



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 08 K 5/37
C 08 L 27/00
C 08 L 101/04

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 **642 672**

⑳ Numéro de la demande: 7714/79

⑦③ Titulaire(s):
Société Nationale Elf Aquitaine (Production),
Courbevoie (FR)

㉒ Date de dépôt: 24.08.1979

③⑩ Priorité(s): 29.08.1978 FR 78 24863
11.05.1979 FR 79 12005

⑦② Inventeur(s):
Jean-Yves Chenard, Pau (FR)
Jean-Claude Mendelsohn, Sauveterre-de-Bearn
(FR)

㉔ Brevet délivré le: 30.04.1984

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.04.1984

⑦④ Mandataire:
Patentanwaltsbüro Eder & Cie., Basel

⑤④ **Procédé de stabilisation de résines renfermant des atomes d'halogène.**

⑤⑦ On décrit un procédé de stabilisation à la chaleur, aux chocs et à la lumière de résines renfermant des atomes d'halogène.

En plus d'un composé métallique, on incorpore à la résine un ester d'acide organique, dans lequel la fonction mercaptan est liée à un atome de carbone du reste alcool de cet ester.

Une application importante est la stabilisation du chlorure de polyvinyle ou d'un chlorure de polyvinyle modifié.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de stabilisation à la chaleur, aux chocs et à la lumière de résines renfermant des atomes d'halogène, par adjonction d'un ou de plusieurs composés métalliques, qui consiste à incorporer en outre à la résine un adjuvant organique à fonction mercaptan, caractérisé en ce que cet adjuvant consiste en au moins un ester d'acide organique, dans lequel la fonction mercaptan est liée à un atome de carbone du reste d'alcool de cet ester.

2. Procédé suivant la revendication 1, qui consiste à incorporer l'adjuvant d'ester, renfermant une fonction mercaptan dans le reste d'alcool, à la résine stabilisée avec un ou plusieurs composés métalliques, caractérisé en ce que la proportion de cet adjuvant est de 0,1 à 5% en poids de la résine.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'adjuvant, qui peut être formé par plusieurs esters, est ajouté à la résine simultanément avec le ou les composés métalliques ou séparément.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'adjuvant et le ou les composés métalliques sont ajoutés séparément.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le composé métallique est un dérivé de l'étain, de l'antimoine, du zinc, du magnésium ou d'un autre métal alcalino-terreux, ou bien un métal alcalin.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la résine est additionnée d'un époxyde, d'un phosphite ou/et d'un antioxydant.

7. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la portion de cet adjuvant est de 0,5 à 2% en poids de la résine.

8. Adjuvant de stabilisation, pour la réalisation du procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient au moins un ester du type $\text{RCOO}-\text{R}'\text{SH}$ où R est un alkyle ou alkényle renfermant au moins 2 atomes de carbone ou bien un aryle ou aralkyle, ce R pouvant porter un second groupe carboxylique ou un second groupement $-\text{COOR}'\text{SH}$, tandis que R' est un alkylène en C_1 à C_{18} pouvant porter un ou plusieurs $-\text{OH}$.

9. Adjuvant suivant la revendication 8, où R est un alkényle renfermant au moins 2 atomes de carbone, caractérisé en ce que cet alkényle renferme 8 à 18 atomes de carbone.

10. Adjuvant suivant l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que $\text{RCOO}-$ est un reste d'acide gras, en particulier caprylique, pélargonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique ou stéarique.

11. Adjuvant suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le groupement $\text{RCOO}-$ appartient à un diacide aliphatique, en particulier succinique, adipique ou dioléique, ou à un diacide aromatique, notamment phtalique.

12. Adjuvant suivant l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le groupe $-\text{R}'\text{SH}$ dérive d'un mercaptoalkanol en C_2 à C_6 , en particulier de: mercapto-1 éthanol-2, mercapto-1 propanol-3, mercapto-1 hydroxy-2 propanol-3 ou mercapto-1 butanol-4.

13. Adjuvant suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend du stéarate de calcium et du stéarate de mercaptoéthyle.

14. Adjuvant suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organique de l'étain et du stéarate de mercaptoéthyle.

15. Adjuvant suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend du trimercaptide d'antimoine et du stéarate de mercaptoéthyle.

16. Masse plastique de chlorure de polyvinyle ou d'un chlorure de polyvinyle modifié, stabilisée par le procédé suivant la revendication 1.

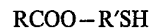
dérivés métalliques, notamment de ceux de l'étain, de l'antimoine, du zinc, du magnésium ou d'autres métaux alcalino-terreux ou alcalins. L'invention se rapporte notamment à des adjuvants qui, conjointement avec des composés métalliques, rendent les résines plus résistantes à la chaleur et aux chocs, ainsi que plus stables à la lumière; elle comprend également un procédé de préparation de ces adjuvants.

Etant donné l'importance considérable des résines vinyliques, surtout celles du chlorure de polyvinyle, la stabilisation de ces résines a fait l'objet de nombreux travaux. Il était en effet nécessaire d'empêcher les effets nuisibles que le chauffage exerce sur les polymères halogénovinyliques, pour pouvoir effectuer, avec sécurité, les diverses opérations de formage à chaud de ces matières plastiques. La stabilisation par adjonction de différents composés stanniques est bien connue et a donné lieu à une abondante littérature. Les composés qui ont donné beaucoup de satisfaction sont des dérivés organiques contenant à la fois de l'étain et du soufre; cependant, comme ils ne permettent pas de faire varier le rapport Sn/S suivant les besoins, on a tendance à les remplacer par des mélanges de composés stanniques avec des adjuvants organiques, le plus souvent souffrés. Ainsi a-t-on proposé de nombreux systèmes constitués par un mélange d'un ou de plusieurs composés de l'étain avec des mercapto ou thio composés. Par exemple, selon le brevet allemand N° 1217609, le stabilisant est composé d'un mélange de mono- ou diorganoétain avec un mercaptoester; le brevet US N° 3063963 utilise un mercaptoacide ou un mercaptoalcool avec un composé diorganostannique; ces composés sont remplacés par un thioéther, conformément au brevet US N° 3297629. D'autres brevets décrivent l'adjonction de substances telles que thioanhydrides, mercaptols, mercaptols, mercaptans aliphatiques ou disulfures organiques. D'une façon générale, lorsque l'adjuvant renferme une fonction mercaptan, d'après l'art antérieur, l'atome de soufre se trouve toujours dans le reste d'acide, c'est-à-dire dans la chaîne liée à l'atome de carbone du groupe carboxylique.

Or, les différents systèmes proposés jusqu'à présent présentent des inconvénients soit du fait de leur efficacité insuffisante, comme c'est le cas des sulfures ou disulfures, ou de l'odeur trop marquée, comme cela a lieu avec les esters de l'acide thioglycolique, avec des mercaptoalcools et autres, soit à cause de la cherté des produits utilisés, en particulier dans le cas des anhydrides de thioacides.

La présente invention résulte de la constatation inattendue que les inconvénients sus-indiqués peuvent être supprimés, et que l'on peut obtenir une excellente stabilisation des résines renfermant un halogène, notamment halogénovinyliques, par l'application de certains adjuvants, différents de ceux dont l'emploi a été suggéré jusqu'à présent. Les titulaires ont trouvé qu'il est possible d'avoir, avec un prix de revient suffisamment bas, des esters souffrés, très efficaces en application conjointe avec des composés métalliques, et ne dégageant aucune odeur; de plus, ces nouveaux adjuvants ont un effet plus favorable sur la viscosité de la résine aux températures de travail, que d'autres systèmes stabilisants connus. Ils permettent également une bonne lubrification du produit au cours du travail, en facilitant le glissement de la résine. Les résines renfermant un halogène auxquelles s'applique l'invention peuvent être des homopolymères, par exemple chlorure de polyvinyle, chlorure de polyvinylidène, polychlorotrifluoroéthylène, polytétrafluoroéthylène, polychloroéther, polydichlorostyrène, etc., des copolymères tels qu'acétochlorure de polyvinyle ou autre, ou bien des combinaisons ou mélanges divers, par exemple des chlorures de polyvinyle modifiés par de l'éthylène ou/et du propylène, par de l'acrylonitrile/butadiène/styrène, de l'éthylène/acétate de vinyle et similaires.

Les nouveaux adjuvants suivant l'invention sont des esters organiques d'alkyle renfermant un groupe mercapto dans le reste d'alcool de l'ester. Ces composés peuvent être représentés par la formule générale:



où R est alkyle ou alkényle, linéaire ou ramifié, aryle ou aralkyle, renfermant au moins deux atomes de carbone, de préférence 6 à 38, et mieux 8 à 18, ce radical pouvant d'ailleurs porter un

L'invention concerne un procédé de stabilisation de résines halogénovinyliques vis-à-vis de la chaleur; elle vise, plus particulièrement, un perfectionnement de la stabilisation par adjonction de

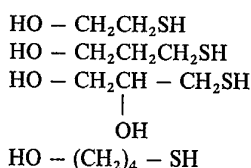
second groupe carboxylique combiné ou non avec un second groupement $-R'SH$; R' désigne un alkylène en C_2 à C_{18} , plus particulièrement en C_2 à C_6 , cet alkylène pouvant avantageusement porter un ou plusieurs $-OH$.

Ainsi, contrairement aux différents mercaptoesters de l'art antérieur, dans lesquels la fonction $-SH$ se trouve dans le reste d'acide, c'est-à-dire dans la chaîne qui correspondrait au R de la formule ci-dessus, les produits suivant l'invention sont caractérisés en ce qu'ils portent leur groupe mercapto dans le reste de l'alcool, c'est-à-dire sur la chaîne R' . Il est surprenant que, grâce à cette différence de position du $-SH$, l'activité de l'ester vis-à-vis des stabilisants stanniques soit profondément modifiée, au point de supprimer les inconvénients notés plus haut et procurer une efficacité remarquable. A cela s'ajoutent les avantages de la facilité de préparation et de purification de ces corps, ainsi que de l'absence d'odeur.

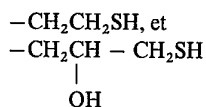
Bien que le radical R , dans les esters suivant l'invention, puisse pratiquement appartenir à tout mono- ou diacide aliphatique, les esters préférés dérivent des acides gras, notamment caprylique, pé-largonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique, isostéarique, ou d'un mélange de tels acides; ainsi, d'excellents stabilisants sont obtenus par adjonction d'un mélange des esters palmitique et stéarique d'un alkylènercaptan à un stabilisant stannique de type connu. Conviennent également des esters d'acides aryliques, par exemple benzoïque, benzylique, phényl-acétique, phénylpropionique, etc.

Comme mentionné plus haut, l'ester suivant l'invention peut être un mono- ou diester d'un diacide carboxylique; conviennent par exemple les esters des acides succinique, adipique, dioléique, phtalique, etc.

Le reste d'alcool qui, selon l'invention, est un reste de mercaptoalcool peut dériver de différents mono- ou polyalcools porteurs d'un groupe thiol, par exemple



ces exemples n'étant nullement limitatifs. Pratiquement, pour des raisons économiques, conviennent particulièrement bien les esters de mercaptoéthyle et ceux de thioglycérile, c'est-à-dire esters dont le groupe $-R'SH$ est respectivement



Plus la masse moléculaire de l'ester est élevée et plus la tension de vapeur de ce composé est faible, ce qui diminue tout risque d'odeur.

L'adjonction des esters suivant l'invention aux composés stanniques permet de réduire très sensiblement la quantité nécessaire de ces derniers, ce qui constitue une économie appréciable; cette économie peut aller de 20 jusqu'à 95% de la quantité d'étain à mettre en œuvre par rapport à la stabilisation avec des composés de l'étain seuls.

L'invention donne également d'excellents résultats dans la stabilisation des résines halogénovinylées, avec des systèmes stabilisants du polychlorure de vinyle, autres que les stabilisants à base d'étain; conviennent particulièrement bien les systèmes tels que les dérivés des métaux alcalins (sodium, potassium), des métaux alcalino-terreux (calcium, baryum) et d'autres métaux, tels que magnésium, zinc, antimoine, ou leurs mélanges entre eux, ou avec divers additifs; ces additifs peuvent être particulièrement des époxydes, par exemple huile de soja époxydée, des phosphites, notamment triphénylphosphites, et des antioxydants comme *terbutylcatéchol* ou autres. Lorsqu'on utilise les métaux alcalins et alcalino-terreux et/ou le zinc, les dérivés métalliques qui conviennent particulièrement bien

sont les carboxylates. On peut citer de façon non limitative les: laurate, stéarate, benzoate, caproate, caprylate, 2-éthylhexanoate, naphtéate, néoalcanoate, oléate. Cependant, un certain nombre de dérivés tels que les carbonate, oxyde, sulfate peuvent également être avantageusement utilisés.

Lorsque l'antimoine est choisi comme métal, des résultats particulièrement avantageux sont obtenus, lorsque les adjuvants $R - COOR'SH$ sont employés conjointement avec les trimercaptides d'antimoine, ces trimercaptides pouvant être dérivés des mercaptans aliphatiques, des esters de mercaptoacides, ou des esters de mercaptoalkyles.

Les dérivés métalliques et/ou les additifs peuvent être incorporés à la résine en des proportions pouvant varier entre 0,01 et 5% du poids de la résine mise en œuvre. Les esters $R - COOR'SH$ peuvent être utilisés dans des proportions variant entre 0,1 et 5% du poids de la résine, et surtout entre 0,5 et 2%.

L'application des mélanges stabilisants selon l'invention permet, à proportions de stabilisant identiques, d'économiser de 20 à 95% de la quantité de dérivés métalliques nécessaires, par rapport aux mêmes dérivés métalliques employés sans les adjuvants $R - COOR'SH$.

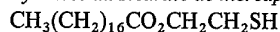
Les nouveaux adjuvants permettent de réduire la coloration des résines pendant le chauffage; ils permettent également de contrecarrer l'augmentation de la viscosité que provoque l'adjonction de stabilisants à l'étain; ces deux effets peuvent être obtenus simultanément. C'est un avantage important, d'autant plus que les stabilisants connus à l'étain ne sont pas capables en général de produire ces deux effets ensemble; certains d'entre eux sont surtout efficaces pour réduire la coloration et d'autres pour régler la viscosité. Il est remarquable que ces résultats puissent être obtenus aussi bien avec des dérivés mono- ou diorganiques de l'étain, avec des sels d'étain ne contenant pas de soufre qu'avec ceux qui renferment ce dernier, ou avec leurs mélanges.

Les nouveaux adjuvants peuvent être incorporés à la résine après la polymérisation, mais avant le séchage du polymère, ou bien au moment de la mise en œuvre de celui-ci.

Les nouveaux adjuvants peuvent être préparés par l'action directe d'un acide aliphatique sur un mercaptoalcanol, en présence d'un acide, au sein d'un hydrocarbure servant de solvant.

Exemple 1:

Synthèse du stéarate de mercaptoéthyle

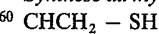


Dans un ballon de 1 l muni d'un dispositif d'agitation, d'un séparateur Dean-Stark et d'un réfrigérant, on introduit 284 g, c'est-à-dire 1 mol, d'acide stéarique, 86 g, soit 1,1 mol, de mercapto-2-éthanol, 0,8 g d'acide *p*-toluènesulfonique et 200 ml de benzène. Le tout est chauffé sous azote jusqu'à établissement d'un bon reflux, sans dépasser 100°C dans le liquide. On continue à chauffer sous reflux, pendant environ 6 h, pour effectuer l'estérification de l'acide stéarique. 200 ml de benzène sont alors ajoutés au milieu réactionnel; après refroidissement, celui-ci est lavé deux fois avec 100 ml d'eau, chaque fois.

Le benzène est évaporé sous pression réduite, ce qui laisse 330 g d'ester brut de stéarate de mercaptoéthyle; ce dernier titre 9,2% SH contre 9,6% théoriques.

Exemple 2:

Synthèse du myristate de thio-3-glycérile



Le mode opératoire de l'exemple 1 est appliqué à 228 g, soit 1 mol, d'acide myristique auquel on ajoute 216 g, c'est-à-dire 2 mol, de thioglycéril, 2 g d'acide *p*-toluènesulfonique et 500 ml de benzène.

L'estérification est arrêtée dès que 1 mol d'eau a été récupérée. Le milieu réactionnel est alors lavé trois fois avec 500 ml d'eau.

Après l'évaporation du benzène sous pression, on recueille 322 g d'un ester de myristate de thio-3 glycéryle brut, titrant 8,4% SH contre 10,4% théoriques.

Exemples 3 à 6:

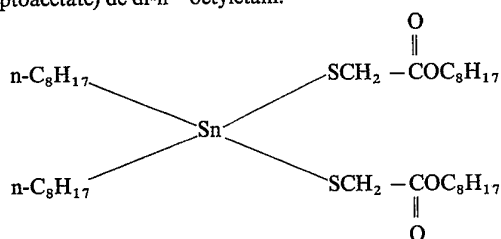
Dans ces exemples, des échantillons de chlorure de polyvinyle, stabilisé avec l'adjuvant suivant l'invention, sont soumis à des essais de coloration au chauffage. Pour cela, on malaxe à 180°C, sur un mélangeur à rouleaux, une composition comprenant:

100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, connu sous la dénomination commerciale Lacqvyll S/071/S de coefficient de viscosité $K = 56$

0,5 partie de cire E qui constitue le lubrifiant externe

x partie de stabilisant dont les nature et quantités sont indiquées dans chacun des exemples.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux que l'on obtient avec le stabilisant classique, connu pour être efficace, le bis(isooctylmercaptoacétate) de di-n-octylétain.



La coloration de la résine est observée dans chaque cas et l'on note en minutes le temps au bout duquel s'est produit le commencement de la coloration et celui qui correspond au brunissement de l'échantillon.

Dans chacun des exemples de ce groupe, on donne un tableau des résultats, dans lequel sont indiquées les proportions en pour-cent en poids de stabilisant et d'adjuvant par rapport au chlorure de polyvinyle; deux autres colonnes indiquent les temps de coloration susmentionnés.

Exemple 3:

Les essais sont effectués, d'une part, avec le stabilisant classique, dont la formule est donnée ci-dessus, en différentes proportions et, d'autre part, avec ce même stabilisant additionné de stéarate de mercaptoéthyle décrit dans l'exemple 1.

Les résultats suivants sont constatés.

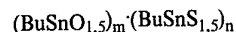
	(%)	Coloration	
		Commencement	Brunissement
Stabilisant stannique seul	0,07	2'	5'
	0,25	4'	9'
	0,35	7'	12'
	0,70	11'	25'
Même stabilisant	0,07	4'	9'

On voit que l'adjonction de 1% de stéarate au chlorure de polyvinyle permet de réduire la coloration à 180°C en présence de 0,07% seulement de stabilisant classique aussi bien que si on avait employé 0,25% de ce dernier seul. Il en résulte par conséquent une économie de 72% de stabilisant stannique cher, alors que le stéarate de mercaptoéthyle est un corps très peu coûteux. Cette économie est encore plus grande par rapport aux cas industriels, où l'on utilise 1% ou même plus de stabilisant stannique.

4

Exemple 4:

Le stabilisant classique essayé ici est un polymère de condensation des acides butylstannoïque et butylthiostannoïque, pouvant être représenté par la formule



	(%)	Coloration	
		Commencement	Brunissement
Stabilisant à l'étain seul	0,1	8'	12'
Stabilisant à l'étain seul	0,02	4'	6'
Même stabilisant	0,1	16'	25'
+ stéarate de mercaptoéthanol	1,00		
Même stabilisant	0,02	7'	12'
+ même stéarate	1,00		
Stéarate seul	1,2	immédiat	3'

Ces résultats montrent l'effet très marqué du stéarate de mercaptoéthyle dans le sens du retardement de la coloration. Ainsi, avec 1% de stéarate, il suffit d'utiliser 0,02% de stabilisant stannique pour avoir une tenue aussi bonne qu'avec 0,1% de ce dernier; il y a donc un gain de 80% d'étain par l'utilisation du stéarate suivant l'invention.

La dernière ligne horizontale du tableau montre que l'effet de l'ester ajouté doit être dû à un phénomène de synergie inattendu, puisque le stéarate de mercaptoéthyle seul n'exerce aucune action retardatrice sur la coloration du chlorure de polyvinyle, à chaud.

Exemple 5:

Le stabilisant classique essayé est l'acide butylstannoïque BuSnO_2H et le stéarate ajouté est le même que dans les exemples précédents.

	(%)	Coloration	
		Commencement	Brunissement
BuSnO_2H	0,05	immédiat	10'
BuSnO_2H	0,05	12'	25'
+ stéarate	1,00		

Or, avec de l'acide butylstannoïque seul, il n'est pas possible d'obtenir une stabilisation aussi bonne que celle que procure l'adjonction du stéarate. A noter que ce dernier résultat équivaut à celui que donnerait le stabilisant d'isooctylmercaptoacétate de formule donnée plus haut, à la dose de 0,7%; on réalise donc un gain de poids d'étain de plus de 75% par l'adjonction de stéarate.

Exemple 6:

Le même stabilisant stannique qu'à l'exemple 5 est essayé conjointement avec du myristate de thio-3-glycéryle à raison de 0,05% du premier et 1% du second. La coloration commence après 5' et le brunissement au bout de 12'; il y a donc une amélioration très marquée du fait de l'adjonction de myristate, puisque l'acide butylstannoïque seul donnait lieu à un commencement immédiat de coloration et à un brunissement après 10', comme on le voit dans l'exemple 5.

Au point de vue brunissement, le résultat avec le myristate est équivalent à celui du stabilisant stannique seul, de l'exemple 3, au taux de 0,35%.

Exemples 7 à 9:

Ces exemples rendent compte des effets favorables des adjuvants, suivant l'invention, sur la viscosité du chlorure de polyvinyle. Les déterminations relatives sont effectuées au moyen de l'appareil Brabender connu, qui est un rhéomètre à couple de rotation. Cet appareil enregistre l'évolution du couple de malaxage de la résine à une température donnée, en fonction du temps (il est décrit, par exemple, dans «Plastiques Modernes et Elastomères», mars 1975).

Les mesures portent sur la résine de chlorure de polyvinyle connue sous la dénomination commerciale S 111 de constante de viscosité $K = 67$. La résine est additionnée de certains agents dans les proportions suivantes:

Chlorure de polyvinyle	100 parties en poids
CaCO ₃	3 parties en poids
TiO ₂	1 partie en poids
Cire E	0,8 partie en poids
Système stabilisant	en les proportions indiquées dans les exemples

On opère à 200°C avec une vitesse de rotation du rotor du malaxeur de 60 tr/min.

Les courbes représentant le couple en mètres par kilo en fonction du temps en minutes, à partir de la troisième minute, sont données sur les dessins annexés.

La fig. 1 est un diagramme Brabender d'un mélange de stabilisants stanniques connus.

La fig. 2 est un diagramme similaire, obtenu avec les stabilisants de la fig. 1 additionnés d'un adjuvant suivant l'invention.

La fig. 3 est un diagramme Brabender obtenu avec un autre stabilisant classique seul et additionné d'un adjuvant suivant l'invention.

La fig. 4 se rapporte à un troisième stabilisant de type connu.

La fig. 5 illustre les résultats de l'exemple 22.

Exemple 7:

Le stabilisant de type connu est un mélange d'anhydride de l'acide butylthiostannique avec du bis(isodécylmercaptoacétate) de di-n-butylétain.

Sur le diagramme de la fig. 1, on a tracé la courbe 1 Brabender du chlorure de polyvinyle avec 1,8% du mélange stabilisant sus-indiqué, tandis que la courbe 2 correspond à 0,9% du même stabilisant.

Sur la fig. 2, les trois courbes correspondent à du chlorure de polyvinyle renfermant les pourcentages suivants de ce même stabilisant classique avec, en plus, du stéarate de mercaptoéthyle.

	Stabilisant	Stéarate
Courbe 3	0,9	1
Courbe 4	0,9	2
Courbe 5	0,45	2

On peut voir que les courbes de mélange contenant du stéarate, c'est-à-dire les courbes 3 à 5, présentent un palier systématiquement plus bas — de 15% environ — que les courbes 1 et 2 correspondant au stabilisant classique seul. Cela signifie que la puissance nécessaire au travail de la résine est plus faible, lorsque celle-ci contient un ester suivant l'invention; l'avantage en est évident, la cadence de production peut être augmentée.

Un autre résultat est que, à teneur en étain égale, les systèmes contenant du stéarate (courbes 3 et 4) sont bien meilleurs en ce qui concerne la forme et la longueur du plateau des courbes enregistrées. Ainsi, la courbe 4 présente un palier aussi long que la courbe 1, ce qui veut dire que le système contenant 0,9% de stabilisant stannique et 2% de stéarate (courbe 4) est aussi bon que celui qui contient

1,8% du même stabilisant stannique seul (courbe 1); il y a donc, du fait de l'adjonction de stéarate, une économie de 50% sur la quantité d'étain utilisée.

De même, la courbe 5 est bien meilleure que la courbe 2, ce qui veut dire que 0,45% de stabilisant stannique avec 2% de stéarate donne des résultats meilleurs que 0,9% de stabilisant stannique seul.

On peut constater, d'autre part, que les courbes 3 et 5 sont équivalentes, ce qui veut dire que 0,9% de stabilisant avec 1% de stéarate (courbe 3) peuvent être remplacés par 0,45% de stabilisant stannique plus 2% de stéarate (courbe 5); donc, au prix d'une augmentation de la teneur en stéarate, on peut encore économiser de l'étain. D'ailleurs, ces courbes 3 et 5 ne sont pas très différentes de la courbe 1 à 1,8% de stabilisant stannique, qui sert de comparaison dans la présente étude.

Il est en outre à noter que les temps de gélification des mélanges selon l'invention sont semblables à ceux des compositions contenant seulement du stabilisant stannique connu, ou plus courts.

Exemple 8:

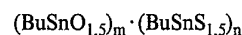
Le stabilisant de type connu, servant de terme de comparaison dans les essais illustrés par la fig. 3, est le bis(isooctylmercaptoacétate) de di-n-butylétain.

La courbe 6 correspond à du chlorure de polyvinyle renfermant 2,2% de ce dérivé du butylétain, tandis que la courbe 7 est relative à un essai similaire, mais avec 1,1% seulement de ce stabilisant et 1% de stéarate de mercaptoéthyle.

On constate que les deux courbes sont pratiquement équivalentes, ce qui signifie qu'un gain de 50% sur la quantité de l'étain utilisé peut être réalisé grâce à l'adjonction de 1% de stéarate. On remarquera d'ailleurs que la courbe 7 suivant l'invention est plus régulière, ce qui signifie pratiquement que le mélange se fait mieux.

Exemple 9:

Ici, les mesures portent sur le chlorure de polyvinyle décrit plus haut, additionné de stabilisant connu, constitué par un polymère de condensation des acides butylstanniques et butylthiostanniques.



Sur la fig. 4, la courbe 8 de Brabender correspond au chlorure de polyvinyle renfermant 0,37% de stabilisant ci-dessus, seul. La courbe 9 est celle de la même résine à laquelle, en plus des 0,37% de ce stabilisant stannique connu, on a ajouté 1% de stéarate de mercaptoéthyle; la courbe 10 correspond à 0,19% de stabilisant stannique et 2% de stéarate. On voit que c'est cette dernière qui est la meilleure de toutes, ce qui veut dire que, avec environ la moitié de stabilisant stannique, on peut obtenir des résultats bien meilleurs si l'on ajoute suffisamment de stéarate.

Exemple 10:

Des mesures, analogues à celles de l'exemple 7, ont été effectuées avec du palmitate de mercaptoéthyle comme adjuvant du stabilisant stannique, à la place du stéarate correspondant.

Les courbes Brabender présentaient alors la même forme que les courbes 3 à 5 de la fig. 2 et étaient quantitativement très voisines de ces dernières. Ainsi, avec 1% de palmitate de mercaptoéthyle et 0,9% de stabilisant stannique, on trouve un couple de 1,4 m'kg à 20 min.

Exemple 11:

Le palmitate de l'exemple 10 étant remplacé par du myristate de mercaptoéthyle, les diagrammes Brabender ont encore la même forme; à 20 min, on trouve un couple de 1,35 m'kg.

Exemples 12 à 14:

Dans ces exemples, des échantillons de chlorure de polyvinyle renfermant différents stabilisants sont soumis à des essais de coloration au chauffage. Pour cela, on malaxe pendant 5 min à 180°C, sur une calandreuse, une composition comprenant:

— 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, connu sous la dénomination commerciale Lacqvyyl S/071/S de coefficient de viscosité $K=56$,

— x parties de stabilisant,

— 0,5 partie de cire E (ester de l'acide montanique), qui constitue le lubrifiant externe.

La feuille de PVC ainsi obtenue est découpée en plaquettes de 2×1 cm. Ces plaquettes sont chauffées à 204°C dans une étuve à thermostat et elles sont prélevées toutes les 5 min.

La couleur des échantillons prélevés varie selon le stabilisant utilisé et le temps.

Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

Exemple 12			
Stabilisant \times :	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ partie de stéarate de calcium} \\ 0,4 \text{ partie de stéarate de zinc} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C (en min)	0	5	10
Couleur:	rose	jaune	noir

Exemple 13			
Stabilisant \times :	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ partie de stéarate de calcium} \\ 0,4 \text{ partie de stéarate de zinc} \\ 1 \text{ partie stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C (en min)	0	5	10
Couleur:	blanc	jaune très clair	noir

Exemple 14			
Stabilisant \times :	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ partie de stéarate de calcium} \\ 0,4 \text{ partie de stéarate de zinc} \\ 2 \text{ parties stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$		
Temps de chauffage à 204°C (en min)	0	5	10
Couleur:	blanc	blanc	noir

Ces tableaux mettent en évidence que l'addition du stéarate de mercaptoéthyle améliore la coloration initiale du chlorure de polyvinyle, après 5 min de chauffage. Par contre, la décomposition brutale du chlorure de polyvinyle après 10 min de chauffage, décomposition liée à la présence de zinc, n'est pas améliorée.

Exemples 15 et 16:

On opère comme dans les exemples précédents, mais en ajoutant dans le mélange de l'huile de soja époxydée.

Exemple 15					
Stabilisant \times :	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ partie de stéarate de calcium} \\ 0,4 \text{ partie de stéarate de zinc} \\ 4 \text{ parties huile de soja époxydée} \end{array} \right.$				
Temps de chauffage à 204°C (en min)	0	5	10	15	20
Couleur:	rose	jaune	brun jaune	brun	noir

Exemple 16					
Stabilisant \times :	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \text{ partie de stéarate de calcium} \\ 0,4 \text{ partie de stéarate de zinc} \\ 4 \text{ parties huile de soja époxydée} \\ 1 \text{ partie stéarate de mercaptoéthyle} \end{array} \right.$				
Temps de chauffage à 204°C (en min)	0	5	10	15	20
Couleur:	blanc	jaune très clair	jaune clair	jaune	noir

L'introduction de stéarate de méthyle améliore nettement la stabilité à la coloration.

Exemples 17 à 21:

On opère comme dans les exemples précédents, mais avec des dérivés de l'antimoine à la place de ceux du calcium ou du zinc.

Le stabilisant est soit du $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{CO}_2 - \text{isooctyle})_3$ dénommé sous forme abrégée $\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ utilisé seul, soit un mélange de ce sel d'antimoine avec des proportions variables de stéarate de mercaptoéthyle.

La coloration de la résine est observée dans chaque cas, et l'on note en minutes le temps au bout duquel s'est produit le commencement de la coloration et celui qui correspond au brunissement de l'échantillon.

Dans chacun des exemples on donne un tableau des résultats, dans lequel sont indiquées les proportions en pour-cent en poids des produits qui composent le stabilisant, par rapport au chlorure de polyvinyle.

Stabilisant	x partie	jaune clair (min)	jaune foncé (min)
$\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ ex. 17	0,07	2	12
$\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ ex. 18	0,17	4	18
$\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ ex. 19	0,35	8	27
$\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ ex. 20	0,07	6	38
+ stéarate de M.E.	2	—	—
$\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ ex. 21	0,17	—	—
+ stéarate de M.E.	1	8	35

Ce tableau permet de constater que le degré de stabilisation, obtenu avec 0,07 partie de $\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ et 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle, est pratiquement équivalent à celui que l'on obtient avec 0,35 partie de $\text{Sb}(\text{IOTG})_3$ seul. Il a donc été possible, pour un même résultat, d'utiliser 5 fois moins d'antimoine.

Exemple 22:

Cet exemple rend compte des effets favorables des compositions stabilisantes selon l'invention sur la viscosité du chlorure de polyvinyle. Les déterminations relatives sont effectuées au moyen de l'appareil Brabender connu, à l'aide duquel on mesure l'évolution dans le temps de la viscosité d'une résine de chlorure de polyvinyle.

Les mesures portent sur la résine de chlorure de polyvinyle connue sous la dénomination commerciale S111 de constante de viscosité $K=67$. La résine est additionnée de certains agents stabilisants dans les proportions suivantes:

Chlorure de polyvinyle	100 parties en poids
TiO_2	1 partie en poids
CaCO_3	3 parties en poids
Cire E	0,8 partie en poids
Stéarate de mercaptoéthyle	x partie en poids

Les essais sont réalisés à 200°C avec une charge de chlorure de polyvinyle de 50 g; la vitesse de rotation de l'appareil Brabender est

fixée à 60 tr/min. Les courbes de la fig. 5 représentent le couple en mètres par kilo en fonction du temps en minutes.

La courbe 1 correspond au mélange sans stéarate de mercaptoéthyle, la courbe 2 à un mélange contenant 1 partie de ce stéarate et la courbe 3 à un mélange renfermant 2 parties de stéarate de mercaptoéthyle.

On peut remarquer que la durée du plateau viscosimétrique est considérablement augmentée par adjonction de stéarate de mercaptoéthyle, ce qui constitue un très grand avantage pour la transformation du PVC. Il n'est pas possible d'obtenir une telle amélioration par la seule augmentation de CaCO_3 .

Exemple 23:

Cet exemple, conduit à l'échelle industrielle, illustre l'intérêt des mélanges stabilisants selon l'invention pour la fabrication de bouteilles en chlorure de polyvinyle (PVC) par extrusion-soufflage. La machine utilisée est de marque Hesta. Le dérivé organostannique employé est l'anhydride mixte des acides butylstannoïque et butylthiostannoïque déjà cité plus haut dans l'exemple 15.

On a opéré sur les formulations suivantes, dans lesquelles les quantités sont des parties en poids:

Formulation N°	1	2	3	4	5	6
PVC S 071 S	100	100	100	100	100	100
Paraloïd K 175 (lubrifiant interne de la société Rohm et Haas)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Formulation N°	1	2	3	4	5	6
Cire E	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Stéarate de mercaptoéthyle	—	1	0,5	1	0,5	—
Dérivé stannique	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
Loxiol G-12 (lubrifiant externe)	—	—	—	—	—	1

L'azurant, généralement utilisé dans les formulations de ce type, a été volontairement supprimé, pour juger de la couleur réelle du PVC. On a réalisé trois passages successifs sur la machine avec le même PVC, en concassant et en recyclant les bouteilles. Le classement par ordre d'efficacité stabilisante est le suivant:

15 formules 2 et 3, résultats sensiblement meilleurs que pour formule 4;

cette dernière est meilleure que 6;

la 6 est meilleure que 5, celle-ci étant à peu près équivalente au témoin 1.

20 On constate que, par rapport à la formulation témoin (N° 1), on peut réduire la teneur en Sn au tiers de sa valeur en lui ajoutant 0,5 partie de stéarate de mercaptoéthyle (formulation 5), à degré de stabilisation constant. Les formulations 2, 3 et 4, contenant une proportion d'étain inférieure, respectivement de $\frac{1}{3}$ et de $\frac{2}{3}$ à celle de la

25 formulation 1, donnent des résultats nettement supérieurs.

La formulation 6, où le stéarate de mercaptoéthyle a été remplacé par un lubrifiant, confirme que le rôle du stéarate n'est pas simplement de lubrifier, mais qu'il intervient directement sur la couleur du PVC.

