

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 21816

(54) Procédé pour rendre des polymères résistants aux radiations ionisantes, et compositions obtenues.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 K 5/08, 5/37, 5/56; C 08 L 27/06.

(22) Date de dépôt..... 13 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 16-4-1982.

(71) Déposant : Société dite : ATO CHIMIE, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Simon Kornbaum et Jean-Yves Chenard.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Armand Kohn,
5, av. Foch, 92380 Garches.

L'invention concerne un procédé permettant de rendre résistants aux rayonnements ionisants différents polymères dont la macromolécule contient de l'halogène ; elle comprend les polymères ainsi stabilisés et les com-
5 positions les renfermant.

Dans les applications de matières plastiques où celles-ci ont à subir l'action de rayons ionisants, notamment rayons X, γ , β ou autres, des altérations plus ou moins marquées de la matière sont à craindre du fait
10 de cette action ; des résines dites halogénées, en particulier halogéno-vinylques ou vinylidéniques, sont vulnérables dans ces conditions ; elles supportent mal ces rayonnements, ce qui se manifeste par une coloration anormale de la résine. C'est un inconvénient d'autant
15 plus regrettable que des polymères halogéno-vinylques, et spécialement le chlorure de polyvinyle, présentent un intérêt technologique et économique considérable.

Il apparait que, jusqu'à présent, seuls certains plastifiants auraient permis d'améliorer la tenue
20 du chlorure de polyvinyle vis-à-vis des rayons γ . Ainsi relate-t-on, dans Chem. Abstr. vol. 61 (1964), 3263h, les publications de Tadashi Kimura (Osaka Munic. Tech. Res. Inst., Japon), d'après lesquelles des plastifiants du type phosphates, le sebaçate ou le phtalate de bis
25 (éthyl-2 hexyle) donnent des résultats favorables à ce point de vue. Cependant, dans la pratique, on est souvent amené à soumettre au rayonnement ionisant une résine qui ne doit pas contenir de plastifiant. Un cas important est celui de la stérilisation de produits ou
30 denrées contenus dans des flacons ou autres emballages en chlorure de polyvinyle : d'une part la bonne tenue mécanique des emballages exige une rigidité suffisante, donc absence de plastifiant ; d'autre part, les plastifiants risquent de contaminer le produit emballé, ce qui
35 se traduirait, en particulier, par un danger sanitaire

2

pour des produits alimentaires, cosmétiques, hygiéniques ou pharmaceutiques.

La présente invention permet de traiter des résines renfermant de l'halogène par des rayonnements ionisants, avec des doses largement suffisantes à la stérilisation, sans que la résine subisse une altération, et cela tant en présence qu'en l'absence de plastifiant. En particulier, grâce à cette invention, il devient possible de stériliser différents produits, chargés dans des récipients en chlorure de polyvinyle non plastifié, avec des doses de rayons γ allant jusqu'aux environs de 3 Mrad, sans aucun dommage au polymère du récipient ; ce polymère demeure d'ailleurs incolore ou faiblement jaunâtre, c'est-à-dire qu'il conserve pratiquement sa couleur initiale.

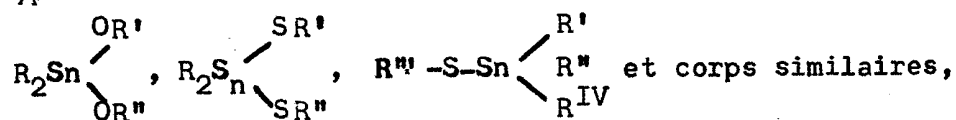
Le nouveau procédé suivant l'invention consiste à incorporer au polymère à la fois un stabilisant à base de composé métallique, un thiol et de l'hydroquinone. Il est surprenant que l'association de ces trois adjuvants rende la résine résistante aux rayonnements ionisants, alors qu'un tel résultat n'a pas pu être obtenu avec les additifs classiques, de composés métalliques, de thiols et - éventuellement - d'antioxygènes, largement employés jusqu'à présent pour la stabilisation de résines halogénées à la chaleur et à la lumière. On connaît, par exemple, le procédé selon le brevet britannique 1 001 344, pour la stabilisation à la chaleur et à la lumière des homo- et co-polymères renfermant du chlore, dans lequel on ajoute à la résine un composé organique d'un métal notamment Mg, Ca, Zn, Cd, Ba, Al, Zn, Sn, etc., un composé organique contenant du soufre, et un antioxygène phénolique, aminé ou autre. Les antioxygènes/qui créent un fort empêchement stérique autour de chacune des fonctions phénol présentes ; c'est d'ailleurs une règle bien connue dans l'art, l'action antioxydante ne pouvant bien s'exercer qu'avec des -OH protégés par des substituants

3

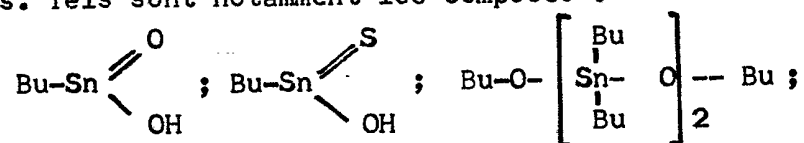
sur des carbones voisins, et encore préfère-t-on des substituants ramifiés. Un exemple typique est celui du di-tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol très employé dans diverses utilisations. Par contre il n'a jamais été question d'ad-
 5 joindre à des stabilisants classiques un diphénol comme l'hydroquinone où les deux -OH sont stériquement tout-à-fait dégagés, donc contraires aux conceptions admises jusqu'à présent.

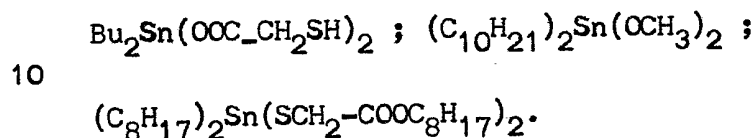
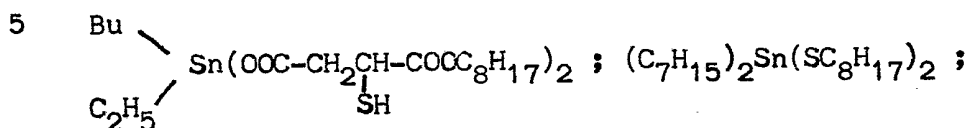
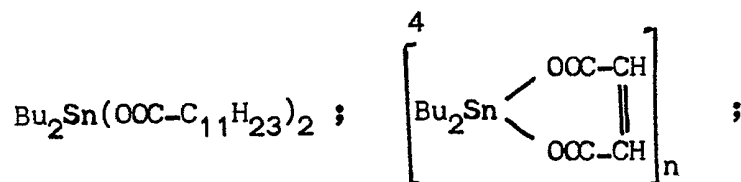
Ainsi, le nouveau procédé, suivant l'invention,
 10 présente-t-il un aspect inattendu en ce qu'il conduit à la stabilisation aux rayons ionisants, grâce à la présence de l'hydroquinone conjointement avec des stabilisants classiques, qui protègent seulement contre les effets de la chaleur, mais non contre ceux des rayonne-
 15 ments à haute énergie.

Le composé métallique, qui forme un des 3 adjuvants synergiques, suivant l'invention, peut être tout stabilisant métallique, connu en soi, par exemple un dérivé organique d'un ou de plusieurs métaux, notamment
 20 tels que Ca, Ba, Zn, Pb, Zn, Sb, etc. Les stabilisants à la chaleur stannique et antimoneux étant très employés à l'heure actuelle, à cause de leur efficacité, ils sont fort recommandables pour une forme d'exécution préférée de l'invention. Ainsi peut-on utiliser les composés du
 25 type :



dans lesquels les symboles R, R', R'', R''', R^{IV} désignent
 30 différents groupes organiques et éventuellement inorganiques. Tels sont notamment les composés :





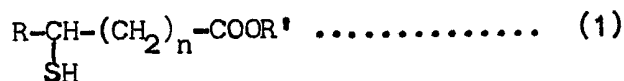
Les composés stanniques peuvent être remplacés ou accompagnés par des combinaisons équivalentes de l'antimoine.

Les proportions des stabilisants organo-métalliques peuvent être les mêmes que celles de la technique connue pour la stabilisation à la chaleur, c'est-à-dire généralement de 0,01 à 5% en poids de la résine, et le plus souvent de l'ordre de 0,5 à 2,5%. D'ailleurs, une façon pratique de réaliser l'invention consiste à se servir d'une résine prête à l'emploi, renfermant tous les additifs utiles, dont les stabilisants vis-à-vis de la chaleur, de la malaxer à chaud, à l'état semi-fondu, pour y incorporer l'hydroquinone et de mettre la résine en la forme voulue. Ainsi peut-on employer par exemple les compositions décrites dans la publication française n° 2 434 835, les brevets US 3 063 963, 3 507 827, 3 970 689 ou 2 914 506. Ces compositions subissent une altération nette dès que la dose de rayonnement dépasse 0,5 Mégard, alors qu'elles supportent 1 Mégard et plus quand on leur a incorporé l'hydroquinone.

De ce qui précède, on voit que des thiols très divers peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention; on préfère surtout des esters portant une fonction mercaptan dans leur reste d'acide ou dans celui d'alcool. Ces

5

corps peuvent être représentés d'une façon générale par les formules



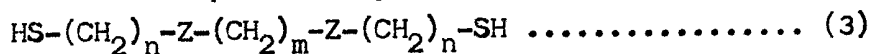
5 ou



où R est un groupe hydrocarboné en C₁ à C₂₀ ou bien hydrogène, R' est un alkyle ou alkényle en C₁ à C₁₈, m et n sont 0 ou des nombres entiers de 1 à 6, R'' étant un alkylène ou alkénylène en C₁ à C₁₈.

Il est avantageux d'employer des esters de formule (2) dans lesquels R(CH₂)_m- est une chaîne aliphatique en C₆ à C₁₈, en particulier dérivé d'un corps gras, tandis que R'' est un alkyle ou alkényle inférieur, en C₁ 15 à C₄.

De préférence, l'ester mercaptan est choisi parmi ceux dont la molécule renferme 1 groupe -SH pour 3 à 10 atomes de carbone, c'est-à-dire parmi ceux qui, selon la demande de brevet antérieure, N° 80 21662, de la Société, demanderesse ("Perfectionnement à la stérilisation d'objets en polymères halogéno-vinylés par des rayonnements ionisants, et résines pour sa réalisation"), procurent eux-mêmes une amélioration de la résistance aux rayonnements ionisants, lorsqu'ils sont utilisés conjointement avec des stabilisants classiques à la chaleur. Plus spécialement, dans une forme d'exécution de l'invention, particulièrement intéressante, l'ester mercaptan, incorporé à la résine, dérive d'un diacide carboxylique ou d'un polyol et porte deux groupes -SH, chacun à un des bouts opposés de la molécule. Ces esters mercaptans préférés peuvent être représentés par la formule générale :



où Z désigne le groupe carboxy $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ dont l'atome de C

est lié à un atome de carbone des chaînes (CH₂)_n ou de la chaîne (CH₂)_m. Le nombre entier n peut varier de 1 à 9 et 35

m de 1 à 18, à la condition cependant que la somme $2n+m$ soit d'au moins 4 .

Chacune des chaînes $-(CH_2)_n-$ et $-(CH_2)_m$ peut d'ailleurs porter des substituants ; des groupes -OH ou
5 -SH y sont fort utiles.

De ce qui précède on voit que les fonctions mercaptan -SH peuvent se trouver dans le reste d'acide ou/et dans le reste d'alcool de l'ester ; en effet, l'ester de formule (1) peut provenir de l'estérification
10 d'un

- polyol $HO(CH_2)_mOH$ par 2 moles d'acide $HS(CH_2)_nCOOH$ ou bien d'un

- diacide $HOOC(CH_2)_mCOOH$ par 2 moles d'un thiol-alcool $HS(CH_2)_nOH$

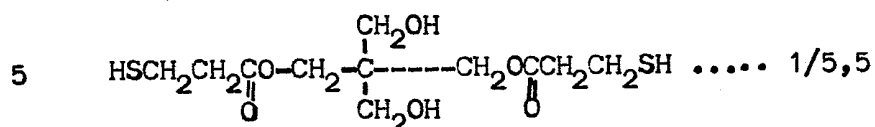
15 chacun de ces alcools et acides pouvant porter d'autres groupes -OH ou/et -SH;

En tant qu'exemples non limitatifs des composés, répondant à la formule (3) suivant l'invention, peuvent servir les corps suivants :

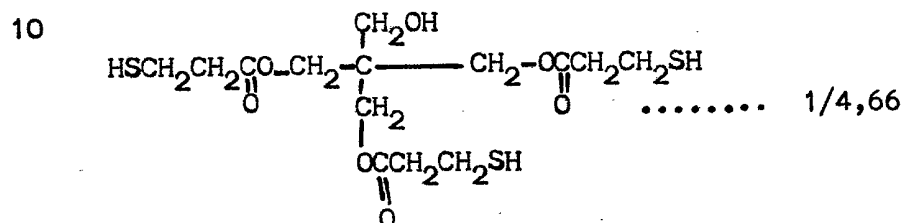
		<u>Rapport SH/C</u>
20	bis(mercapto-acétate)d'éthylène glycol $HSCH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{OC}CH_2SH \dots\dots\dots$	1/3
25	bis(mercapto-2 propionate)d'éthylène glycol $HSCH_2CH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{OC}CH_2CH_2SH \dots\dots\dots$	1/4
	bis(mercapto-acétate)de glycéryle $HSCH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-CH_2\underset{\underset{OH}{ }}{CH}CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{OC}CH_2SH \dots\dots\dots$	1/3,5
30	bis(mercapto-acétate)de diéthylène-glycol $HSCH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{OC}CH_2SH \dots\dots\dots$	1/4
35	bis(mercapto-3-butyrat)de butane diol-2,3 $HSCH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{CO}-CH(\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH})-\overset{\overset{O}{\parallel}}{OC}CH_2CH_2CH_2SH \dots\dots\dots$	1/6

Rapport SH/C

bis(mercapto-2 propionate) de penta-
érythrityle

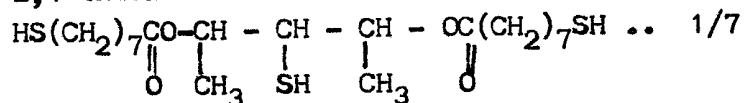


tris(mercapto-2 propionate) de penta-
érythrityle

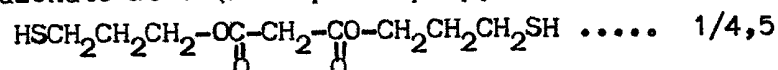


15 bis(mercapto-7 caprylate) de pentanediol

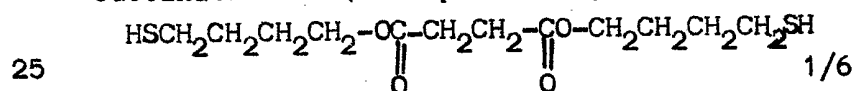
2,4-thiol 3



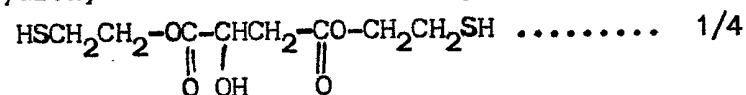
20 malonate de di(mercapto-3 propyle)



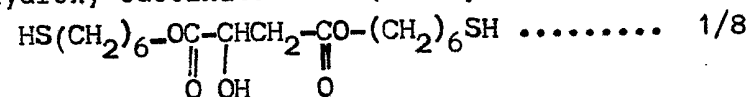
succinate de di(mercapto-4 butyle)



hydroxy-succinate de di(mercapto-2 éthyle)



30 hydroxy-succinate de di(mercapto-6 hexyle)



35

	8	<u>Rapport SH/C</u>
	glutarate de di(mercapto-7 heptyle)	
	$\text{HS}(\text{CH}_2)_7-\text{OC}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CH}_2}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}-(\text{CH}_2)_7\text{SH} \dots$	1/9,5
5	adipate de di(mercapto-2 éthyle)	
	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{OC}}}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \dots\dots$	1/5
10	subérate de di(mercapto-2 éthyle)	
	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{OC}}}-(\text{CH}_2)_6-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \dots\dots$	1/6
15	sebaçate de di(mercapto-3 propyle)	
	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{OC}}}-(\text{CH}_2)_8-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	1/8

L'adjonction des composés susindiqués conjointement avec un stabilisant stannique permet de stériliser des objets en chlorure de polyvinyle avec des doses de rayons gamma dépassant 2 Mrads, alors qu'on ne peut guère dépasser 0,5 Mrad avec du stéarate de mercapto-2 éthyle connu (brevet français n° 2 434 835) comme un excellent stabilisant vis-à-vis de la chaleur, lorsqu'il est utilisé conjointement avec des organo-stanniques. Or l'addition de l'hydroquinone, suivant la présente invention, permet d'utiliser des doses de l'ordre de 2,7 au lieu de 2 Mrad dans le premier, et environ 1 au lieu de 0,5 Mrad dans le second de ces cas.

Les proportions des mercaptans à ajouter au polymère, conjointement avec l'hydroquinone, sont généralement du même ordre que celles du stabilisant métallique, en particulier stannique ou antimoneux ; elles se rangent de préférence entre 0,1 et 6% en poids, suivant la nature du polymère et celle du ou des mercaptans choisis, ainsi que selon la dose de rayonnement à utiliser. Dans

ces limites, l'effet protecteur augmente avec la teneur en l'ester mercaptan. Pratiquement, les proportions recommandables sont de 0,5 à 5% et surtout de 2 à 4% du poids du polymère. Les concentrations en hydroquinone peuvent être moindres, notamment 0,1 à 3 %, et généralement de 0,2 à 1 %.

L'incorporation de ces adjuvants a lieu, à la manière connue par malaxage, à la température de fort ramollissement de la résine à traiter.

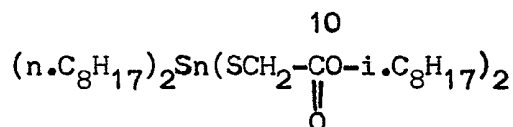
L'invention est illustrée non limitativement par les exemples donnés ci-après.

EXEMPLES

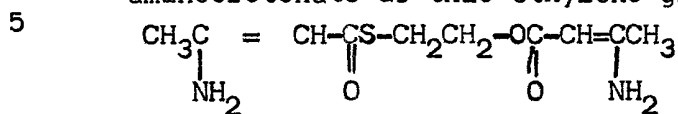
Des essais d'irradiation avec des rayons gamma, émis par une source au cobalt 60, sont effectués sur une composition de chlorure de polyvinyle du type prévu pour le moulage de corps creux, notamment récipients, films et feuilles transparentes ou opaques. A cette composition, on incorpore différents esters mercaptans, avant l'irradiation, pour voir comment se comporteraient des flacons en cette matière, stérilisés aux rayons gamma. La résine est un chlorure de polyvinyle (PVC) d'indice de fluidité K=57, additionné des ingrédients suivants, selon la technique connue.

Pour 100 parties en poids de PVC elle contient :

- 25 0,9 partie d'additif de mise en oeuvre, un polyalkyl-acrylate vendu sous la dénomination "Paraloïd K 120 N" par la Société ROEHM & HAAS ;
- 0,7 partie d'anticollant, copolymère styrène-alkyl-acrylate, désigné par "Paraloïd K 175" du même producteur ;
- 30 10 parties de renforçateur antichoc, terpolymère méthacrylate-butadiène-styrène, connu sous le nom de "Kane Ace - B 28 A" (Société KANEGAFUCHI au Japon) ;
- 1,5 parties de stabilisant à la chaleur :
- 35 di-n.octyl di(mercapto-acétate d'iso-octyl)étain



3 parties de co-stabilisant à la chaleur, le bis-β aminocrotonate de thio-éthylène glycol



correspondant au produit commercial "Irgastab A 70" de la Société CIBA-GEIGY.

10 1,2 parties de lubrifiant, le monostéarate de glycéryle.

La composition est malaxée dans un mélangeur rapide Papenmeier jusqu'à ce que la température atteigne 100°C. A partir du mélange homogène, ainsi obtenu, on produit une série de plaquettes de 50 x 40 mm aux épaisseurs en cascade de 4 mm, 2 mm et 1 mm, par injection, au moyen de la machine Negri-Bossi type V7-8 F.AS. A d'autres portions, de la même composition, on incorpore, dans le mélangeur Papenmeier, les esters mercaptans suivant l'invention, et l'on prépare, pour chacun de ces esters, une série de plaquettes d'essai des dimensions susindiquées.

20 Les plaquettes sont ensuite soumises à l'action des radiations gamma fournies par une source de cobalt 60. Pour chaque série, les irradiations sont effectuées avec les doses de 0,46, 0,90 et 2,76 Mégarads.

25 Toutes les plaquettes étant au départ pratiquement incolores, on observe les colorations après chaque irradiation.

Le tableau ci-après récapitule les résultats de ces observations : les intensités de la coloration (jaunâtre ou rougeâtre) sont notées par des signes - ou + ;

30	-	signifie que l'échantillon est resté pratiquement incolore ;			
	+	indique une faible coloration ;			
	++	indique une coloration nette			
	+++	"	"	"	forte
35	++++	"	"	"	très forte

11

T A B L E A U

exemple N°	Adjuvants et leur %	Dose d'irradiation en Mrads			
		0,46	0,9	2,76	
		C o l o r a t i o n			
5	1	Aucun	++	+++	++++
	2	Stéarate de mercapto- 2 éthyle 3%	+	++	+++
10	3	" 3% +Hydroquinone 0,5%	-	-	++
	4	Adipate de di(mercapto- 2 éthyle) 3%	-	-	++
	5	" + Hydroquinone 0,5%	-	-	+
15	6	Hydroquinone 0,5%	++	+++	++++
	7	" 1,0%	+	++	+++

La comparaison des exemples 2 et 3 avec 1 montre que, si le stéarate de mercapto-éthyle apporte une légère amélioration de la tenue aux rayons gamma (ex.2), l'amélioration est remarquable après l'addition de l'hydroquinone. L'adipate de di(mercapto-2 éthyle) - exemple 4 - stabilise lui-même la résine aux rayons γ , comme indiqué dans la demande de brevet susmentionnée, N°80 21662 ; mais l'adjonction d'hydroquinone le rend encore bien plus efficace, puisqu'alors le jaunissement de la résine ne commence qu'avec 2,76 Mrad.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour empêcher l'altération d'un polymère dont la molécule renferme un halogène, sous l'effet d'un rayonnement ionisant, qui consiste à incorporer à ce polymère un stabilisant à la chaleur, à base de composé
5 métallique, et un mercaptan, caractérisé en ce qu'on incorpore également de l'hydroquinone.

2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel la proportion de stabilisant à base de composé métallique est de 0,01 à 5%, et de préférence de 0,5 à 2,5% en
10 poids du polymère, et celle de mercaptan de 0,1 à 6%, de préférence 0,5 à 5%, caractérisé en ce que la teneur en hydroquinone est de 0,1 à 3%, ou mieux de 0,2 à 1%, du poids du polymère.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, dans le-
15 quel le stabilisant à base de composé métallique, employé, est un composé organo-stannique ou organo-antimoneux, connu en soi.

4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, dans lequel le mercaptan, accompagnant le stabilisant à
20 la chaleur, est un mercapto-ester dont l'utilisation avec les polymères est connue en soi.

5. Procédé suivant une des revendications 1 à 4, dans lequel le mercaptan choisi est un mercapto-ester dont le groupe -SH est porté par le reste d'acide ou par celui
25 d'alcool, caractérisé en ce qu'il renferme 1 groupe SH pour 3 à 10 atomes de carbone.

6. Procédé suivant une des revendications 1 à 4, dans lequel le mercaptan choisi est un mercapto-ester, caractérisé en ce que l'ester mercaptan incorporé est un di-
30 thiol, dont les deux groupes -SH se trouvent aux bouts opposés de la chaîne formant sa molécule.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'ester mercaptan incorporé présente la structure $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{-Z-(CH}_2)_m\text{-Z-(CH}_2)_n\text{SH}$ où Z désigne le groupe carboxy- $\text{C}(=\text{O})\text{-O-}$ dont l'atome de C est lié à un carbone des chaînes $-(\text{CH}_2)_n$ ou de la chaîne $-(\text{CH}_2)_m$; n est un nombre entier de 1 à 9 et m de 1 à 18, la somme $2n+m$ étant d'au moins 4.

8. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'ester mercaptan est un diester de 2 moles d'un mercaptoacide carboxylique avec 1 mole de polyol, en particulier un glycol ou le glycérol pouvant porter des substituants.

9. Application du procédé suivant une des revendications 1 à 8, à la stabilisation vis-à-vis des rayonnements ionisants, d'un polymère halogénovinyle, en particulier du chlorure de polyvinyle.

10. Composition de polymère dont la molécule contient un halogène, en particulier polymère halogéno-vinyle, renfermant un stabilisant à la chaleur, à base de composé métallique, et un mercaptan, caractérisée en ce qu'elle contient également de l'hydroquinone.