

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

**2 464 280**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 79 22365**

---

⑮ Compositions stabilisées à la chaleur à base de polymères du chlorure de vinyle.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 L 27/06; C 08 K 5/34, 5/36.

⑰ Date de dépôt..... 5 septembre 1979.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée :

㉒ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

---

㉓ Déposant : SOLVAY ET CIE, société anonyme, résidant en Belgique.

㉔ Invention de : Jean Guyaux.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

㉖ Mandataire : Solvay et Cie, Direction nationale pour la France,  
12, cours Albert-1<sup>er</sup>, 75383 Paris Cedex 08.

- 1 -

La présente invention concerne des compositions stabilisées à la chaleur à base de polymères du chlorure de vinyle, et plus particulièrement, de telles compositions comprenant un stabilisant thermique primaire usuel et une 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalcoxy, 5 1,4-dihydropyridine.

La stabilité thermique d'une composition polymérique s'évalue généralement à court terme et à long terme. La stabilité thermique à court terme, ou stabilité thermique initiale, est l'aptitude de la composition à résister à la dégradation provoquée par l'élé- 10 vation de température à laquelle il faut la soumettre pour y incorporer les additifs usuels et la mettre en oeuvre. La stabilité thermique à long terme est l'aptitude de la composition à résister à la dégradation dans les conditions d'utilisation des objets façonnés à partir de la composition ; elle est mesurée par 15 le temps qui s'écoule avant qu'un échantillon noircisse dans des conditions données.

Une mauvaise stabilité thermique initiale se marque par une altération de la coloration des objets façonnés qui est d'autant plus importante que la stabilité est faible.

20 Pour de nombreuses applications des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle, telles que par exemple la fabrication de corps creux et de feuilles calandrées destinés à

l'emballage, il est impérieux de disposer de compositions qui présentent, non seulement une excellente stabilité thermique à long terme, mais également une bonne stabilité thermique initiale.

Dans le brevet français 2 239 496, déposé le 3 mars 1973 au nom de la Société Chimique des Charbonnages de France, on décrit l'utilisation de composés du type des 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalkoxy, 1,4-dihydropyridines comme stabilisants thermiques auxiliaires des polymères du chlorure de vinyle.

Les dérivés précités de la 1,4-dihydropyridine constituent de bons stabilisants thermiques secondaires des polymères du chlorure de vinyle. Ils améliorent en effet sensiblement la stabilité thermique initiale des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle contenant des stabilisants thermiques primaires usuels sans affecter défavorablement la stabilité thermique à long terme. Ces compositions conviennent donc bien a priori pour la fabrication de récipients destinés à l'emballage.

On a cependant constaté que la stabilité thermique initiale de telles compositions évolue de manière défavorable et très rapide (en quelques minutes), ce qui a pour inconvénient de limiter les possibilités de recyclage qui impliquent nécessairement des durées totales de mise en oeuvre relativement longues.

On a également constaté que l'emballage de produits alimentaires au moyen de récipients fabriqués au départ de telles compositions a pour effet d'altérer, surtout dans le cas de produits sensibles tels que les eaux de boisson, le goût des produits emballés.

La présente invention, telle qu'elle est caractérisée dans les revendications, a pour but de procurer des compositions stabilisées à la chaleur à base de polymères du chlorure de vinyle telles que décrites ci-dessus qui ne présentent pas les inconvénients précités des compositions connues.

Un aspect surprenant de la présente invention réside dans le fait que les antioxydants sulfurés détériorent la stabilité thermique des polymères du chlorure de vinyle lorsqu'ils sont utilisés en l'absence de dérivés de la dihydropyridine alors que

l'emploi conjoint de ces produits conduit à une amélioration sensible de la coloration des objets façonnés et de la stabilité au cours du temps.

Un autre aspect surprenant de l'invention réside dans le fait que d'autres antioxydants, également connus en eux-mêmes, tels que par exemple les phosphites organiques, ne permettent pas de résoudre les problèmes organoleptiques liés à l'utilisation de 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridines.

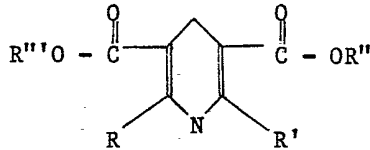
La nature de l'antioxydant sulfuré utilisé dans les compositions selon l'invention n'est pas critique. L'antioxydant sulfuré peut être choisi parmi les antioxydants sulfurés usuels des polymères thermoplastiques tels que les thiols, les thioéthers, les mercaptides métalliques bien connus comme antioxydants secondaires. Une liste non limitative des antioxydants utilisables est reprise dans l'ouvrage de Joachim Voigt, Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme, Springer-Verlag, 1966, p.595 à 609.

Les antioxydants sulfurés utilisés de préférence dans les compositions selon l'invention sont les thioesters et plus particulièrement les thioesters dérivés d'acides organiques carboxyliques comprenant de 6 à 30 atomes de carbone dans leur molécule. De très bons résultats ont été obtenus avec les thiodipropionates dérivés d'acides organiques carboxyliques comprenant de 10 à 20 atomes de carbone dans leur molécule tels que les thiodipropionates de dicétyle.

La quantité d'antioxydant sulfuré présente dans les compositions conformes à l'invention n'est pas critique. Habituellement, on utilise de 0,05 à 0,5 partie d'antioxydant sulfuré pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle. De préférence, on en utilise de 0,1 à 0,2 partie.

Les 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridines utilisées dans les compositions conformes à l'invention répondent à la formule générale

- 4 -



dans laquelle R, R', R'' et R''' représentent des groupements alkyles identiques ou différents, contenant de 1 à 18 atomes de carbone.

On donne la préférence aux produits dont les substituants R et R' représentent un radical méthyle et les substituants R'' et R''' un radical alkyle linéaire en C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub>. Un dérivé de dihydropyridine tout particulièrement préféré est la 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbododécyloxy 1,4-dihydropyridine.

La quantité de dérivé de dihydropyridine présente dans les compositions suivant l'invention n'est pas critique. Habituellement, on utilise de 0,01 à 1 partie de dérivé de 1,4-dihydropyridine pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle. De préférence, on en utilise de 0,05 à 0,5 partie.

Par ailleurs, tous les stabilisants thermiques primaires usuels des polymères du chlorure de vinyle conviennent généralement à la réalisation de compositions selon l'invention. A titre d'exemples de pareils stabilisants primaires, on peut citer les sels organiques et inorganiques de plomb, les organo-étains, ainsi que les systèmes baryum-cadmium et calcium-zinc. Une liste non limitative de stabilisants thermiques primaires usuels des polymères du chlorure de vinyle utilisables est reprise dans l'ouvrage de H.A.Sarvetnick, Reinhold Plastics Application Series, 1969 (p.98-99).

Des compositions préférées selon la présente invention contiennent comme stabilisant thermique primaire un système calcium-zinc comprenant un composé de calcium associé à un composé de zinc. Ces compositions conviennent tout particulièrement pour la fabrication d'emballages tels que des feuilles calandrées ou des corps creux transparents présentant une excellente coloration initiale.

A titre d'exemples de systèmes calcium-zinc, on peut citer ceux à base de savons de calcium et de zinc. Avantagement, on utilise des sels de zinc et de calcium d'acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 6 à 30 atomes de carbone tels que par 5 exemple les acides stéarique, palmitique, 2-éthylhexanoïque etc. La proportion relative du calcium au zinc est généralement comprise entre 1 et 5 atomes de calcium pour 1 atome de zinc.

Les doses des stabilisants thermiques primaires sont celles utilisées usuellement. On incorpore donc généralement de 0,1 à 10 10 parties en poids de stabilisant thermique primaire dans 100 parties de polymère et, de préférence, de 0,2 à 1 partie en poids de stabilisant thermique primaire dans 100 parties de polymère.

Des compositions tout particulièrement préférées selon la 15 présente invention contiennent donc de 0,1 à 0,2 partie d'antioxydant sulfuré tel que défini ci-dessus, de 0,01 à 0,5 partie de 2,6-dialkyle, 3,5-dicarbalkoxy, 1,4-dihydropyridine et de 0,2 à 1 partie pour 100 parties de polymère du chlorure de vinyle d'un stabilisant thermique primaire du type des systèmes calcium-zinc.

20 Il est entendu que les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres ingrédients tels que par exemple, des agents facilitant la mise en oeuvre, des agents renforçants, des pigments ou des lubrifiants usuels des polymères du chlorure de vinyle. Elles peuvent également contenir un antioxydant phéno- 25 lique.

Par polymères du chlorure de vinyle, on entend désigner tous les polymères contenant au moins 50 % molaires, et de préférence au moins 70 % molaires, d'unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle. Les polymères du chlorure de vinyle qui conviennent à 30 la réalisation des compositions selon l'invention comprennent donc aussi bien les homopolymères du chlorure de vinyle que ses copolymères contenant des unités monomériques dérivées d'un ou de plusieurs comonomères. Ces copolymères peuvent être des copolymères statistiques, des copolymères à blocs ou encore des copoly- 35 mères greffés sur un tronc quelconque. A titre d'exemples de

comonomères du chlorure de vinyle, on peut citer les oléfines telles que l'éthylène, le propylène et le styrène, les esters tels que l'acétate de vinyle et les acrylates et les méthacrylates d'alkyle, les dérivés vinyldéniques tels que le chlorure  
5 et le fluorure de vinylidène.

De préférence, les compositions suivant l'invention sont à base d'homopolymères du chlorure de vinyle.

Le mode de fabrication des polymères du chlorure de vinyle mis en oeuvre peut être quelconque. On peut donc utiliser indif-  
10 fèrement pour la fabrication de compositions selon l'invention des polymères du chlorure de vinyle obtenus par polymérisation en masse, en phase gazeuse, en solution ou encore en émulsion ou en suspension aqueuses.

L'incorporation des stabilisants thermiques dans le polymère  
15 du chlorure de vinyle ne pose aucun problème particulier. Ceux-ci sont mélangés avec le polymère, de manière connue en soi, par exemple au moment de la fabrication du prémélange. Un mode opératoire particulièrement avantageux pour la fabrication de compositions selon l'invention consiste à mélanger sur mélangeur  
20 rapide le polymère du chlorure de vinyle avec les ingrédients solides de la composition (comprenant notamment l'antioxydant sulfuré et le dérivé de dihydropyridine) et à incorporer à ce mélange, lorsque sa température a atteint 60° C environ, les ingrédients liquides de la composition. On continue alors à  
25 faire tourner le mélangeur rapide jusqu'à ce que le mélange final ait atteint une température de 100 à 125° C environ avant de le décharger dans un mélangeur lent pour le refroidir jusqu'à 30° C environ.

Les compositions stabilisées à la chaleur conformes à l'in-  
30 vention sont aptes à la mise en oeuvre par tous les procédés classiques de transformation des matières plastiques. Ces compositions conviennent tout particulièrement pour la fabrication de feuilles et de corps creux-flacons, bouteilles et autres récipients - destinés à l'emballage de liquides et de solides.

Dans le cas où le stabilisant primaire est un système calcium-zinc, elles conviennent tout particulièrement pour la fabrication de bouteilles transparentes et peu ou pas colorées pour le conditionnement de liquides alimentaires, tels que le

5 vinaigre, l'huile et l'eau, par extrusion-soufflage à l'aide de machines fonctionnant à cadence élevée.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans tous les exemples, on a utilisé comme polymère du chlorure de vinyle un polychlorure de vinyle de

10 nombre K (mesuré dans le 1,2-dichloréthane à 25° C) égal à 58 obtenu par polymérisation en suspension aqueuse.

Les compositions ont toutes été fabriquées suivant le mode opératoire décrit plus haut. Elles contiennent toutes un pigment bleu.

15 Dans les exemples, on a évalué les compositions suivantes, les teneurs étant exprimées en poids :

	- polychlorure de vinyle	100
	- modifiant acrylique	10,5
	- huile de soya époxydée	5
20	- cire de polyéthylène	0,2
	- ester de glycérol	1,5
	- stéarate de calcium	0,17
	- éthylhexanoate de zinc	0,24
	- mélange maître contenant un	
25	pigment bleu	1
	- 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbolauroxy	
	1,4-dihydropyridine (DHP)	voir Tableau I
	- antioxydant sulfuré	voir Tableau I

L'exemple 1, est donné à titre de comparaison et concerne

30 une composition ne comprenant ni un dérivé de la 1,4-dihydropyridine, ni un antioxydant sulfuré.

L'exemple 2, également de comparaison, concerne une composition comprenant le dérivé précité de 1,4-dihydropyridine mais pas d'antioxydant sulfuré.

- 8 -

L'exemple 3 concerne une composition selon l'invention contenant le dérivé précité de 1,4-dihydropyridine et du thiodi-  
propionate de dilauryle.

L'exemple 4 concerne une composition contenant du thiodipro-  
5 pionate de dilauryle mais pas de dérivé de la 1,4-dihydropyri-  
dine.

La stabilité thermique initiale et son évolution au cours du  
temps sont évaluées sur des crêpes obtenus par malaxage des  
compositions à 195°C sur un malaxeur à deux cylindres. On a  
10 déterminé l'indice de jaune (IJ) de ces crêpes à divers inter-  
valles au moyen d'un photomètre de marque "Elrepho". L'indice de  
jaune se définit comme suit :

$$IJ = \frac{R-B}{V}$$

R représentant la réflectance en lumière rouge de  
15 l'échantillon, exprimée en %, par rapport à l'oxyde de  
magnésium,  
B représentant la réflectance en lumière bleue de l'échan-  
tillon, exprimée en %, par rapport à l'oxyde de magnésium, et  
V représentant la réflectance en lumière verte de l'échantillon,  
20 exprimée en %, par rapport à l'oxyde de magnésium.

La stabilité thermique à long terme, également évaluée sur  
malaxeur à 195°C, est déterminée par la mesure du temps qui  
s'écoule avant que le crêpe noircisse.

La comparaison des résultats de l'exemple 3 avec l'exemple  
25 de référence 2 montre que les antioxydants sulfurés améliorent  
sensiblement la stabilité thermique initiale des compositions à  
base de polymères du chlorure de vinyle comprenant un dérivé de  
1,4-dihydropyridine et apportent une stabilisation appréciable du  
coloris au cours du temps sans affecter la stabilité thermique à  
30 long terme.

L'exemple 4 montre que l'antioxydant sulfuré n'a aucun effet  
stabilisant en lui-même. Bien au contraire, il affecte sérieuse-  
ment de manière défavorable la stabilité thermique initiale des  
compositions à base de polymères du chlorure de vinyle.

- 9 -

Des échantillons d'eau minérale stockée dans des flacons fabriqués par extrusion - soufflage, dans des conditions usuelles, ont été soumis à l'appréciation d'un groupe de dégustateurs d'eau. Les flacons étaient fabriqués avec des compositions conformes aux exemples 2 et 3. L'eau contenue dans les flacons fabriqués au départ de la composition 2 avait un goût inacceptable. Celle contenue dans les flacons fabriqués au départ de composition 3 a été jugée bonne.

TABLEAU 1

N° de l'exemple	Antioxydant phénolique, * pcr	DHP * pcr	Evaluation des compositions							
			Stabilité thermique à court terme Indice de jaune IJ à 195°C après :					Stabilité thermique à long terme, minutes		
			2 min.	3 min.	4 min.	5 min.	7 min.	26	28	
1	néant	néant	+7,4	+17	+30,4	+70,8	+102			26
2	néant	0,1	-17,3	-14,3	-7,5	+7,8	+81,6			28
3	0,1	0,1	-25,3	-22	-17	-8,6	+43,4			26
4	0,1	néant	+10,5	+19,5	+32,3	+71,2	+113			28

\* pcr : pourcent en poids par rapport au polymère du chlorure de vinyle

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Compositions stabilisées à la chaleur à base de polymères du chlorure de vinyle contenant un stabilisant thermique primaire usuel et au moins une 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalkoxy, 5 1,4-dihydropyridine, caractérisées en ce qu'elles contiennent un antioxydant sulfuré.

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'antioxydant est choisi parmi les thioesters.

3 - Compositions selon la revendication 2, caractérisées en 10 ce que le thioester est un thiodipropionate dérivé d'un acide organique carboxylique comprenant de 10 à 20 atomes de carbone dans sa molécule.

4 - Compositions selon la revendication 3, caractérisées en de que le thiodipropionate est le thiodipropionate de dilauryle.

15 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,1 à 0,2 partie d'antioxydant sulfuré pour 100 parties de polymère du chlorure de vinyle.

20 6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que la 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalkoxy, 1,4-dihydropyridine est choisie parmi les 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbalkoxy, 1,4-dihydropyridines dont le groupement alkyle des groupements substituants carbalkoxy comprend de 8 à 18 atomes de carbone.

25 7 - Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que la 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbalkoxy, 1,4-dihydropyridine est la 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbododécyloxy, 1,4-dihydropyridine.

30 8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,05 à 0,5 partie de 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalkoxy, 1,4-dihydropyridine.

9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que le stabilisant thermique primaire

- 12 -

est choisi parmi les systèmes à base de sels de calcium et de zinc d'acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

- 10 - Compositions selon l'une quelconque des revendications  
5 1 à 9, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,2 à 1 partie de stabilisant thermique primaire pour cent parties de polymère du chlorure de vinyle.