

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 484 429

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 11597**

- (54) Composition stabilisante pour homopolymères et/ou copolymères de chlorure de vinyle.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 K 5/59, 5/52; C 08 L 27/06.
- (22) Date de dépôt..... 12 juin 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Tchécoslovaquie, 13 juin 1980, n° PV 4178-80.

- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 18-12-1981.

- (71) Déposant : Société dite : CHEMICKÉ ZAVODY JURAJA DIMITROVA NARODNY PODNIK,
résidant en Tchécoslovaquie.

- (72) Invention de : Má Vöröšová, Mária Pappova, Ján Mašek et Tibor Gógh.

- (73) Titulaire : *Idem* (71)

- (74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion et G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

La présente invention concerne une composition stabilisante pour homopolymères et/ou copolymères de chlorure de vinyle.

Plus particulièrement l'invention concerne une composition stabilisante pour améliorer la résistance à la chaleur, à la lumière, à l'oxygène et aux intempéries des homopolymères et/ou des copolymères de chlorure de vinyle, qui utilise l'effet synergique d'une combinaison d'un composé antimonieux organique et d'un phosphite organique.

10 L'emploi de composés antimonieux organiques comme stabilisants thermiques des polymères de chlorure de vinyle est connu et leur application à du chlorure de polyvinyle dur ou plastifié et à leurs mélanges a été décrite. Par exemple le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 680 726 a fait connaître 15 l'emploi d'esters antimonieux d'acides mercaptocarboxyliques et le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 684 956 décrit l'emploi de thiolates antimonieux.

Des systèmes stabilisants à plusieurs composants contenant des composés antimonieux organiques à liaison Sb-S et d'autres ingrédients de composition chimique diverse ont également été décrits, ces ingrédients améliorant les propriétés d'emploi des stabilisants antimonieux. Le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2 454 986 décrit des compositions à base de thiolates antimonieux et de sels de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques ou thiocarboxyliques. Des compositions analogues font également l'objet du brevet belge n° 866 428.

Des compositions stabilisantes additionnées de phosphates alcalins de type Me_3PO_4 sont décrites dans le brevet des 30 Etats-Unis d'Amérique n° 3 919 168.

L'addition de diphenols alkylés améliore l'effet stabilisant des composés antimonieux organiques (brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2 629 202).

Le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2 704 35 487 décrit une composition stabilisante à trois composants contenant de l'antimoine-tris(mercaptopropanoate d'isooctyle), un accepteur d'acide chlorhydrique et des composés organiques ayant des propriétés de chélation.

L'emploi de composé phosphoré lors de la mise en œuvre

des matières plastiques est connu. Depuis longtemps on utilise avec succès des composés phosphorés organiques pour la mise en oeuvre des matières plastiques et des élastomères.

En particulier, les phosphites organiques qui sont des 5 dérivés de l'acide phosphoreux, ont connu un succès important. On utilise principalement les phosphites comme antioxydants mais dans le cas des polymères chlorés, on les emploie également comme stabilisants secondaires pour améliorer la stabilité thermique. L'effet synergique sur la stabilité thermique 10 est dû à la capacité de fixer les produits de dégradation des stabilisants métalliques primaires qui accélèrent par catalyse la décomposition du polymère.

On a décrit des systèmes constitués de phosphites organiques et de stabilisants thermiques à base de sels organiques 15 de métaux alcalino-terreux, et en particulier de baryum, de cadmium, de calcium, de magnésium, de zinc ou de composés organostanniques (brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2 564646 et n° 3 919 165, brevet britannique n° 803 081 et brevets de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 262 590 et n° 1 175 20 874).

Principalement la combinaison de savons métalliques avec un phosphite organique et un plastifiant époxydé est devenue un des systèmes stabilisants classiques du chlorure de polyvinyle (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 997 454 et 25 brevet belge n° 595 409).

On connaît également des compositions à quatre composants dans lesquelles le système précédent est additionné d'un antioxydant (brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 149 164, brevet britannique n° 841 890), éventuellement avec un 30 solvant hydrocarboné (brevet belge n° 621 848).

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 752 319 a fait connaître des mélanges de phosphite de triphényle et de carboxylates plombeux.

Les composés antimonieux organiques à liaison Sb-S sont 35 comparables aux stabilisants organostanniques soufrés en ce qui concerne l'efficacité de la stabilisation thermique. Néanmoins leur inconvénient est une faible résistance à l'oxygène et à l'humidité atmosphérique lors du stockage.

La combinaison d'un stabilisant organostannique et de

phosphites organiques permet d'obtenir principalement l'effet antioxydant des phosphites sans qu'on observe une amélioration de l'effet de stabilisation thermique des stabilisants contenant de l'étain.

5 Les compositions décrites améliorent principalement la résistance thermique et éventuellement la résistance à l'oxydation des polymères de chlorure de vinyle mais elles n'agissent pas autant sur la résistance à la lumière que sur la résistance à l'oxygène et à l'humidité atmosphérique.

10 Selon l'invention ces inconvénients sont fortement supprimés grâce à une composition stabilisante pour homopolymères et/ou copolymères de chlorure de vinyle qui améliore leur résistance à la chaleur, à la lumière, à l'oxygène et aux intempéries et qui est éventuellement combinée avec des ingrédients courants améliorant les propriétés chimiques et physiques des polymères stabilisés. La composition de l'invention est composée de 50 à 95% en poids d'un composé antimonieux organique à liaison Sb-S et de 5 à 50% en poids d'un phosphite organique.

15 20 Les composés antimonieux répondent à la formule générale:



où X représente un reste d'esters d'acides mercaptocarboxyliques SR^2COOR^1 ou un reste de thiol SR^1 où R^1 représente un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle ayant 5 à 7 atomes de carbone, aryle, alkylaryle, alcoxyalkyle ou alkylthioalkyle ayant 3 à 20 atomes de carbone et les dérivés substitués correspondants, R^2 représente un radical alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone, arylène, arylalkylène et les dérivés substitués correspondants.

25 30 Parmi les radicaux alkylènes représentés par R^2 , les plus fréquents sont les radicaux méthylène et éthylène, R^1 peut représenter un radical méthyle, isopropyle, butyle, isoctyle, dodécyle, alcoxy-2 éthyle ou alkyle-2 thioéthyle.

On peut citer comme exemples typiques de composés antimoniaux soufrés, l'antimoine-tris (mercaptoacétate d'isoctyle), l'antimoine-tris (thiolate de dodécyle), l'antimoine-tris (mercapto-3 propionate de butyle), l'antimoine-tris (mercaptoacétate de cyclohexyle), l'antimoine-tris (mercapto-3 propionate de cyclo-

-hexyle), l'antimoine-tris(mercапто-3 propionate d'éthyl-2 hexyle) et les mélanges des composés cités.

Les phosphites organiques répondent à la formule générale :

5

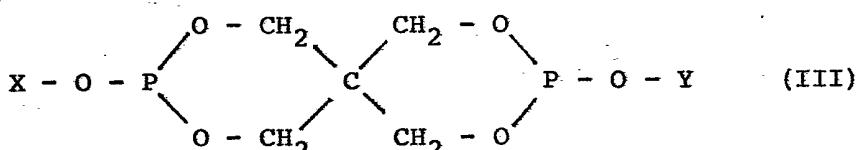


où R^1 , R^2 et R^3 qui sont semblables ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés substitués ou non substitués ayant 10 1 à 40 atomes de carbone tels que des radicaux alkyles, aryles alkylaryles, arylalkyles, alcényles et des radicaux cycliques ou hétérocycliques.

On peut citer comme exemples typiques de ces composés le phosphite de tridodécyde, le phosphite de triphényle, le 15 phosphite de tricrésyle, le phosphite de triphényldodécyde, le phosphite de tris(nonylphényle), le phosphite de tricyclohexyle, le phosphite de tris(tétrahydrofurfuryle), le phosphite d'isoctyle et de diphenyle, le phosphite mixte de tris/(phényl-1 éthyl)phényle, le phosphite de didodécyde et 20 de phényle et un phosphite d'alkyle et de bis(octylphényle).

Un autre type de phosphites organiques est constitué par les diphosphites organiques à base de pentaérythritol qui répondent à la formule générale :

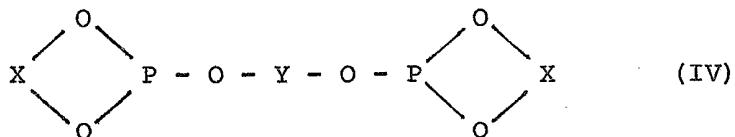
25



dans laquelle X et Y qui sont semblables ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés ayant 1 à 30 atomes de carbone tels que des radicaux alkyles, aryles, alkylaryles, 30 arylalkyles, cycloalkyles ou alcényles.

On peut citer comme exemples de ces composés de di(éthyl-2 hexyloxa)-4,9 tétraoxa-3,5,8,10 diphospho-4,9 spiro/5,5/undécane et le di/(diméthyl-1,1 benzyl)-4 phenoxy/-4,9 tétra-oxa-3,5,8,10 disphospho-4,9 spiro/5,5/undécane.

35 On peut caractériser les diphosphites organiques cycliques par la formule générale :



où Y représente un radical arylène, alkylène ou cycloalkylène substitués ou non substitués et X représente un radical alkylène, alcoxyalkylène ou arylène substitués ou non substitués, tels que par exemple le bis(dioxaphospholanne-1,3,2 yl)-1,2 dioxa-1,2 éthane.

La composition suggérée peut contenir d'autres ingrédients ayant un effet favorable sur l'homogénéité du mélange polymère, contribuant à la dispersion parfaite du système stabilisant dans le polymère, ayant un effet lubrifiant, ajustant les propriétés de fluidité de la masse fondue, modifiant les propriétés mécaniques des produits finals et similaires.

A cet effet on peut ajouter à la composition jusqu'à 40% en poids d'un plastifiant époxydé du type des esters époxydés d'acides gras d'huile de soja ou de tournesol, et jusqu'à 30% en poids d'antioxydants phénoliques du type du di-tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol ou d'un di-tert-butyl-2,6 alkyl-4 phénol dont le radical alkyle a 30 à 50 atomes de carbone.

Selon l'invention pour améliorer la dispersion de la composition stabilisante dans la base polymère, on ajoute des esters de polyacides, des plastifiants polymères à base de polyglycols ou de polyesters, éventuellement des alcools supérieurs et/ou des ingrédients ayant un effet lubrifiant ou modificateur.

Les compositions suggérées ont de nombreuses propriétés pratiques avantageuses que l'on obtient pour certains rapports des composants du système et elles se complètent mutuellement de façon appropriée.

De façon avantageuse on prépare les compositions par mélange intensif de tous les composants à des températures élevées de 40 à 100°C pendant une durée de 30 à 60 minutes.

On peut également directement introduire les composants isolés de la composition dans le mélange polymère sans effectuer une homogénéisation préalable.

On ajoute la composition stabilisante de l'invention à des homopolymères et/ou des copolymères de chlorure de vinyle

à raison de 0,1 à 10 parties en poids, de préférence de 0,2 à 4 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

Le plus souvent les copolymères de chlorure de vinyle sont des copolymères formés avec des esters vinyliques d'acides carboxyliques, par exemple l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, des esters d'acides carboxyliques insaturés, par exemple un méthacrylate, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le styrène, le propylène, des diènes tels que par exemple le butadiène et l'acrylonitrile ou des esters de l'acide maléique ou de l'acide fumrique.

Un groupe important de copolymères de chlorure de vinyle est formé par les polymères et copolymères ensemencés par du chlorure de vinyle tels que par exemple un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ou un butylcaoutchouc chloré ensemencés par du chlorure de vinyle.

Les mélanges polymères ou les matières à base d'homopolymères ou de copolymères de chlorure de vinyle, stabilisés avec les compositions de l'invention, peuvent de plus contenir des ingrédients courants tels que des plastifiants, des charges, des lubrifiants, des pigments, des mélanges antistatiques, ces ingrédients améliorant les propriétés de mise en œuvre et les propriétés finales des produits.

Les compositions stabilisantes selon l'invention ont de nombreux avantages. La combinaison contenant un composé antimoniaux organique soufré présente en plus de l'effet antioxydant des phosphites organiques, un effet synergique qui accroît fortement la stabilité thermique et améliore simultanément la stabilité à la lumière du mélange polymère. L'effet synergique des composants principaux de la composition permet de réduire la quantité utilisée et par conséquent le coût de la stabilisation.

Les compositions de l'invention sont caractérisées par une meilleure stabilité au stockage et à la manipulation que les composés antimoniaux seuls car le mélange d'un phosphite organique a un effet favorable sur la stabilité de la composition liquide et empêche la formation d'une fraction solide. Les composants de la composition sont bien miscibles entre eux et ils ne forment pas de limite de phases.

Par suite de la grande stabilité thermique de la composition, il ne se forme pas, lors de la mise en oeuvre du mélange, de produits volatils qui auraient un effet défavorable sur l'environnement de travail. La présence dans la composition d'un phosphite organique améliore les paramètres relatifs à l'hygiène.

Les compositions selon l'invention sont avantageuses du point de vue économique et il est facile de se procurer leurs composants.

Les matières contenant des homopolymères ou des copolymères de chlorure de vinyle stabilisées avec la composition selon l'invention, ont des stabilités thermiques supérieures à celles de matières analogues contenant les stabilisants métalliques couramment utilisés à ce jour. L'excellente stabilité thermique assure une mise en oeuvre sûre dans les conditions d'emploi particulières. L'effet de protection contre la lumière, l'oxygène et les intempéries qu'apportent les phosphites organiques accroît les propriétés utiles des matières stabilisées et prolonge la durée de vie des produits finals.

Les compositions stabilisantes selon l'invention peuvent être utilisées de façon générale dans la plupart des applications du chlorure de polyvinyle plastifié, non plastifié et dur et des plastisols correspondants mis en oeuvre selon les techniques habituelles de plastification.

Les compositions contenant le composé antimonieux organique à liaison Sb-S et un phosphite organique sont caractérisées par une bonne compatibilité avec le polymère et avec tous les mélanges courants si bien qu'il ne se produit pas de migration lors de la mise en oeuvre ou dans les produits finals et qu'on obtient une couleur stable et une surface de grande qualité.

Les composants de la composition stabilisante sont difficilement extractibles, ils résistent à l'hydrolyse et à la chaleur et on peut les utiliser avec des homopolymères ou des copolymères de chlorure de vinyle sans perte de composé actif.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent d'autres avantages ainsi que des modes de réalisation de l'invention.

EXEMPLE 1

Pour préparer une composition stabilisante contenant 80% en poids d'antimoine-tris(mercaptoacétate d'isooctyle) et 20% en poids de phosphite mixte de tris/(phényl-1 éthyl) 5 phényle/, on mélange intensivement les composants à une température de 80°C pendant 30 minutes.

On utilise une partie en poids de la composition ainsi préparée pour stabiliser 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle préparé par polymérisation en suspension contenant 10 1 partie en poids de lubrifiant. On prépare une feuille à partir du mélange en poudre par homogénéisation avec un appareil à deux cylindres à une température de 180°C et on expose la feuille à une contrainte thermique statique à la température de 180°C dans une atmosphère d'air.

15 On compare l'efficacité de la composition stabilisante à l'effet de l'antimoine-tris(mercaptoacétate d'isooctyle) seul dans des mélanges à base de chlorure de polyvinyle préparés dans les mêmes conditions.

L'effet synergique des composants de la composition se manifeste par un accroissement de 25% de la stabilité thermique du mélange à base de chlorure de polyvinyle par rapport à l'effet du composé antimonieux organique seul. Egalement la résistance à la lumière des mélanges à base de chlorure de polyvinyle ainsi que d'autres facteurs de résistance aux intempéries sont également améliorés comme le montre un essai par exposition pendant 800 heures dans un appareil Xenotest 450.

EXEMPLE 2

On prépare selon le procédé décrit dans l'exemple 1 des 30 compositions stabilisantes contenant 90% en poids d'antimoine-tris(mercaptoacétate d'isooctyle) et 10% en poids de phosphite de dialkylaryle /A/ ou 10% en poids de diphosphite à base de pentaérythritol /B/.

On ajoute ces compositions à raison de 1 partie en poids 35 à 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle contenant 0,5 partie en poids de lubrifiant.

La variation de la couleur de feuilles exposées à l'effet d'une contrainte thermique et d'un rayonnement lumineux montre que les mélanges contenant les compositions A et B sont supé-

rieurs à des mélanges analogues à base de chlorure de polyvinyle stabilisés uniquement avec des stabilisants antimonieux ou organostanniques.

EXEMPLE 3

- 5 Pour préparer des granulés convenant au moulage de semelles par injection, on mélange dans un mélangeur à fluides un mélange rammolli constitué de 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, 70 parties en poids de plastifiants de type ester, 4 parties en poids d'un plastifiant époxydé, 5 10 parties en poids de pigments et de colorants et 0,6 partie en poids d'une composition stabilisante constituée de 70% en poids d'antimoine-tris(mercaptopropanoate d'isooctyle) et de 30% en poids de phosphite mixte de tris[(phényle-1 éthyl)phényle].
- 15 Les produits sont caractérisés par une stabilité thermique satisfaisante, une surface de bonne qualité et de bonnes propriétés mécaniques et de mise en oeuvre.

EXEMPLE 4

On prépare des mélanges pigmentés contenant 100 parties 20 en poids de chlorure de polyvinyle dur modifié par un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ensemencé par du chlorure de vinyle, 2 parties en poids de lubrifiants, 0,3 partie en poids d'un absorbant des ultraviolets de type benzophénone, 3 parties en poids de craie finement broyée, 2,5 parties en 25 poids de dioxyde de titane et 1,2 partie en poids d'une composition stabilisante constituée de 78% en poids d'antimoine-tris(mercaptopropanoate de butyle), 20% en poids d'un phosphite d'alkylaryle et 2% en poids d'un antioxydant phénolique.

30 On prépare des granulés pour la fabrication de profilés pressés convenant aux applications extérieures dans l'industrie du bâtiment par emploi dans les opérations de granulation d'un prémélange en poudre obtenu avec un mélangeur à fluides. On soumet les produits finis à des essais de résistance aux 35 intempéries. Le système stabilisant utilisé permet d'obtenir d'excellentes propriétés de résistance à la lumière et aux intempéries, une bonne stabilité de la couleur et une mise en oeuvre sûre. Lors de l'utilisation on n'observe pas d'altération de la qualité de la surface et du brillant ni de migra-

10

tion des ingrédients.

EXEMPLE 5

On prépare un mélange ramolli contenant 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle, 50 parties en poids de plastifiants de type ester, 5 parties en poids d'un composé époxydé, 0,5 partie en poids d'un lubrifiant, 0,2 partie en poids d'un absorbant des ultraviolets et 0,6 partie en poids d'une composition contenant 60% en poids d'antimoine-tris (mercapto-2 propionate de cyclohexyle) et 40% en poids de phosphite mixte de tris/(phényl-1 éthyl)phényle7.

Après mélange, on forme une feuille transparente ayant une transmittance lumineuse de 89% que l'on utilise dans des applications techniques pour recouvrir des constructions et pour le stockage temporaire d'objets.

Le système stabilisant permet une mise en oeuvre sûre et la possibilité d'employer des déchets récupérés en plus de bonnes propriétés pratiques.

EXEMPLE 6

On prépare une pâte de chlorure de polyvinyle ayant un apprêt antistatique par mélange direct de 100 parties en poids de chlorure de polyvinyle pour pâte, 100 parties en poids de plastifiants de type ester, 4 parties en poids de pigments et de charges, 8 parties en poids d'un agent antistatique et 1,2 partie en poids d'une composition constituée de 80% en poids d'antimoine-tris(mercaptoacétate d'isooctyle) et de 20% en poids de phosphite mixte de tris/(phényl-1 éthyl)phényle7.

On utilise la pâte ainsi préparée pour enduire une base textile. La composition stabilisante assure une mise en oeuvre sûre même pour une teneur élevée en agents antistatiques.

Le produit final est caractérisé par une grande stabilité de la couleur, une surface de bonne qualité et une bonne adhésion à la base textile.

REVENDICATIONS

1. Composition stabilisante pour homopolymères et/ou copolymères de chlorure de vinyle améliorant leur résistance à la chaleur, à la lumière, à l'oxygène et aux intempéries, 5 éventuellement combinée avec des ingrédients courants améliorant les propriétés chimiques et physiques des polymères stabilisés, caractérisée en ce qu'elle est constituée de 50 à 95% en poids d'un composé antimonieux organique à liaison Sb-S et de 5 à 50% en poids d'un phosphite organique.
- 10 2. Composition stabilisante selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient un composé répondant à la formule générale 1 :



comme composé antimonieux organique, où X représente un reste 15 d'esters d'acides mercaptocarboxylique de type SR^2COOR^1 ou un reste d'un thiol de type SR^1 où R^1 représente un radical alkyl- 20 le ayant 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle ayant 5 à 7 atomes de carbone, aryle, alkylaryle, alcoxyalkyle ou alkyl-thioalkyle ayant 3 à 20 atomes de carbone et les dérivés substitués correspondants, R^2 représente un radical alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone, arylène, arylalkylène et les dérivés substitués correspondants.

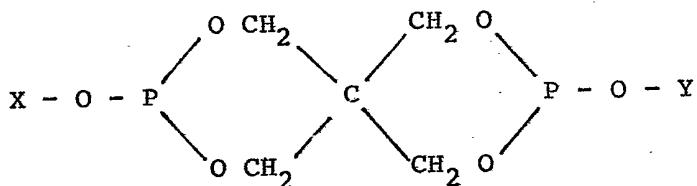
3. Composition stabilisante selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un composé 25 répondant à la formule générale II



comme phosphite organique, où R^1 , R^2 et R^3 qui sont semblables 30 ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés substitués ou non substitués ayant 1 à 40 atomes de carbone, tels que des radicaux alkyles, aryles, arylalkyles, alcényles et des radicaux cycliques ou hétérocycliques.

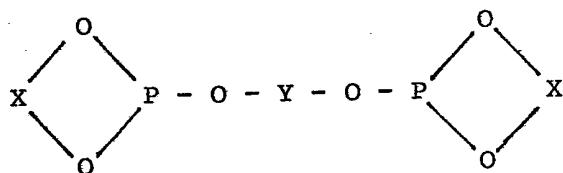
4. Composition stabilisante selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un composé 35 répondant à la formule générale :

I2



comme phosphite organique où X et Y qui sont semblables ou
 5 différents représentent des radicaux hydrocarbonés ayant 1 à
 30 atomes de carbone, tels que des radicaux alkyles, aryles,
 alkylaryles, arylalkyles, cycloalkyles ou alcényles.

5. Composition stabilisante selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un composé
 10 répondant à la formule générale :



comme phosphite organique, où Y représente un radical arylène,
 15 alkylène ou cycloalkylènes substitués ou non substitués et X
 représente un radical alkylène, alcoxyalkylène ou arylène
 substitués ou non substitués.

6. Composition stabilisante selon l'une quelconque des
 revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient com-
 20 me composé antimonieux organique de l'antimoine-tris(mercaptopo-
 -acétate d'isooctyle) ou de l'antimoine-tris(mercaptopo-3 pro-
 pionate de butyle) et comme phosphite organique du phosphite
 mixte de tris/(phényl-1 éthyl)phényle).