

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 12764

(54) Procédé pour empêcher les dégradations de résines thermoplastiques sous l'action de la chaleur ou de l'ultraviolet, et compositions de ces résines restant stables à la chaleur et à l'ultraviolet.

(51) Classification internationale (Int. Cl.⁸). C 08 K 3/24.

(22) Date de dépôt..... 9 juin 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° 50 du 11-12-1981.

(71) Déposant : Société dite : KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD, société de droit japonais,
résidant au Japon.

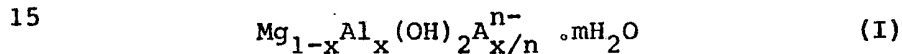
(72) Invention de : Shigeo Miyata et Masataka Kuroda.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova-Akerman-Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour éviter les dégradations thermiques ou sous l'action de l'ultraviolet de résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides, à l'exception
 5 des résines d'oléfines, ainsi que des compositions de résines thermoplastiques préparées par ce procédé, qui résistent bien à la chaleur et au rayonnement ultraviolet.

Plus particulièrement, cette invention concerne un procédé d'inhibition de la dégradation thermique ou à l'ultraviolet d'une résine thermoplastique
 10 contenant des halogènes et/ou des composants acides, à l'exception des résines d'oléfines, procédé selon lequel on mélange 100 parties en poids de la résine avec environ 0,01 à 5 parties d'une hydrotalcite de formule



(dans laquelle

x est un nombre qui satisfait à la relation :
 $0 < x \leq 0,5$,

m est un nombre positif et
 20 A^{n-} représente un anion de valence n),
 ou bien d'un produit résultant d'un traitement de surface de cette hydrotalcite avec un agent surfactif anionique, la surface spécifique BET de l'hydrotalcite ne dépassant pas $30 \text{ m}^2/\text{g}$, et l'invention comprend aussi les compositions
 25 de résines thermoplastiques qui ont été obtenues par ce procédé.

Cette invention permet de stabiliser contre la dégradation thermique ou à l'ultraviolet des résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides provenant de catalyseurs et/ou de monomères
 30 et/ou d'une halogénéation ultérieure, mais sont exclues de ces résines thermoplastiques les résines d'oléfines contenant des halogènes qui proviennent de catalyseurs de polymérisation et/ou d'une halogénéation ultérieure.
 35 Des exemples de telles résines thermoplastiques sont celles contenant des halogènes et/ou des composants acides,

qui ont été préparées avec des catalyseur halogénés et/ou à composants acides comme l'acide sulfurique, le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain et l'acide chlorhydrique (par exemple les résines de styrène, les résines AS, BS et 5 ABS, et les résines acryliques ou méthacryliques); des résines thermoplastiques halogénées comme les polymères et copolymères du chlorure de vinyle, du chlorure de vinylidène ou du fluoroéthylène, ainsi que des mélanges de matières polymères contenant des résines de chlorure de 10 vinyle ; des caoutchoucs chlorés tels que le chlorure de polyvinyle chloré, le caoutchouc de chloroprène ou néoprène et le caoutchouc d'isobutylène chloré ; des résines thermoplastiques halogénées comme les polymères et copolymères de chlorure de vinyle ayant subi une chloration 15 ultérieure, ou leurs mélanges ; ainsi que le polymère et les copolymères d'acétate de vinyle tels que l'acétate de polyvinyle et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

Comme ces résines thermoplastiques contiennent des halogènes et/ou des composants acides, elles 20 peuvent dans les opérations de moulage corroder ou rouiller les parties métalliques des machines de moulage et des moules, et de plus, sous l'action de la chaleur ou du rayonnement ultraviolet, ces résines et les articles moulés 25 qu'elles servent à former ont tendance à se dégrader. Or, la présente invention permet de remédier à ces inconvénients par un procédé simple, peu coûteux et bien reproductible en ce qui concerne l'effet d'inhibition, procédé selon lequel on utilise un inhibiteur spécifié de dégradation 30 à la chaleur et à l'ultraviolet, qui n'est pas toxique et dont l'emploi entraîne peu de risques d'autres inconvénients.

On sait par exemple que les résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants 35 acides provenant de catalyseurs, de monomères et/ou d'une halogénéation ultérieure, par exemple des résines dérivant de monomères ou de copolymères halogénés comme les polymères

et copolymères du chlorure de vinyle, les résines obtenues avec des catalyseurs tels que le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain ou le persulfate de potassium, ainsi que des résines ayant subi une halogénéation ultérieure, par exemple une chloration, par suite de leur teneur en halogènes et/ou en composants acides, peuvent corroder ou rouiller les parties métalliques des machines de moulage et des moules, et aussi que ces résines et leurs produits moulés subissent des dégradations sous l'action de la chaleur ou de l'ultraviolet. C'est ainsi par exemple qu'à la suite d'une exposition à la chaleur ou au rayonnement ultraviolet, les résines de chlorure de vinyle voient leurs chaînes moléculaires se déchlorer, ce qui altère leur couleur et entraîne la corrosion des moules et des machines de moulage.

On pense en général que la décomposition thermique des résines de chlorure de vinyle est accélérée par le chlorure d'hydrogène qui se forme au premier stade de la décomposition et exerce une action catalytique, et par conséquent la neutralisation et le captage du chlorure d'hydrogène au premier stade de la décomposition devrait contribuer à stabiliser ces résines. En fonction de cela, on a essayé d'ajouter des hydroxydes ou oxydes de métaux alcalino terreux aux résines de chlorure de vinyle, ce qui a eu un certain effet (voir les publications des brevets japonais N°s 30175/77 et 31259/77), mais l'emploi de tels additifs dans des proportions efficaces rend souvent mauvais leur dispersion dans les résines, et en particulier si l'on doit former une pellicule d'une telle composition résineuse, sa qualité en sera compromise.

Des agents d'ignifugeage comprenant des hydro-talcites à surface spécifique BET ne dépassant pas $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ont été antérieurement proposés pour améliorer l'ignifugeage de résines thermoplastiques telles que des polyoléfines ou des résines ABS, dans la publication du brevet japonais N° 90192/77, mais cette publication reste totalement silencieuse sur le problème technique de l'inhibition des

dégradations thermiques et à l'ultraviolet des résines thermoplastiques précédemment mentionnées contenant des halogènes et/ou des composants acides, et de plus, ce brevet indique que pour obtenir un bon effet d'ignifugeage, l'agent ignifuge doit être ajouté à raison d'environ 50 à 150 parties en poids pour 100 parties de la résine.

Les publications des brevets japonais N°s 32198/72 et 8394/73 signalent que les hydrotalcites sont d'excellents agents désoxydants, mais elles ne disent rien du problème technique de l'inhibition des dégradations thermiques et à l'ultraviolet de résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides, et naturellement rien non plus sur la solution de ce problème, et par conséquent elles n'indiquent aucunement quelles hydrotalcites devraient être utilisées pour empêcher ces dégradations.

La présente Demanderesse a effectué un travail très important sur l'inhibition de la dégradation thermique et à l'ultraviolet de résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides qui proviennent de catalyseurs, de monomères et/ou d'une halogénéation ultérieure, et elle a ainsi trouvé que si l'on incorpore, par exemple dans résines de chlorure de vinyle, des hydrotalcites que l'on trouve facilement dans le commerce, ces hydrotalcites accélèrent la déchloration de la résine qui se produit sous l'action de la chaleur au cours du moulage, ou dans d'autres cas, ce qui entraîne la décomposition, le noircissement ou le moussage des résines, et en outre que ces hydrotalcites se dispersent mal dans les résines, et qu'elles compromettent les caractéristiques rhéologiques de celles-ci pendant le moulage, ainsi que l'aspect des produits moulés.

Etant donné que si les hydrotalcites neutralisent très bien les acides et sont elles-mêmes à peu près neutres, elles ne se montrent pas efficaces pour empêcher les dégradations sous l'action de la chaleur et de l'ultraviolet, la présente Demanderesse a poursuivi ses recherches pour trouver la cause de cette inefficacité,

et ces recherches l'ont conduit à trouver que les hydrotalcites ordinaires ont des cristallites de l'ordre de 100 à 300 Å seulement, que leur réseau cristallin est très déformé par des tensions internes et qu'elles ont une grande tendance à l'agrégation, formant des agrégats d'environ 20 à 70 microns, ceci du fait que l'eau est chimiquement adsorbée par les nombreux micropores des agrégats des particules de l'hydrotalcite et que la température à laquelle l'eau de cristallisation commence à être libérée est faible. La Demanderesse a aussi trouvé que ces hydrotalcites ordinaires ont une surface spécifique BET d'au moins 50 m²/g environ, et que leur emploi doit être évité.

A la suite d'autres études, la présente Demanderesse a trouvé que le problème technique susmentionné de l'inhibition de la dégradation thermique et à l'ultraviolet des résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides pouvait être entièrement résolu par l'addition d'une proportion inhibitrice, par exemple de l'ordre de 0,01 à 5 parties en poids, de préférence d'environ 2 parties et mieux encore jusqu'à environ 1 partie, pour 100 parties en poids de la résine, d'une hydrotalcite sous une forme cristalline spécifiée, ayant une surface spécifique BET ne dépassant pas 30 m²/g, et mieux ne dépassant pas 20 m²/g.

La Demanderesse a encore trouvé que ces hydrotalcites à forme cristalline spécifiée ont des cristallites d'au moins 600 Å environ, avec un bon développement des cristaux, que la déformation du réseau cristallin est plus faible et qu'elles ont beaucoup moins tendance à l'agrégation, et que l'emploi de ces hydrotalcites à surface spécifique BET déterminée permet d'empêcher la dégradation thermique et à l'ultraviolet des résines thermoplastiques avec une bonne reproductibilité de l'effet inhibiteur, et par conséquent de résoudre le problème indiqué. Il a été spécialement observé qu'avec une composition de résine thermoplastique comprenant une hydrotalcite spécifiée selon cette invention,

on peut former une pellicule ultramince de grande valeur pratique, d'une épaisseur d'environ 5 microns par exemple, pellicule que l'on ne peut former avec des hydrotalcites ordinaires.

5 La présente invention a ainsi pour objet un procédé d'inhibition de la dégradation thermique et l'ultraviolet de résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides qui proviennent de catalyseurs, de monomères et/ou d'une halogénéation ultérieure (à l'exception des résines d'oléfiniques contenant des halogènes qui proviennent de catalyseurs de polymérisation et/ou d'une chloration ultérieure), avec une bonne reproductibilité de l'effet inhibiteur et sans les inconvénients tels que tendance à la corrosion par les résines, 10 mauvaise dispersion des inhibiteurs dans la résine, insuffisante fluidité pour l'écoulement de la composition résineuse dans le moule et mauvais aspect des produits moulés.

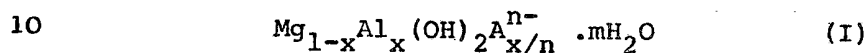
 L'invention comprend aussi des compositions 20 de résines thermoplastiques qui résistent mieux que les compositions connues du même genre aux dégradations sous l'action de la chaleur et du rayonnement ultraviolet.

 Les hydrotalcites qui sont employées selon cette invention ont ainsi une surface spécifique BET ne 25 dépassant pas $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence ne dépassant pas $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et mieux encore ne dépassant pas $15 \text{ m}^2/\text{g}$. La dimension de leurs cristallites est pleinement développée, la déformation du réseau cristallin est faible et elles ont beaucoup moins tendance à l'aggrégation que 30 les hydrotalcites ordinaires, ce qui fait recommander leur emploi. De préférence, ces hydrotalcites auront aussi une dimension moyenne des particules secondaires ne dépassant pas 5 microns, de préférence ne dépassant pas 1,5 micron et mieux encore ne dépassant pas 1 micron.

35 Il est aussi bien préférable que les hydrotalcites utilisées aient encore une dimension des cristallites dans la direction $\langle 003 \rangle$, mesurée par diffraction de rayons X, d'au moins 600 Å et de préférence d'au moins 1000 Å.

Les hydrotalcites que l'on trouve couramment ont une surface spécifique BET supérieure à $50 \text{ m}^2/\text{g}$ environ, une dimension moyenne des particules secondaires supérieure à 10 microns environ et une dimension des cristallites dans la direction $\langle 003 \rangle$ inférieure à environ $300 \text{ \AA}$, et conformément à la présente invention leur emploi est à éviter.

Dans l'exécution de cette invention, on prend des hydrotalcites qui remplissent les conditions indiquées pour la surface spécifique BET, de formule générale I



dans laquelle

x est un nombre satisfaisant à la relation : $0 < x \leq 0,5$,

m est un nombre positif, par exemple de 0,1 à 1, et

A^{n-} représente un anion de valence n .

Des exemples de l'anion A^{n-} sont les anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , COO^- et HPO_4^{2-} , mais il peut y avoir deux anions ou plus $\text{A}_{x/n}^{n-}$, et dans ce cas x/n représente la valeur totale pour les deux anions ou plus.

Dans la présente invention, l'expression "résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides" exclut les résines d'oléfines contenant des halogènes qui proviennent de catalyseurs de polymérisation et/ou d'une halogénéation ultérieure, ainsi par exemple les homopolymères et copolymères d'alpha-oléfines, les copolymères d'une ou de plusieurs alpha-oléfines et de diènes, les produits de chloration de ces polymères et copolymères et les mélanges de ces résines d'oléfines halogénées ou contenant des halogènes, tels que par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le poly-1-butène, le poly-4-méthyl-1-pentène et les copolymères d'éthylène et de propylène qui sont produits avec des catalyseurs du type catalyseurs de Ziegler contenant des halogènes, le polyéthylène chloré et autres.

Des exemples de résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides auxquelles la présente invention est applicable comprennent celles qui sont produites avec des catalyseurs halogénés

et/ou à composants acides tels que le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, et qui contiennent les halogènes et/ou les sous-composants acides provenant de ces catalyseurs, 5 par exemple les résines de styrène comme le polystyrène, les résines AS (copolymère acrylonitrile/styrène), ABS (copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène) et BS (copolymère butadiène/styrène), des résines acryliques comme les polyacrylates et des résines méthacryliques 10 comme les polyméthacrylates ; des résines vinyliques thermoplastiques halogénées comme le polymère et les copolymères du chlorure de vinyle, par exemple les résines de chlorure et d'acétate de vinyle, le polymère et les copolymères du chlorure de vinylidène ou du fluoro-éthylène, 15 ainsi que des mélanges de matières polymères contenant des résines de chlorure de vinyle ; des caoutchoucs chlorés ou fluorés tels que le chlorure de polyvinyle chloré, les caoutchoucs de chloroprène ou d'isobutylène chloré et le caoutchouc fluoré ; et encore des résines thermoplastiques 20 halogénées comme le polymère et les copolymères de chlorure de vinyle ayant subi une chloration ultérieure, le polytétrafluoro-éthylène, les copolymères éthylène-propylène fluorés, le polychloro-trifluoro-éthylène et des résines d'acétates comme l'acétate de polyvinyle et les copolymères 25 d'éthylène et d'acétate de vinyle, ainsi que des mélanges de ces résines entre elles ou avec d'autres résines.

Dans l'exécution de cette invention, l'hydrotalcite spécifiée est ajoutée dans une proportion de l'ordre de 0,01 à 5 parties en poids, de préférence d'en- 30 viron 0,01 à 2 parties, mieux encore de 0,01 à 1 partie et mieux encore d'environ 0,05 à 1.

Aucune condition particulière n'est imposée à la manière de mélanger l'hydrotalcite avec la résine, le mélange pouvant se faire par les méthodes courantes 35 d'incorporation de stabilisants ou de charges dans de telles résines, par exemple dans un mélangeur à ruban, un mélangeur à haute vitesse, un comalaxeur ("Ko-kneader"),

un pastilleur, sur des rouleaux ou encore dans une extrudeuse ou dans un mélangeur à forte action.

On peut traiter la surface des particules de l'hydrotalcite avec un agent surfactif anionique, ce qui
5 donne souvent de bons résultats.

Pour ce traitement de surface, une bonne proportion du surfactif anionique est de l'ordre de 1 à 10 %, de préférence d'environ 1 à 5 %, du poids de l'hydrotalcite. On peut par exemple ajouter l'hydrotalcite en
10 poudre à une solution aqueuse d'un surfactif anionique comme le stéarate de sodium, en agitant bien, ou inversement, on peut ajouter la solution aqueuse de stéarate de sodium à une suspension de l'hydrotalcite en poudre, pour
15 faire adsorber chimiquement l'agent à la surface de la poudre. Un tel traitement améliore la dispersion de l'hydrotalcite ainsi que la fluidité et l'écoulement de la composition résineuse pour le moulage, ce qui améliore encore l'aspect des articles moulés et l'inhibition de la
tendance à la corrosion de la composition résineuse.

Des exemples d'agents surfactifs anioniques
20 comprennent les sels de métaux alcalins d'acides gras supérieurs de formule RCOOM , R étant un alkyle en C_3 à C_{40} et M un atome de métal alcalin; des alkylsulfates de formule ROSO_3M , R et M ayant les significations précédentes;
25 des alkylsulfonates de formule RSO_3M , R et M ayant également les significations précédentes; des alkylarylsulfonates de formule $\text{R-aryl-SO}_3\text{M}$, R et M ayant encore les mêmes significations et le radical aryle pouvant être par exemple un radical phényle, naphtyle, tolyle, etc... ;
30 ainsi que des sels d'esters de l'acide sulfosuccinique de formule ROCOCH_2 , R et M ayant également les mêmes significations que ci-dessus.
 $\text{ROCOCHSO}_3\text{M}$

Des exemples particuliers de tels surfactifs
35 sont les stéarates, oléates, palmitates et laurates de sodium ou de potassium, le béhénate de potassium, le lauryl-benzène-sulfonate de sodium, l'octadécyl-sulfate de potassium, le lauryl-sulfonate de sodium et le 2-sulfo-éthyl- α -

sulfostéarate disodique.

On peut aussi ajouter à la résine tous autres additifs couramment employés avec des résines thermoplastiques, par exemple des stabilisants tels que des composés organostanniques comme le laurate ou le maléate de dioctylétain, des phosphites organiques tels que ceux de tris(nonylphényle) ou de tristéaryle, des composés époxydiques comme les huiles de soja et de lin époxydées, des composés aminés tels que la diphénylamine ou la di-o-

10 tolyléthylène-diamine, des polyols, par exemple de l'alcool polyvinylique partiellement saponifié, ou encore des sels d'acides gras d'un ou de plusieurs métaux comme le zinc et les métaux alcalino-terreux, par exemple le stéarate de zinc ou de calcium avec du zinc; des antioxydants tels que

15 le 2,6-di-t-butyl-p-crésol, la 2,5-di-t-butyl-hydroquinone, le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-t-butylphénol), le 4,4'-thio-bis-(6-t-butylphénol), le 4,4-thio-bis-(6-t-butyl-m-crésol) et le 3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphényl) propionate d'octadécyle; des matières absorbant l'ultraviolet

20 comme la 2-hydroxy-4-octoxybenzophénone, le 2-(2'-hydroxy-5-méthylphényl) benzotriazole et le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle; des agents antistatiques tels que le monostéarate de pentaérythritol, le monopalmitate de sorbitanne, un oxyde de polyéthylène et le produit Carbowax

25 (polyéthylène glycol); des lubrifiants comme le stéarate de calcium, de zinc ou de butyle et l'éthylène-bis-stéaramide; des plastifiants tels que le phtalate de diméthyle ou de diéthyle, des esters de l'acide oléique ou phosphorique, des cires et des paraffines liquides; des colorants

30 comme le noir de carbone, les phtalocyanines, la quinacridone, l'indoline, les pigments azoïques, le bioxyde de titane et l'oxyde de fer rouge; ainsi que des charges comme l'amiante, les fibres de verre, le talc, le mica, la wallastonite, le silicate de calcium, le silicate

35 d'aluminium et le carbonate de calcium.

Les proportions de tous ces additifs peuvent être choisies à volonté, pouvant être par exemple, par rapport au poids de la résine, d'environ 0,1 à 5 % pour les

stabilisants, d'environ 0,01 à 1 % pour les antioxydants, d'environ 0,01 à 1 % pour les matières absorbant l'ultraviolet, d'environ 0,01 à 1 % pour les agents antistatiques, d'environ 0,1 à 5 % pour les lubrifiants, d'environ 0,1 à 50 % pour les plastifiants, d'environ 0,1 à 5 % pour les colorants et d'environ 1 à 50 % pour les charges.

Les hydrotalcites peuvent être obtenues par diverses méthodes, par exemple par traitement à chaud dans un milieu aqueux des hydrotalcites elles-mêmes obtenues par les méthodes qui sont décrites dans les publications des brevets japonais N°s 2280/71, 32198/72, 30039/75, 29477/73 et 29129/76, dans les brevets des E.U.A. N°s 3539306, 3650704 et 3875525, dans le brevet britannique N° 1185920 et dans le brevet de la R.F.A. N° 1592126.

On peut par exemple obtenir l'hydrotalcite employée selon cette invention en traitant à chaud une hydrotalcite qui a été elle-même obtenue par l'une quelconque des méthodes ci-dessus, en autoclave à une température d'au moins 150°C environ, par exemple de 150 à 250°C, pendant une durée de l'ordre de 5 à 30 heures, dans un milieu aqueux, traitement qui se fait sous pression jusqu'à ce que l'hydrotalcite ait la surface spécifique BET voulue. Des températures assez élevées sont préférables, et l'on peut même opérer au-dessus de 250°C bien que cela n'apporte aucun avantage particulier, les limites de température qui ont été indiquées étant donc préférables.

Les exemples qui suivent illustrent plus en détail la présente invention.

Dans ces exemples, on étudie et on évalue par les méthodes suivantes la stabilité thermique, la stabilité à l'ultraviolet et l'aspect des articles moulés, ainsi que les propriétés et caractéristiques des particules de l'hydrotalcite.

(1) Stabilité thermique.

On forme à la presse une feuille de la composition de résine de 30 X 30 mm et 1 mm d'épaisseur, que l'on met dans une étuve maintenue à une

température déterminée où elle est soumise à l'essai de dégradation thermique, en notant le temps en minutes au bout duquel elle commence à présenter un aspect partiellement noir, plus ce temps étant long, meilleure étant la stabilité thermique.

(2) Stabilité à l'ultraviolet.

On expose à un rayonnement ultraviolet à la longueur d'onde de 2537 mμ, à 60°C, un échantillon qui a été obtenu de la même manière que ci-dessus en (1), et on note le temps en jours qui s'écoule jusqu'à ce que l'échantillon soit noirci, plus ce temps étant long, meilleure étant la stabilité à l'ultraviolet.

(3) Aspect des articles moulés par injection.

La composition de résine est moulée par injection en une plaque de 50 X 50 mm et 1 mm d'épaisseur, dont on examine l'aspect à l'oeil nu.

EXEMPLE 1 à 3 et exemples comparatifs 1 et 2 :

	PVC ($\bar{P} = 1100$)	100	parties	en	poids
	Oxyde de fer rouge	2	"	"	"
20	Stéarate de zinc	1	"	"	"
	Maléate de dibutylétain (agent neutralisant)	0,3	"	"	"
	Inhibiteur	(les proportions sont indiquées au tableau I)			

On mélange ces matières et on malaxe le mélange homogène sur un broyeur à cylindres à 150-160°C pendant environ 5 minutes pour former la composition de résine thermoplastique, avec laquelle on prépare des éprouvettes que l'on soumet aux essais 1 à 3 ci-dessus. Les résultats sont groupés dans le tableau I ci-après.

T A B L E A U I

Essai N°	Inhibiteur				Stabi- lité ther- mique (mn)	Stabi- lité à l'UV (jours)	Aspect de l'article moulé
	Formule	Surface BET (m ² /g)	Dimension moyenne des parti- cules se- condaires (microns)	Dimen- sion des cris- tal- lites (Å)			
Ex. 1	Mg _{0,7} Al _{0,3} (OH) ₃ (CO ₃) _{0,15} O,75H ₂ O	9	0,3	2380	8	6	Bon
Ex. 2	dito	9	0,3	2380	9	12	Bon
Ex. 3	Mg _{0,8} Al _{0,2} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,1} O,61H ₂ O	17	0,9	1060	8	10	Bon
Ex. comp.1	Mg _{0,7} Al _{0,3} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,15} O,49 H ₂ O	64	7,6	230	1	3	Bavures
Ex. comp.2	MgO	30	2,8	520	5	4	Bavures
Témoin	Sans	-	-	-	2	2	Bon

EXEMPLE 4 et exemples comparatifs 3 et 4 :

	PCV ($\bar{P}$ = 1450)	100 parties en poids			
	Phtalate de dioc-				
	tyle	40	"	"	"
5	Oxyde de fer rouge	2	"	"	"
	Stéarate de zinc	1	"	"	"
	Maléate de dibu-				
	tylétain (agent				
	de neutralisation)	0,3	"	"	"
10	Inhibiteur	(les proportions sont indiquées au tableau II)			

On mélange ces matières pour en former un mélange homogène que l'on malaxe pendant 3 minutes à 140°C sur un broyeur à cylindres, puis on en prépare des éprouvettes que l'on soumet aux essais 1 à 3 précédemment décrits. Les résultats sont donnés au tableau II.

(voir tableau II page suivante)

TABLEAU II

Essai N°	Inhibiteur					Stabi- lité ther- mique (mn)	Stabi- lité à l'UV (jours)	Aspect de l'arti- cle moulé
	Formule	Surface BET (m ² /g)	Dimension moyenne des par- ticules secondaires (microns)	Dimen- sion des cris- tallites (Å)	Poids & de résine			
Ex. 4	MgO,75Al ₂ O ₃ ,25(OH) ₂ (CO ₃) ₂ O,125H ₂ O	12	0,6	1250	0,3	17	8	Bon
Ex. comp.3	MgO,75Al ₂ O ₃ ,25(OH) ₂ (CO ₃) ₂ O,125H ₂ O	92	9,7	180	0,3	1	2	Ba- vures
Ex. comp.4	MgO	30	2,8	520	0,3	8	5	dito
Témoin	Sans	-	-	-	-	2	3	Bon

EXEMPLES 5 et 6 et exemples comparatifs 5 et 6 :

	PVC ($\bar{P} = 700$)	100 parties en poids
	Stéarate de zinc	0,75 " " "
	Phtalate de dioctyle	25 " " "
5	Maléate d'étain	0,3 " " "
	Inhibiteur	(les proportions sont indiquées au tableau III).

L'hydrotalcite employée comme inhibiteur est ajoutée soit telle quelle soit après avoir été traitée avec l'un des agents surfactifs qui sont indiqués au tableau III ci-après.

On mélange bien les matières ci-dessus, on malaxe sur un broyeur à cylindres à caoutchouc pendant 5 minutes à 145-150°C puis on moule le mélange en une plaque de 1 mm d'épaisseur que l'on découpe aux dimensions de 30 x 30 mm, et on maintient cet échantillon en étuve à 180±1°C pour évaluer sa stabilité à la chaleur. Les résultats sont donnés au tableau III.

EXEMPLE 7 :

20	Résine ABS (12 parties en poids de butadiène, 13 parties de styrène et 25 parties d'acrylonitrile)	100 parties en poids
25	2,6-Di-t-butyl-4-méthyl-phénol	1 " " "
	3,3-Thio-dipropionate de dilauryle	1 " " "
	Inhibiteur	0,5 " " "

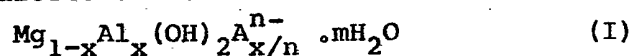
On mélange bien ces matières et on moule le mélange en une plaque de 90 x 50 x 25 mm que l'on met en étuve à la température de 160°C, en notant le temps qui s'écoule jusqu'à ce qu'elle devienne légèrement jaune. Les résultats sont donnés au tableau III.

T A B L E A U III

Essai N°	Inhibiteur				Agent surfactif anionique		Type de la résine	Sta- bili- té ther- mique (mm)
	Formule	Sur- face BET (m ² /g)	Dimen- sion moyenne des parti- cules secondaires (microns)	Dimen- sion des cristal- lites (Å)	Poids % de résine	Type	Poids %	
Ex. 5	$Mg_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15} \cdot 0,55H_2O$	10	0,4	1820	1,0	Stéarate de sodium	3,0	68
Ex. 6	$Mg_{0,6}Al_{0,4}(OH)_2(CO_3)_{0,20} \cdot 0,52H_2O$	8	0,5	2410	1,0	Oléate de sodium	2,5	52
Ex. comp. 5	Stabilisant complexe de stéarate de calcium et de zinc	-	-	-	2,0	-	-	30
Ex. com. 6	Stéarate dibasique	-	-	-	1,0	-	-	35
Ex. 5	$Mg_{0,68}Al_{0,32}(OH)_2 \cdot (CO_3)_{0,16} \cdot 0,42H_2O$	12	0,3	1270	0,5	Stéarate de sodium	4,0	320
Témoin	Sans	-	-	-	-	-	-	65

REVENDICATIONS

1.- Procédé pour inhiber la dégradation thermique ou à l'ultraviolet de résines thermoplastiques contenant des halogènes et/ou des composants acides, à l'exception
 5 des résines d'oléfines, procédé selon lequel on mélange 100 parties en poids de la résine avec environ 0,01 à 5 parties d'une hydrotalcite de formule



(dans laquelle

10 x est un nombre qui satisfait à la relation :

$$0 < x \leq 0,5,$$

m est un nombre positif et

A^{n-} représente un anion de valence n),

15 ou bien d'un produit résultant d'un traitement de surface de cette hydrotalcite avec un agent surfactif anionique, la surface spécifique BET de l'hydrotalcite ne dépassant pas 30 m²/g.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la dimension moyenne des particules secondaires de
 20 l'hydrotalcite ne dépasse pas 5 microns.

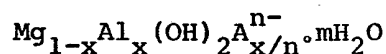
3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la dimension des cristallites de l'hydrotalcite dans la direction <003>, mesurée par une méthode de diffraction de rayons X, est d'au moins 600 Å.

20 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la proportion de l'hydrotalcite est d'environ 0,01 à 2 parties en poids pour 100 parties de la résine thermoplastique.

5.- Composition de résine thermoplastique ayant
 25 une bonne résistance aux dégradations sous l'action de la chaleur ou du rayonnement ultraviolet, composition caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) 100 parties en poids d'une résine thermoplastique halogénée ou contenant des halogènes et/ou des
 35 composants acides, à l'exception de résines d'oléfines, avec

(b) environ 0,01 à 5 parties en poids d'une hydrotalcite de formule générale



(dans laquelle

x est un nombre qui satisfait à la relation :

$$0 < x \leq 0,5,$$

m est un nombre positif et

- 5 A^{n-} représente un anion de valence n), ou d'un produit résultant du traitement de surface de cette hydrotalcite avec un agent surfactif anionique, la surface spécifique BET de l'hydrotalcite ne dépassant pas $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 10 6.- Composition selon la revendication 5, dans laquelle la dimension moyenne des particules secondaires de l'hydrotalcite ne dépasse pas 5 microns.

- 15 7.- Composition selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle la dimension des cristallites de l'hydrotalcite dans la direction $\langle 003 \rangle$, mesurée par une méthode de diffraction de rayons X, est d'au moins $600 \text{ \AA}$.