le chloroacétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le laurate de vinyle, le benzoate de vinyle, l'acétate d'allyle et d'autres semblables; des vinyliques aromatiques tels que le styrène, l' α -méthyl styrène, le chlorostyrène, le toluène de vinyle, le naphthalène de vinyle et d'autres semblables; des éthers et des cétones vinyliques et allyliques tels que le vinyle-méthyle-éther, l'allyle-méthyle-éther, le vinyle-isobutyle-éther, le vinyle-n-butyle-éther, le vinyle-chloroéthyle-éther, le méthyle-vinyle-céto et d'autres semblables; des nitriles de vinyle tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et d'autres semblables; des cyanoalcoyle-acrylates tels que α -cyanométhyle-acrylate, les α -, β - et γ -cyanopropyle-acrylates et d'autres semblables; des acides carboxyliques non saturés et leurs esters tels que les acides acryliques, méthacrylique, éthacrylique, méthyle-acrylate, éthyle-acrylate, chloropropyle-acrylate, butyle-acrylate, hexyle-acrylate, 2-éthylhexyle-acrylate, dodécyle-acrylate, octadécyle-acrylate, cyclohexyle-acrylate, phényle-acrylate, glycidyle-acrylate, méthoxyéthyle-acrylate, éthoxyéthyle-acrylate, hexylthioéthyle-acrylate, méthyle-méthacrylate, éthyle-méthacrylate, butyle-méthacrylate, glycidyle-méthacrylate et d'autres contenant une chaîne alcoyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, y compris les esters des acides maléiques et fumariques et d'autres semblables; les amides des acides carboxyliques non saturés en α , β tels que l'acrylamide, le méthacrylamide et d'autres semblables; les divinyles, diacrylates et autres monomères polyfonctionnels tels que le divinyle de benzène, l'éther divinylé, le diéthylène-glycol-diacrylate, l'éthylène-glycol-diméthacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le pentaérythrite d'allyle et d'autres semblables; les bis(β -haloalcoyle)-alcényle-phosphonates tels que le bis-(β -chloro-éthyle)vinyle-phosphonate et d'autres semblables.

Un groupe de comonomères particulièrement appropriés comporte des 1-oléfines ayant 2 à 8 atomes de carbone; des esters vinyliques et allyliques, des acides carboxyliques saturés et leurs esters, spécialement les acides non saturés en α , β et leurs esters; les esters des acides maléiques et fumariques et d'autres semblables; les amides d'acides carboxyliques avec une chaîne oléfinique non saturée en α , β ; le chlorure de vinyle ou de vinylidène.

Sont également inclus dans les halogénures de vinyle, le chlorure de vinyle chloré et des mélanges de polymères et de copolymères de chlorure de vinyle et de vinylidène, avec d'autres polymères, soit des résines, soit des élastomères, comme par exemple, les résines ABS contenant 10 à 40% de copolymères de styrène et d'acrylonitrile ou de styrène et de méthyle méthacrylate, le styrène étant la composante prédominante; ou des élastomères contenant des quantités à peu près égales de styrène et d'acrylonitrile mélangés avec du butadiène, des polyuréthanes, des élastomères nitriliques liquides ou solides et contenant 15 à 40% d'acrylonitrile, le reste étant du butadiène, des polyoléfines et d'autres semblables. Ces chlorures de polyvinyle possèdent normalement un haut poids moléculaire et une viscosité spécifique de plus de 0,4 mesurée dans du nitrobenzène à 0,4%.

Les chlorures de vinyle et de vinylidène peuvent être obtenus par n'importe quelle méthode connue, comme la polymérisation par émulsion, suspension, dans la masse ou en solution. Les additifs peuvent être mélangés avec l'émulsion, la suspen-

sion, la solution ou en suspension dans du monomère avant la récupération de celui-ci et/ou par séchage.

Les additifs sont, de préférence, mélangés avec les polymères en poudre ou en granulés secs. Les polymères et les additifs peuvent être mélangés sous forme de poudre ou de granulés secs dans des appareils du type du mélangeur Henschel ou d'autres semblables. Cette étape peut être éliminée et le mélange peut se faire pendant la mastication du polymère fondu, soumis à des forces assez grandes dans des appareils ou mélangeurs ayant une surface métallique en contact avec le polymère. La température de fusion et la durée dépendent de la composition du polymère et de la quantité d'additifs, elles sont généralement situées à environ 150° et 210°C et de 2 à 10 minutes.

Les chlorures de polyvinyle sont mélangés avec des ingrédients usuels tels que plastifiants, lubrifiants, stabilisants, charges, colorants ou d'autres agents retardant la propagation des flammes et la formation de fumée. Ces additifs, conformément à l'invention, sont le plus efficaces dans des mélanges de chlorure de vinyle sans plastifiant, mais ils sont également utiles pour réduire la formation de fumée dans des mélanges de chlorure de polyvinyle plastifiés.

La formation de fumée peut être mesurée en utilisant la «chambre à fumée NBS» au moyen de la méthode décrite par Gross et al., «Méthode pour mesurer la fumée formée par des matériaux en combustion» publiée dans «Symposium on Fire Test Methods – Restraint & Smoke 1966», ASTM STP 422, pp. 166–204.

La «densité maximale de fumée» (D_m) est un nombre sans dimension qui a l'avantage de représenter la densité de la fumée indépendamment du volume de l'enceinte, de la grandeur de l'échantillon ou de la longueur mesurée au photomètre, pour autant qu'un système de dimensions constant soit utilisé. La quantité maximale de fumée formée est définie en unité de min^{-1} . La réduction de la fumée en % est calculée en utilisant la formule:

$$\frac{D_m/g \text{ de substance} - D_m/g \text{ de matériaux de contrôle}}{D_m/g \text{ de matériaux de contrôle}} \times 100$$

Le terme « D_m/g » signifie la densité maximale de fumée par gramme de substance. La signification de D_m ainsi que d'autres aspects de la transmission de la lumière au travers de la fumée sont traités en détails dans la publication ASTM citée plus haut.

Dans les exemples qui suivent, le terme D_m/g représente la densité optique maximale par gramme de substance observée au moyen d'un rayon lumineux vertical dans une chambre à fumée de Bureau National (NBS) ainsi que le % de réduction de fumée. D_m est la densité optique maximale définie par Gross. La chambre de fumée NBS et son utilisation est décrite par Gross et al. dans «fire test methods ASTM STP 422», 1967, Pages 166–206. Les valeurs de fumée NBS D_m/g indiquées sont mesurées selon le mode de combustion avec flammes ou sans flamme.

Exemple 1

Pour démontrer l'utilité de l'invention et la réduction synergétique inattendue de la formation de fumée obtenue avec la combinaison d'oxalate de cuivre et de molybdate de mélamine, des quantités variables de ces deux substances sont ajoutées au mélange standard suivant: 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle d'une viscosité spécifique de 0,38–0,42 dans du nitrobenzène à 30°C sont mélangées à sec avec 2 parties de dibutyle d'étain du bisisooctyle thioglycolate, 4 parties d'un copolymère contenant une proportion importante de méthacrylate de méthyle et une moindre proportion d'acrylate d'éthyle comme agent facilitant la transformation, 3 parties de

bioxyde de titane, 1 partie de stéarate de calcium et 1 partie d'éthylène-bis-stéaramide. Le mélange pulvérulent est placé sur un malaxeur à 2 rouleaux de 25 cm, chauffé. Il est ainsi transformé en feuilles qui sont découpées en échantillons de grandeur standard. Puis, on ajoute à ces échantillons standard, sur le malaxeur à deux rouleaux, de l'oxalate de cuivre et du molybdate de mélamine contenant de 2 moles de Mo à 1 mole de mélamine, dans les quantités indiquées au tableau 1. Des éprouvettes de 15,3 x 13,5 x 0,057 cm sont ensuite pressées à 160°C pendant 3 minutes pour obtenir des feuilles de 0,057 cm,

dont des échantillons de 7,6 x 7,6 cm sont ensuite éprouvés dans la chambre à fumée NBS en combustion. Les résultats indiqués dans les tableaux sont des moyennes de plusieurs essais.

La combinaison oxalate de cuivre/molybdate de mélamine est très efficace et l'effet synergétique réduit la formation de fumée lors de la combustion de mélanges de chlorures de polyvinyle. Cette combinaison ne provoque pas de formation de couleur indésirable en réagissant avec le stabilisateur à base de sulfure d'étain.

Tableau I

Essai No	Parties en poids		Echantillons			réduction de la flamme en %
	oxalate de cuivre	Molybdate de mélamine	poids en grammes	épaisseur en mm	Dm/g	
1	0	0	5,18	0,69	55,94	—
2	0	2,5	5,84	0,73	28,31	49,39
3	0	5,0	5,63	0,72	27,05	51,65
4	0	10,0	5,57	0,70	25,72	54,02
5	2,5	0	4,95	0,64	29,30	47,60
6	5	0	5,81	0,75	26,04	53,43
7	10	0	6,08	0,76	19,138	65,78
8	1,25	1,25	5,53	0,69	19,03	65,97
9	2,5	2,5	5,64	0,72	13,96	75,05
10	2,5	2,5	5,63	0,78	12,91	76,92
11	1	4,0	6,11	0,78	15,48	72,31
12	1,80	3,20	5,98	0,75	12,51	77,62
13	3,20	1,80	6,54	0,82	13,86	75,22
14	5,0	5,0	5,99	0,74	12,38	77,87
15	7,0	3,0	6,16	0,75	11,75	78,99

Exemple II

Une autre série de compositions semblables à celles de l'exemple I furent préparées et mesurées selon le mode de combustion sans flamme. Les résultats obtenus se trouvent au tableau II. Beaucoup d'agents retardant la combustion et la

formation de fumée, augmentent souvent la fumée lors des essais selon le mode sans flamme. Cela n'est pas le cas avec les nouvelles combinaisons conformes à l'invention. Les résultats de la chambre à fumée NBS sont indiqués selon le mode sans flamme.

Tableau II

Essai No	Parties en poids		Echantillons			réduction de la fumée en %
	oxalate de cuivre	molybdate de mélamine	poids en grammes	épaisseur en mm	Dm/g	
1	0,0	0,0	5,0	0,58	22,30	—
2	0,0	10,0	5,64	0,68	19,37	13,14
3	0,0	5,0	5,55	0,70	22,95	2,91 augmentation
4	2,50	2,50	5,72	0,71	10,95	50,89
5	1,0	4,0	5,39	0,65	11,94	46,47
6	1,80	3,20	6,09	0,80	10,89	51,18
7	3,20	1,80	6,62	0,82	12,51	43,89
8	1,25	1,25	6,24	0,79	11,37	49,02
9	3,0	7,0	6,23	0,75	10,52	52,81
10	5,0	5,0	6,14	0,75	10,98	50,75
11	7,0	3,0	6,1	0,76	9,57	57,07
12	5,0	—	5,74	0,65	16,28	27,01
13	10,0	—	6,52	0,74	12,76	42,79

L'effet de ces nouvelles combinaisons retardant la formation de fumée fut également mesuré sur des plaques de chlorure de polyvinyle rigides par l'essai dans le tunnel selon ASTM E-84. Les compositions standard furent transformées tant par calandrage que par extrusion. Les plaques furent appliquées

sur des plaques d'amiante avec une plaque de contrôle ne contenant pas l'adjonction d'oxalate de cuivre/molybdate de mélamine. D'excellents résultats furent obtenus aussi bien avec les plaques calandrées qu'avec les plaques extrudées. Les plaques contenant 2,5 à 5 parties en poids d'un mélange 50/50

d'oxalate de cuivre et de molybdate de mélamine sur 100 parties de chlorure de polyvinyle. La réduction de la vitesse de combustion est de 30 à 55% et la réduction du dégagement de fumée est de 92 à 97%. On a fait varier l'adjonction du mélange d'oxalate de cuivre et de molybdate d'amine dans la proportion de 1 à 10 parties du poids total. La stabilité thermique mesurée par un essai dans un mélangeur interne n'est pas abaissée ni le couple de torsion augmenté sensiblement.

Exemple III

Lorsque l'on substitue du trioxyde de molybdène au molybdate de mélamine, tout en conservant l'oxalate de cuivre dans la composition citée dans les exemples I et II, on ne remarque aucun effet synergétique. Par exemple, les résultats de l'essai à la fumée NBS (échantillons en combustion) exprimés en valeurs D_m/g est d'environ 23 (réduction d'environ 58,8% par rapport à la composition standard de l'exemple I) avec des adjonctions de 1,0 partie d'oxyde de molybdène et 4 parties d'oxalate de cuivre, de 2,0 parties d'oxyde de molybdène et 3,0 d'oxalate de cuivre, de 3,0 parties d'oxyde de molybdène et 2 d'oxalate de cuivre, ainsi que de 4,0 parties d'oxyde de molybdène et 1,0 d'oxalate de cuivre. En comparaison, il faut noter que l'adjonction de 1,0 partie d'oxalate de cuivre et 4,0 parties de molybdate de mélamine dans la même composition, la valeur obtenue pour D_m/g est de 19,08 avec une réduction de 65,1% de la fumée. Avec 4,0 parties d'oxalate de cuivre et 1,0 de molybdate de mélamine, la valeur de D_m/g est de 19,92 avec une réduction de la fumée de 64,38%.

Exemple IV

L'effet des nouvelles combinaisons d'oxalate de cuivre et de molybdate de mélamine dans des compositions de chlorure de vinyle plastifié est démontré dans cet exemple. A 100 parties en poids du chlorure de polyvinyle de l'exemple I, il fut ajouté 2 parties d'un stabilisateur contenant des acides gras de barium, cadmium et zinc (Interstab BC 328), du dioctylphta-

late (DOP) et un mélange 50:50 d'oxalate de cuivre et de molybdate de mélamine en quantités indiquées dans le tableau suivant. Les résultats obtenus sont indiqués pour l'essai à la fumée NBS en combustion.

Tableau III

DOP	Oxalate de cuivre/ Molybdate de mélamine (% du mélange 1/1)	D_m/g
10	14	64,8
	14	20,3
	20	68,0
	20	26,9
15	40	65,2
	40	35,9
	60	72,4
	60	42,7
	80	75,4
20	80	60,2

Exemple V

Pour démontrer l'effet d'autres molybdates d'amine, une série de compositions furent préparées en ajoutant 2,5 parties en poids d'oxalate de cuivre et 2,5 parties en poids de molybdate d'amine à une composition de chlorure de polyvinyle contenant 100 parties du PVS de l'exemple I, 2 parties de polyéthylène et 2 parties de dibutyle-isooctylethioglycolate d'étain. Des échantillons de contrôle (1) contenant 5 parties en poids d'oxalate de cuivre, (2) 5 parties de molybdate d'amine et (3) aucun additif furent préparés pour la comparaison. Les résultats obtenus se trouvent au tableau IV. Ils sont indiqués en «densité maximale de fumée» et en % de réduction de fumée.

Tableau IV

Essai No	Molybdate d'amine (%)	Oxalate de cuivre (%)	Densité de fumée maximale - D_m/g	Réduction de fumée en %
1	Contrôle	0	52,87	—
2	—	0	20,27	62
3	Molybdate d'éthylamine	5	34,11	35
4	Molybdate d'éthylamine	2,5	13,83	74
5	Molybdate de pipérazine	5	24,77	53
6	Molybdate de pipérazine	2,5	15,24	71
7	Contrôle	0	54,78	—
8	—	0	17,76	68
9	Molybdate de guanidine	5	29,98	45
10	Molybdate de guanidine	2,5	12,16	78
11	Molybdate d'aniline	5	26,16	52
12	Molybdate d'aniline	2,5	15,59	72
13	2,2,4-triméthyl-décahydroquinoline	5	30,01	45
14	2,2,4-triméthyl-décahydroquinoline	2,5	16,07	71
15	Molybdate de pyridine	5	30,04	45
16	Molybdate de pyridine	2,5	14,75	73
17	Molybdate d'hexa-éthylmélamine	5	22,38	59
18	Molybdate d'hexa-éthylmélamine	2,5	13,34	76