

GTFI

Des compétences au service
de la sécurité incendie



 www.gtfi.org

Retardateurs de flammes FR /

Les agents ignifuges (retardateurs de flammes FR) sont des additifs clés qui permettent de passer les barrières à l'entrée que sont les réglementations incendie. La variété des matériaux à protéger dans les habitations, les établissements recevant du public, le transport, le matériel électrique et électrotechnique va favoriser la diversité des offres de systèmes de retardateur de flamme.

Quel produit ou système ignifugeant répond au produit à traiter et à son utilisation finale ?

Les enjeux actuels sont importants car le durcissement des réglementations génère un développement continu de la demande de retardateurs de flamme - croissance moyenne de 4% l'an environ. Cette croissance va accompagner le développement des plastiques classés au feu dans de nouvelles applications. Il est également convenu que ces additifs devront être respectueux de l'environnement et devront passer entre les fourches caudines de REACH tout en étant économiquement acceptables par la filière. Les recherches s'orientent vers des matériaux qui sont non fumigènes et dont les produits de dégradation sont peu toxiques en cas d'incendie, particulièrement pour le transport de masse. Les recherches s'appliquent :

- au développement de matériaux qui suivent et anticipent l'évolution des réglementations - durcissement des contraintes thermiques dans le cadre de la directive des produits de construction, de l'AM 18, de la TS 45 545 tout en intégrant la fin de vie du produit.
- Au développement de systèmes intumescents qui représente une nouvelle solution par rapport aux dérivés halogénés utilisés à taux de charge faible et aux solutions chargées d'hydroxyde métallique utilisées à taux de charge élevé.
- À l'ignifugation de pièces qui présentent des épaisseurs de plus en plus fines (0,4 mm) tout en conservant des propriétés mécaniques. Dans ce cadre, l'ignifugation des films qui doivent rester souples et transparents en dehors des solutions traditionnelles halogénées reste un challenge important.
- À la maîtrise/diminution des caractéristiques fumigènes de certaines résines afin de sécuriser leur positionnement dans le transport de masse – ferroviaire, aéronautique. Citons le polyamide, les époxy.
- Au durcissement des contraintes thermiques dans des normes de classement au feu de réaction ou de résistance au feu de la directive des produits de construction, de l'AM18, de la norme ferroviaire TS 45 545, tout en intégrant la fin de vie du produit.

Dans ce contexte, la valeur réside pour les fabricants d'ignifuges à proposer des innovations qui vont se diffuser facilement dans la filière en offrant un avantage à chaque maillon de la chaîne dont quelques exemples sont repris ci-dessous :

- grade « free flowing » et stabilisé pour le compounder,
- contrôle de la pièce moulée pour l'injecteur,
- ajustage et accostage facilité des pièces pour l'assembleur,
- cahier des charges fonctionnel, Reach, RoHS, satisfaisant aux exigences de sécurité incendie et compétitif en terme de coût pour le prescripteur,
- respect de l'environnement et recyclage facilité pour l'utilisateur.

Les retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme sont utilisés dans de nombreux matériaux différents pour éviter l'inflammation ou pour la retarder et ralentir la propagation des flammes en interrompant ou en gênant le processus de combustion. (EFRA)

Les dérivés halogénés /

Essentiellement à base de brome ou de chlore, ils sont utilisés depuis des décennies dans les applications électriques et électrotechniques, dans les traitements textiles, dans les produits de construction et dans les mousses polyuréthane. Ces produits à base organique sont faciles à associer aux matrices thermoplastiques et thermodurcissables – plus de 100 espèces chimiques sont disponibles. Les derniers développements mettent en avant des alternatives aux solutions traditionnelles (produits réactifs durant la polymérisation, additifs polymériques) ...et des grades de produits très facilement recyclables via les opérations unitaires de la plasturgie. Les fabricants proposent actuellement des grades d'une grande pureté, ce qui améliore la stabilité thermique des matériaux lors de la mise en œuvre.

LES OXYDES D'ANTIMOINE

Ce sont des agents synergisant utilisés en combinaison avec les dérivés halogénés utilisés. Son rôle ne se justifie qu'en présence de brome ou de chlore – paraffines chlorés pour les éthyléniques et les caoutchoucs

Les hydroxydes métalliques /

Ils sont efficaces pour des taux de charges relativement élevés de l'ordre de 40 à 50 % avec des effets de seuil – principalement l'hydroxyde d'Aluminium -. Leurs principaux marchés sont ceux de la câblerie et des équipements intérieurs pour les transports de masse – train etc. - à base de résine thermodurcissable – polyester insaturé -. Les évolutions mettent de la valeur dans des grades "coatés" qui facilitent l'incorporation aux mélanges – "coating" stéariques, silane (pour les caoutchoucs)... - et dans des distributions granulométriques maîtrisées permettant d'optimiser la rhéologie des mélanges. A noter enfin que des grades broyés ou précipités permettent d'ajuster très finement la morphologie des grains à la matrice. Ces additifs peuvent être associés à des sels – borates de Zinc principalement - qui améliorent la cohésion du résidu d'alumine durant et après l'inflammation.

LE PVC RIGIDE

C'est un matériau intrinsèquement ignifuge. Sa dégradation se caractérise par une phase préliminaire de deshydrochloration qui libère de l'acide chlorhydrique et oriente la dégradation vers la formation de polycondensats. Le PVC rigide est un des rares thermoplastiques qui ne coule pas en cas d'incendie.

Les dérivés du phosphore /

Les phosphates organiques sont utilisés dans les mousses polyuréthanes – ils peuvent notamment contenir du chlore, et appartiennent alors également à la famille des halogénés - dans les PVC transparents; et dans les polymères techniques PC/ABS ... La difficulté que pose la formulation d'ABS anti feu relance depuis quelques années l'intérêt pour ces produits qui sont pour l'instant la seule

alternative en dehors des solutions halogénées traditionnelles pour les plastiques transparents.

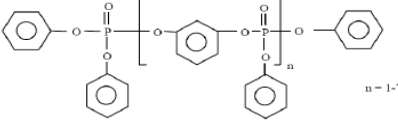
CAS No.	57583-54-7
Chemical name	Resorcinol bis(diphenylphosphate) (RDP)
Synonyms	Phosphoric trichloride, polymer with 1, 3-benzenediol, phenyl ester; Tetra-phenyl resorcinol diphosphate (Reofos RDP)
Chemical formula	
Resins to be used with the flame retardant (solid plastics and wire/cable only)	PC/ABS <i>"Reofos® RDP is a high molecular weight phosphate ester flame retardant which can impart superior flammability performance and lower volatility than is obtainable with conventional triaryl phosphates."</i> <i>"Fyrolflex RDP, an oligomeric phosphate ester flame retardant plasticizer, was designed for use in engineering resin applications such as polyphenylene oxide and PC/ABS. Fyrolflex RDP has demonstrated effectiveness as a process aid in ABS, HIPS, and other high-performance engineering plastic applications."</i>
Examples on trade names	Reofos RDP (Great Lakes Corp.) Safety Data Sheet Fyrolflex RDP (Supresta/Akzo Nobel)
Extent of the application	EU: >1500 tonnes <i>"Used throughout Europe - roughly 20,000 metric tons in the EU TV enclosure market"</i> This volume has not been confirmed by other sources and seems to be very high. Total tri-aryl/alkyl phosphates: Western Europe: 18,500 t

Figure 1 : résorcinol bis (diphenylphosphate) utilisé dans les mélanges PC/ABS

Source : Danish Ministry of the Environment. Deca-BDE and Alternatives in Electrical and Electronic Equipment, Carsten Lassen and Sven Havelund COWI A/S, Denmark; André Leisewitz Öko-Recherche GmbH, Germany; Peter Maxson Concorde East/West Spri, Belgium; Environmental Project No. 1141 2006 Miljøprojekt

Les phosphates minéraux connaissent un essor certain lié au développement des systèmes intumescent, système complexe qui met en jeu une réaction entre un donneur de carbone, un agent gonflant et un générateur d'acide. L'ensemble forme un bouclier charbonné protecteur qui limite le transfert thermique et la dégradation de l'âme du matériau. A noter que ces systèmes existent depuis de nombreuses années. Ils ont d'abord été mis en œuvre dans des peintures. En effet, les phosphates sont polaires et difficiles à comptabiliser dans l'état avec les polymères, ce qui explique que les premières applications se soient déployées via des phases aqueuses ou solvantées des peintures. L'essor de ces matériaux dans les plastiques est lié au développement de grades "coatés" – époxy, cyanurate de mélamine - qui a facilité la diffusion dans les polymères thermoplastiques et thermodurcissable. Les phosphates minéraux – pyrophosphates, polyphosphates d'ammonium ou de mélamine - sont disponibles sous forme de charges pour différentes applications dans les peintures, plastiques. et sont les plus utilisés car ils présentent une température de dégradation qui est compatible avec la mise en œuvre et avec la température de dégradation de la matrice à protéger.

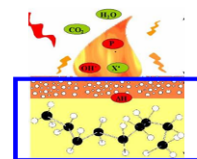
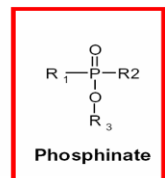
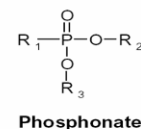
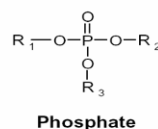
Le polyphosphate d'ammonium

Le polyphosphate d'ammonium est un générateur d'acide fréquemment utilisé dans les peintures intumescentes. Cet additif est hygroscopique c'est-à-dire qu'il fixe l'eau de manière réversible. Des grades "coatés" ont été développés pour résoudre ce phénomène. Ceci explique également pourquoi ces peintures doivent être mises en œuvre dans des hygrométries contrôlées afin de maîtriser la cinétique de séchage.

Les évolutions actuelles mettent en avant d'autres degrés d'oxydations du phosphore, tels que les phosphinates d'aluminium. Cette molécule est plus stable thermiquement que ses homologues "phosphatés", et est plus réactive ce qui permet d'avoir des effets intéressants sur les PA, ABS époxy à des taux de charge qui restent compatibles avec les procédés de mise en œuvre.

L'avenir se dessine autour de ces différents degrés d'oxydation du phosphore, substitués ou non par des groupements azotés afin de décliner des principes actifs dont la réactivité permet d'élargir le panel des résines traitées. Des évolutions sont en cours d'élaboration afin de traiter dans la masse des pièces moulées de faible épaisseur à des taux de charge qui garantissent les propriétés mécaniques

Figure 1: variations autour des différents degrés d'oxydation du phosphore



Le phosphore rouge

Le phosphore rouge est très réactif et ne peut s'approvisionner que sous forme de compounds prêts à l'emploi. En dépit de son efficacité, ses applications restent cependant limitées au PA et polyesters insaturés de part la couleur rouge.

Cette chimie développe durant la réaction de nombreux intermédiaires qui peuvent être stabilisés par des agents – dit agents de synergie – car ils renforcent l'effet de ces agents ignifuges pour de très faibles taux de charges - de l'ordre du pourcent. Citons par exemple les oxydes métalliques – oxyde de Bore, de Zn -, les alumino silicates – zéolites et argiles ("nano clay") – qui stabilisent les intermédiaires de réaction et conduisent à une meilleure cohésion du bouclier charbonné. A noter que les argiles renforcent la cohésion du char mais limitent l'expansion, ce qui explique pourquoi ces associations sont utilisées actuellement surtout pour des applications de résistance au feu dans la câblerie qui privilégient plus la cohésion du "char" que le gonflement du bouclier.

La combinaison des systèmes avec des synergisants permet d'augmenter les performances et ainsi de simplifier la conception des pièces en supprimant certains écrans thermiques initialement rapportés. L'augmentation de l'efficacité permet de diminuer le taux de charge et de récupérer de la productivité. Ces éléments expliquent pourquoi la chimie du phosphore connaît actuellement un engouement certain lié à un potentiel important de croissance.

Compilation des propriétés des différents systèmes de retardateurs de flamme /

	Mode d'action	Mode de vectorisation	Marchés	Prospective
Dérivés halogénés	En phase gaz en piégeant les radicaux qui se forment durant la dégradation et sont à l'origine de la flamme et en limitant ainsi les produits d'oxydation	Émulsion et enduction aqueuse, additifs pour les polymères, additifs réactifs pour la polymérisation des époxy, de polyuréthanes ...	Électriques et Électrotechniques (toutes résines), Textiles, bâtiment (isolation), transport (automobile & transport de masse:)	Stabilisation des volumes des produits traditionnels ; progression maîtrisée des volumes pour les nouvelles substances
Hydroxydes métalliques	En phase condensée : dégradation endothermique qui capte l'énergie et refroidit le matériau	Charges pour les polymères	Câblerie pour les dérivés éthyléniques Thermodurcissables pour les applications transport de masse	50% des volumes actuellement. Progression maîtrisée des volumes
Phosphate organique	En phase condensée : mais action mal discriminée. Cependant, rôle de promoteur de carbonisation mis en évidence	Charges pour les polymères, additifs partiellement réactifs pour la polymérisation des polyuréthanes ...	Électriques et électrotechniques : ABS, PC/ABS, PVC..., bâtiment – tissus enduits à base d PVC	Progression maîtrisée des volumes
Phosphates minéraux	En phase condensée : sources acides qui réagissent sur les précurseurs de carbone en formant un bouclier phospho-carboné. Souvent associé à un agent gonflant afin de développer le meringuage sous contrainte thermique	Charges pour les polymères	Applications thermoplastiques et thermodurcissables dans les Matériels Électriques & Électrotechniques Câblerie	Progression importante des volumes

A noter que les phosphates à chaîne courtes – mono et diphosphate- sont utilisés depuis longtemps pour ignifuger le bois – traitement autoclaves- et les dérivés cellulosiques, dont les tissus – foulardage-. La cellulose, riche en groupements hydroxyles, est un précurseur de carbone dont la présence d'acide phosphorique exacerbe le caractère "charbonisant" via une réaction de phosphorylation...et oriente la dégradation vers la formation de résidu carboné

GTFI

Des compétences au service de la sécurité incendie

GTFI - 10, rue du Débarcadère
75852 Paris Cedex 17
Tél. : 01 40 55 13 13
Fax : 01 40 55 13 19
E-mail : infos@gtfi.org
www.gtfi.org