



Tout ce que vous avez toujours voulu savoir sur les retardateurs de flamme sans jamais oser le demander

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. On les trouve donc dans tous secteurs concernés par la sécurité incendie : ERP, transport de masse, matériel électrique et électrotechnique, câblerie.

A retenir:

Retardateurs de flamme . visent à limiter la propagation de flamme : pré- flash over

Résistant au feu . vise à compartimenter l'incendie déclaré : post flash over

Plusieurs grandes familles de produits cohabitent sur les marchés et nous vous proposons de passer en revue certaines caractéristiques de ces dernières.

A retenir:

L'oxyde d'antimoine est un agent synergisant utilisé 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.

Commençons par les **dérivés halogénés**, majoritairement à base de brome, qui sont utilisés depuis des décennies dans les applications électriques et électrotechniques et dans les mousses polyuréthane. A noter que ces réglementations ne prennent pas en compte les

caractéristiques fumigènes des produits. Ces produits à base organiques sont faciles à associer aux matrices thermoplastiques et thermodurcissables . près de 60 espèces chimiques sont disponibles. Les derniers développements mettent en avant des alternatives aux solutions traditionnelles et des grades de produits très facilement recyclables via des 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.

A retenir:

Le PVC rigide 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



Une deuxième grande famille de produit reprend celle **des hydroxydes métalliques** . principalement l'hydroxyde d'Aluminium- qui sont efficaces pour des taux de

charges relativement élevés de l'ordre de 40 à 50 % avec des effets de seuil. 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)õ - 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.

La troisième famille reprend **les dérivés du phosphore** avec (i) les phosphates organiques et (ii) les phosphates minéraux.

- **Les phosphates organiques** sont utilisés dans les mousses polyuréthanes . chlorophosphates etcõ - dans les PVC transparents; et dans les polymères techniques PC/ABS õ ... La difficulté que pose la formulation d'ABS anti feu sans halogène relance depuis quelques années l'intérêt pour ces produits qui sont pour l'instant la seule alternative "halogen free" pour les plastiques transparents.

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

CAS No.	57583-54-7
Chemical name	Resorcinol bis(diphénylphosphate) (RDP)
Synonyms	Phosphoric trichloride, polymer with 1, 3-benzenediol, phenyl ester; Tetraphenyl resorcinol diphosphate (Reofos RDP)
Chemical formula	

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 Sprl, Belgium; Environmental Project No. 1141 2006 Miljøprojekt

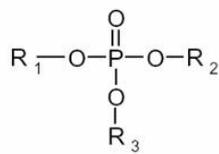
- **Les phosphates minéraux** connaissent un essor certain lié au développement des systèmes intumescents, système complexe qui met en jeu une réaction entre un donneur de carbone, un agent gonflant et un générateur d'acide. L'ensemble forme un bouclier charbonné protecteur qui limite le transfert thermique et la dégradation de l'âme du matériau. A noter que ces systèmes existent depuis de nombreuses années. Ces systèmes ont d'abord été mis en œuvre des peintures. En effet, les

A retenir:

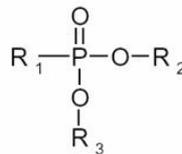
Le polyphosphate d'ammonium est un générateur d'acide fréquemment utilisé dans les peintures intumescents. Cet additif est hygroscopique c'est-à-dire qu'il fixe l'eau de manière réversible. Des grades "coatés" ont été développées pour résoudre ce phénomène. Ceci explique également pourquoi ces peintures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

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 %uvre et avec la température de dégradation de la matrice à protéger.

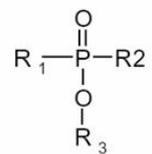
Figure 2: variations autour des différents degrés d'oxydation du phosphore



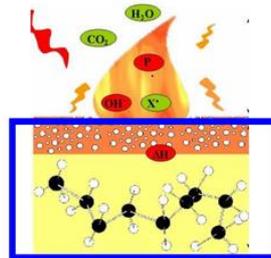
Phosphate



Phosphonate



Phosphinate



A retenir:

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

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 %uvre.

L'avenir se dessine autours 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 solutions 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 3: Squelette phospho- carboné intumescent

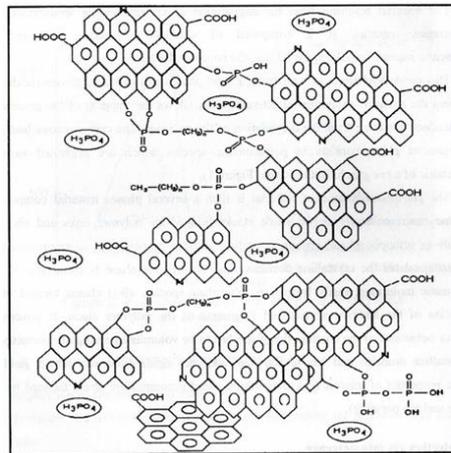
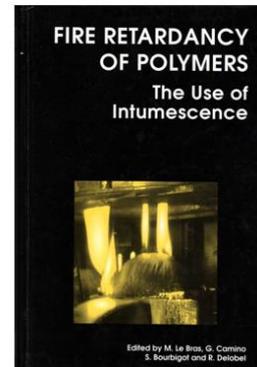


Figure 1. Intumescent coating resulting from a polyethylenic formulation (additive: APP/PER) heat treated at 350°C.



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 ignifuge 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.

Figure 4: optimisation de l'intumescence dans le PA6 en équilibrant les ratios de réactifs



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.

Face à ce choix de technologie, les demandes des clients font remonter plusieurs tendances:

- Le 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'AM18, de la EN 45 545- tout en intégrant la fin de vie du produit.
 - Le développement de systèmes intumescents représente une alternative par rapport aux dérivés halogénés et aux solutions chargés d'hydroxyde métallique utilisés à taux de charge élevé.
 - La fin de vie est un élément important, et les systèmes qui peuvent s'intégrer dans le flux existant de collecte et de réutilisation des matériaux sont actuellement privilégiés.
- La maîtrise/diminution des caractéristiques fumigènes de certaines résines afin de sécuriser leur positionnement dans le transport de masse . ferroviaire, aéronautique. Citons les polyuréthanes . mousse ou monolithique-, le polyamide, les époxy
- L'ignifugation de pièces qui présentent des épaisseurs de plus en plus fine . 0, 4 mm- tout en conservant des propriétés mécaniques ad hoc. Dans ce cadre, l'ignifugation des films qui doivent rester souples et transparents avec des produits exempts d'halogènes reste un challenge important
- Ces éléments montrent que la tendance de fond recherche des matériaux qui soient non fumigènes et dont les produits de dégradation soient peu toxiques en cas d'incendie, particulièrement pour le transport de masse

Dans ce contexte, la valeur réside pour les fabricants d'agent FR 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 du retrait de la pièce moulée pour l'injecteur
- Ajustage et accostage facilité des pièces pour l'assembleur
- Cahier des charges fonctionnel, Low cost, Reach , RoHS and "fire safety compliant" pour le prescripteur
- Respect de l'environnement et recyclage facilité pour l'utilisateur
- ò .

Les enjeux actuels sont importants car le durcissement des réglementations va aller vers un développement continu de la demande d'agent FR. croissance moyenne de 4% l'an environ. Cette croissance va accompagner le développement des plastiques 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 REACHō tout en étant économiquement acceptables par la filière. La tableau ci-dessous présente une compilation des propriétés des différents systèmes qui, je l'espère, permettra au lecteur d'avoir une vision global de la problématique

Pour en savoir plus, consulter www.crepim.fr et/ou appeler F Poutch au 06 85 41 50 33 franck.poutch@crepim.fr

Figure 5: tableau récapitulatif des propriétés des différents systèmes

	Mode d'action	Mode de vectorisation	Réactif	Additif	Avantage	Inconvénients	Taux de charge	Marchés	Prospective
Dérivés halogénés	En phase gaz en piégeant les radicaux qui forment durant la dégradation et en limitant ainsi les produits d'oxydation	Emulsion et enduction aqueuse, additifs pour les polymères, additifs réactif pour la polymérisation des époxy, de polyuréthanes	Oui polyol bromés	oui	Très efficaces pour lutter contre l'inflammation et la propagation de l'incendie Facilement compabilisables Très bonne compatibilité avec les matrices polymères	Efficace contre les flammes mais caractéristiques fumigènes à monitorer Sensibilité aux UV implique l'utilisation d'anti UV/absorbeur d'UV ad hoc	20 à 30%	Electriques et Electrotechniques:	Stabilisation des volumes
Hydroxydes métalliques	En phase condensée : dégradation endothermique qui capte l'énergie et refroidit le matériau	Charges pour les polymères	non	oui	Effet FR associé à des caractéristiques fumigènes peu marquées Utilisation possible dans les thermoplastiques et thermodurcissables via des grades "coatés" et de granulométrie monitorée	Art du "compoundage" recommandé Taux de charge élevée: de 40 à 60 % P/P Effets de seuil Inertie thermique	40 à 60%	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 charbonisation mis en évidence	Charges pour les polymères, additifs réactif pour la polymérisation des polyuréthanes	Oui Polyols phosphorés	oui	Parfaitement compatible avec les matrices polymères de type PC, ABS, PVC. Seuls additifs garantissant la transparence Rôle de plastifiant au sein de la matrice	Effets FR limités pour des classements UL 94 V0 pour l'ABS seul et l'HIPS	10 à 30%	Electriques et électrotechniques : ABS, PC/ABS, PVC..., bâtiment . tissus enduits à base d PVC	Progression importante 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	non	oui	Utilisation possible dans les thermoplastiques et thermodurcissables via des grades "coatés" Donnent accès aux marchés de la réaction et de la résistance au feu	Art du "compoundage" nécessaire Forte polarité/mobilité ionique qui nécessite la mise en œuvre de grades "coatés" Maîtrise de l'art du compoundage Effets de seuil Inertie thermique	10 à 30%	Applications thermoplastiques et thermodurcissables dans les Matériels Electriques & Electrotechniques Câblerie	Progression importante des volumes

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

