

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

**2 491 480**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 21243**

(54) Nouvelles associations de dérivés  $\beta$ -aminocrotoniques et de dihydropyridines utiles pour la stabilisation des résines vinyliques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 K 5/34; B 65 D 85/72; C 08 K 5/10; C 08 L 27/06.

(22) Date de dépôt..... 3 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 9-4-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : OMNIUM FINANCIER AQUITAINE POUR L'HYGIENE ET LA SANTE (SANOFI), résidant en France.

(72) Invention de : Paul de Cointet de Fillain et Charles Pigerol.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean-Louis Delarue, c/o SANOFI,  
39, av. Pierre-I<sup>er</sup>-de-Serbie, 75008 Paris.

-1-

NOUVELLES ASSOCIATIONS DE DERIVES  $\beta$ -AMINOCROTONIQUES ET DE DIHYDRO-  
PYRIDINES UTILES POUR LA STABILISATION DES RESINES VINyliQUES

La présente invention est relative à la stabilisation des résines vinyliques vis-à-vis des divers agents de dégradation physiques et physico-  
5 chimiques.

Par "résine vinylique", il est entendu que l'on désigne ici aussi bien les homopolymères des dérivés du type chlorure de vinyle, acétate de vinyle, chlorure de vinylidène et analogues, que les copolymères de ces divers monomères, en toutes proportions relatives, dans toutes leurs applications.

10 On sait que les résines vinyliques ont tendance à se dégrader à la chaleur et qu'il est indispensable d'introduire dans ces masses de matière synthétique des agents stabilisants, en vue d'en retarder la dégradation thermique, et donc la coloration.

On sait également que les résines vinyliques peuvent se dégrader sous l'in-  
15 fluence de la lumière solaire et qu'une modification de la coloration originale de la résine peut en résulter. Ce problème est particulièrement crucial dans le cas des emballages alimentaires car l'on conçoit que l'on ne pourrait commercialiser des aliments dans un emballage dont la coloration varie au cours du temps.

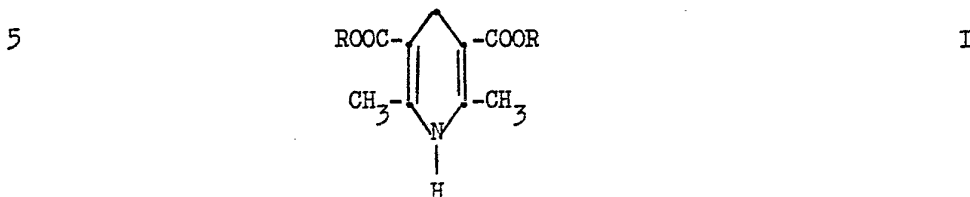
20 Enfin, il est également connu que les résines vinyliques subissent une dégradation sous l'action des conditions oxydantes dans lesquelles elles peuvent se trouver, et notamment, de l'oxygène de l'atmosphère.

C'est pourquoi on recherche depuis longtemps des agents, susceptibles de s'opposer efficacement à ces diverses actions de dégradation, et de préféren-  
25 ce efficaces à la fois vis-à-vis de toutes ces actions.

Parmi ces agents, on peut citer en premier lieu les phénols, généralement

utilisés comme anti-oxydants dans ces résines, tels que, par exemple, le di-tertio-butyl-2,6 méthyl-4 phénol.

Plus récemment, on a proposé au même usage des dérivés de dihydropyridines, pouvant être représentés par la formule générale I ci-après :



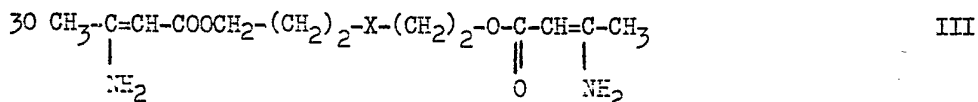
dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire contenant de 1 à 22  
10 atomes de carbone, un radical alkényle linéaire contenant de 3 à 18 atomes  
de carbone ou

alkynyle linéaire contenant de 3 à 11 atomes de carbone, un radical aralkyle, éventuellement substitué en position ortho ou para par un atome d'halogène ou par un radical méthyle ou méthoxy, un radical phényle, éventuellement substitué en position para par un radical méthoxy, un radical  $R_1-O-$   $(CH_2)_n-$  dans lequel :

- n prend la valeur 2, 3 ou 4
- R<sub>1</sub> représente un radical alkyle linéaire contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

20 Les composés de formule I ont été décrits dans les brevets français n°  
2.239.496, 2.405.937, 2.405.974, 2.407.236 et 2.439.215 et peuvent être  
préparés par les méthodes décrites dans lesdits brevets. Ils sont utilisés  
comme stabilisants thermiques des résines vinyliques à raison, d'après le  
brevet français n° 2.239.496, de 0,2 à 1,5% en poids par rapport à la  
25 résine.

On connaît également, pour la même application, les  $\beta$ -aminocrotonates de formules générales II ou III.



- 3 -

dans lesquelles :

$R_2$  représente un radical alkyle linéaire comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ou

un mélange de radicaux alkyles linéaires contenant de 16 à 18 atomes de carbone et X représente un atome de soufre ou d'oxygène ou une simple liaison.  $R_2$  peut représenter en particulier un radical méthyle, éthyle ou octyle.

Les  $\beta$ -aminocrotonates II et III sont des stabilisants thermiques organiques bien connus des résines vinyliques.

10 Ainsi, ces agents sont décrits, avec cette application, dans l'ouvrage de René LEFAUX : "Les Matières Plastiques dans l'Industrie Alimentaire" (C.F.E., 1972, p. 230-232 et 527). Il sont usuellement introduits dans les masses à stabiliser dans une proportion d'ordre de 0,5 à 1,5% en poids.

Parmi ces aminocrotonates, on utilise en particulier comme stabilisants  
15 thermiques :

- le  $\beta$ -aminocrotonate de butane-diol,
- le  $\beta$ -aminocrotonate de thiodiglycol,
- le  $\beta$ -aminocrotonate d'un mélange d'alcools en  $C_{16}$  -  $C_{18}$ ,
- le  $\beta$ -aminocrotonate de méthyle.

20 Or, il est également bien connu que ces divers agents stabilisants, notamment, dans leur application dans l'Industrie Alimentaire, présentent l'inconvénient de donner lieu à divers phénomènes gênants, tels que migration vers les aliments, sublimation, phosphorescence, qui sont d'autant plus marqués que leur proportion est plus élevée. Ainsi, ce problème a été  
25 évoqué dans le brevet français n° 2.405.974.

De même, dans le cas de l'application de ces stabilisants aux copolymères vinyliques, utilisés par exemple dans la fabrication de disques, la réduction de leur proportion est recherchée dans la mesure où cela améliorerait la qualité auditive.

30 Il est évident que la réduction de la proportion de stabilisant est aussi recherchée dans toutes les applications car elle permet la diminution du coût de la stabilisation.

L'invention repose sur la découverte que l'association d'une dihydropyridine

- 4 -

du type I avec un dérivé  $\beta$ -aminocrotonique du type II ou III donne lieu à un effet de synergie des pouvoirs stabilisants de chacun de ces produits, permettant ainsi, aussi bien d'utiliser, pour un pouvoir stabilisant équivalent, des quantités bien plus faibles des deux produits, que d'obtenir  
5 un pouvoir stabilisant bien supérieur avec les quantités usuelles de ces produits.

Cette possibilité d'utiliser des taux inférieurs de stabilisant est particulièrement intéressante dans le cas des résines destinées à la fabrication d'emballages alimentaires. Il y a, en effet, intérêt de réduire les  
10 taux de stabilisants dans le chlorure de polyvinyle à usage alimentaire, pour réduire au maximum la migration dans les aliments et, par suite, les problèmes de toxicité.

Un autre avantage procuré par les associations de l'invention réside dans la stabilisation des copolymères vinyliques, destinés à la fabrication des  
15 disques, dont la qualité auditive est améliorée lors de la mise en œuvre de faibles quantités de stabilisants, tout en réduisant le coût de la stabilisation.

Un autre avantage encore que les associations de l'invention apportent aux formulations de copolymères vinyliques réside dans la constatation qu'elles  
20 ne modifient pas la durée du temps de collage lors de leur mise en œuvre. Cette propriété est importante car elle permet le passage du compound PVC sur les machines industrielles pour la phase d'extrusion-soufflage. Par ailleurs, au surplus, elle peut permettre parfois d'abaisser les taux des lubrifiants internes et externes dans les formules correspondantes.

25 En ce qui concerne les applications alimentaires des compositions de résines vinyliques stabilisées selon l'invention, on sait d'après les brevets français mentionnés ci-dessus, que les composés de formule I ont une faible toxicité aiguë, la  $DL_{50}$  dépassant 2 g/kg par voie orale chez la souris. De même, les  $\beta$ -aminocrotonates sont des composés dépourvus de toute toxicité;  
30 ils ont la qualité de stabilisants alimentaires. A titre d'exemple, la  $DL_{50}$  chez le rat du  $\beta$ -aminocrotonate de butanediol est supérieure à 4 g/kg et celle du  $\beta$ -aminocrotonate de thiodiglycol supérieur à 7,24 g/kg.

Il apparaît donc que les associations de l'invention ne poseront pas de

- 5 -

problème de toxicité et que leur utilisation pour la stabilisation des emballages alimentaires peut être envisagée, la migration étant d'autant plus faible que les quantités de stabilisants à mettre en oeuvre sont faibles, ce qui représente un des avantages importants de l'invention.

5 On rappellera d'ailleurs que les  $\beta$ -aminocrotonates sont insolubles dans l'eau et sont agréés, tant en France que dans la C.E.E., comme stabilisants alimentaires depuis plusieurs années.

L'étude expérimentale des associations selon l'invention a permis de montrer que :

10 1. Les constituants de ces associations sont compatibles entre eux et avec les résines vinyliques (homo- et copolymères).

2. Les associations stabilisent à la chaleur le chlorure de polyvinyle et ses copolymères et permettent de réduire les quantités de stabilisant  $\beta$ -aminocrotonique.

15 Il est très avantageux de pouvoir abaisser par l'emploi des associations de l'invention la quantité de stabilisant  $\beta$ -aminocrotonique dans les formules destinées à l'emballage des aliments, car ce type de stabilisant confère souvent un goût ammoniacal aux aliments, lorsqu'il est utilisé en quantité nécessaire à la stabilisation.

20 3. Les associations stabilisent à la lumière le chlorure de polyvinyle et ses copolymères.

4. Les composés de formule I et les composés  $\beta$ -aminocrotoniques manifestent lorsqu'ils sont associés, une synergie de leurs propriétés stabilisantes thermiques.

25 L'invention vise donc :

- En premier lieu, des compositions destinées à être incorporées dans des masses de résines vinyliques, en vue de les stabiliser vis-à-vis des actions dégradantes de la chaleur, de la lumière et des agents chimiques oxydants; ces compositions consistant dans l'association d'un dérivé de dihydro-

30 pyridine tel que défini par la formule I ci-dessus, et d'un  $\beta$ -aminocrotonate tel que défini par les formules II et III ci-dessus, la proportion de chacun de ces agents dans cette association étant telle que la quantité de l'agent I est de 0,01 à 0,5%, et de préférence de 0,01 à 0,3%,

- 6 -

par rapport au poids de la masse de résine et la quantité de l'agent II et III est de 0,1 à 1,0% et de préférence, de 0,1 à 0,5%, par rapport au poids de la masse de résine.

- En second lieu, un procédé pour la stabilisation des masses de résines vinyliques contre l'action dégradante de la chaleur, de la lumière et des agents oxydants chimiques, ce procédé consistant à introduire dans cette masse une composition telle que définie ci-dessus.
- En troisième lieu, des masses de résines vinyliques, stabilisées vis-à-vis de la chaleur, de la lumière et des agents oxydants chimiques, grâce au fait qu'y est incorporée une composition telle que définie ci-dessus.
- En quatrième lieu, les applications de ces masses de résines vinyliques à la fabrication d'articles commerciaux et industriels, notamment, mais non limitativement, destinés à l'Industrie Alimentaire.

Le phénomène de synergie résultant de la mise en oeuvre des compositions stabilisantes selon l'invention peut, comme il a été indiqué plus haut, prendre plusieurs aspects.

Ainsi notamment dans l'Industrie Alimentaire, il peut être avantageux de diminuer les proportions d'agents stabilisants pour obtenir les effets stabilisants nécessaires et suffisants déjà connus, mais sans les inconvénients qui résultaient antérieurement des proportions plus élevées de ces agents.

De même, on peut souhaiter diminuer la proportion de l'un seulement des agents utilisés, en tirant parti de l'action de synergie résultant de la présence d'une petite proportion de l'autre agent.

- 25 On peut également rechercher une action stabilisante différente, par exemple en précocité, en durée, et/ou vis-à-vis d'un degré d'agressivité plus important des conditions provoquant la dégradation, par exemple, vis-à-vis d'une température plus élevée ou d'une atmosphère plus corrosive.

Il est donc possible de moduler l'application de l'invention en fonction des objectifs à atteindre, en faisant varier, non seulement la nature de chacun des composants de l'association, mais aussi ses proportions relatives, ces facteurs dépendant eux-mêmes aussi de la nature de la masse de résine traitée.

- 7 -

Les études expérimentales ci-après font ressortir ce large éventail de possibilités. Bien entendu, les compositions stabilisantes selon l'invention sont incorporées à la masse de résines par des moyens connus.

Pour la facilité de présentation des résultats, on a désigné comme suit  
5 les composés formant les associations selon l'invention :

Composés de formule I

	Diméthyl-2,6 dicarbooctyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28502
	Diméthyl-2,6 dicarbomethoxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28504
	Diméthyl-2,6 dicarbododécyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28507
10	Diméthyl-2,6 dicarbopropyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28509
	Diméthyl-2,6 dicarboallyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28511
	Diméthyl-2,6 dicarbobenzyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28512
	Diméthyl-2,6 dicarbopropargyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28513
	Diméthyl-2,6 dicarbo (méthoxy-4' phényloxy)-3,5 dihydro-1,4	
15	pyridine	L 28541
	Diméthyl-2,6 dicarbo (phénoxy-2' éthoxy)-3,5 dihydro-1,4	
	pyridine	L 28538
	Diméthyl-2,6 dicarbotétradécyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28590
	Diméthyl-2,6 dicarbodécyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28591
20	Diméthyl-2,6 dicarbotridécyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28596
	Diméthyl-2,6 dicarbooctadécyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28599
	Diméthyl-2,6 dicarbobéhényloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28601
	Diméthyl-2,6 dicarbopalmitoyloxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine	L 28603

Un composé de formule I dans laquelle R représente le radical alkylique  
25 du DOBANOL 23 (mélange d'alcools primaires contenant de 12 à 15 atomes de carbone et commercialisé par SHELL-CHIMIE) est représenté par le code L 28597 tandis que le code L 28604 correspond à un composé de formule I dans laquelle R représente le radical alkylique de l'ALFOL 10-14 (mélange d'alcools primaires contenant de 10 à 14 atomes de carbone et commercialisé par CONDEA-CHIMIE).  
30

Dérivés de  $\beta$ -aminocrotonate

	- $\beta$ -Aminocrotonate de butanediol	4
	- $\beta$ -Aminocrotonate de thiodiglycol	5
35	- $\beta$ -Aminocrotonate d'un mélange d'alcools contenant de 16 à 18 atomes de carbone	6



-  $\beta$ -Aminocrotonate de méthyle

7

A. Etude de la compatibilité des composés de formule I et des  $\beta$ -aminocrotonates

5 On a tout d'abord vérifié la parfaite compatibilité des dihydropyridines de formule I et des  $\beta$ -aminocrotonates dans les résines vinyliques.

Pour cela, on a montré que l'incorporation dans une résine vinylique d'un stabilisant de formule I et d'un stabilisant aminocrotonique augmentait la stabilité de ladite résine.

Etude de la stabilité thermique statique

10

a) Stabilisation du chlorure de polyvinyle

L'étude de la stabilisation thermique de la résine ci-dessous a été réalisée selon la méthode décrite dans le brevet français n° 2.273.841.

15

La résine testée a subi un calandrage dans un mélangeur à cylindres chauffants portés à une température de 160°C et les feuilles rigides obtenues sont alors soumises à des séjours en étuve, à la température de 210°C, jusqu'à début de carbonisation.

On utilise pour ce traitement une étuve ventilée et thermostatisée.

20

On compare alors l'évolution de la coloration d'une feuille contenant le stabilisant à tester à celle d'une feuille obtenue dans les mêmes conditions mais sans stabilisant, les colorations étant évaluées selon l'échelle de GARDNER.

On a utilisé la résine suivante :

25 Ingrédients

Parties en poids

Chlorure de polyvinyle (SOLVIC 258 RD de SOLVAY)	100
Résine acrylique	8
Huile de soja époxydée	4
30 Stéarate de calcium	0,2
Huile de ricin hydrogénée	1,2
Trimontanate de glycéryle	0,4
Stabilisant(s)	0,3

Les bandes de stabilité ont été maintenues en étuve pendant 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 et 21 minutes et on a obtenu les résultats suivants :

TABLEAU 1

	Stabilisant				Temps en minutes							
N°	N° code	Conc.	N°	Conc.	0	3	6	9	12	15	18	21
5	-	-	4	0,3	1	1	<2	8	14	17	-	-
	L 28504:	0,2	4	0,1	1	1	>2	6	9	13	-	-
	L 28507:	0,2	4	0,1	1	1	<3	8,5	13	16	-	-
	L 28511:	0,2	4	0,1	1	1	>2	6	8,5	<11	-	-
10	L 28512:	0,2	4	0,1	1	1	>2	7	>8	>11	-	-
	L 28597:	0,2	4	0,1	1	1	<3	>7	<11	>18	-	-
	-	-	6	0,3	1	>1	3	10,5	14	17	-	-
	L 28504:	0,2	6	0,1	1	>1	3	6	9	11	-	-
	L 28507:	0,2	6	0,1	1	>1	>3	10,5	11	15	-	-
15	L 28511:	0,2	6	0,1	1	>1	>2	6	7	10,5	-	-
	L 28512:	0,2	6	0,1	1	>1	>2	7	10	11	-	-
	L 28597:	0,2	6	0,1	1	>1	3	8,5	11	13	-	-
	-	-	5	0,3	1	1	>1	3	5	<12	15	18
	L 28504:	0,2	5	0,1	1	1	>1	3	4	6	10,5	16
20	L 28507:	0,2	5	0,1	1	1	>1	3	>4	11	16	18
	L 28511:	0,2	5	0,1	1	1	>1	>2	>3	6	10	14
	L 28512:	0,2	5	0,1	1	1	>1	<3	4	9,5	11	14
	L 28597:	0,2	5	0,1	1	1	>1	4	7	11	14	17
	-	-	7	0,3	1	1	4	>11	15	>18	-	-
25	L 28504:	0,2	7	0,1	1	1	3	8	10,5	16	-	-
	L 28507:	0,2	7	0,1	1	1	4	9	11 brûlé	-	-	-
	L 28511:	0,2	7	0,1	1	1	>2	7,5	10	16	-	-
	L 28512:	0,2	7	0,1	1	1	4	8	11	17	-	-
	L 28597:	0,2	7	0,1	1	1	>4	10,5	14	>18	-	-

- 10 -

	:	-	:	-	:	4	:	0,3	:	1	:	1	:	4	:	11	:	< 13	:	17	:	-	:	-	:		
	:	L 28509	:	:	:	0,2	:	4	:	0,1	:	1	:	< 2	:	< 2	:	< 8	:	9	:	< 11	:	17	:	-	:
	:	L 28513	:	:	:	0,2	:	4	:	0,1	:	1	:	< 2	:	4	:	8	:	9,5	:	14	:	16	:	-	:
	:	L 28588	:	:	:	0,2	:	4	:	0,1	:	1	:	< 2	:	> 3	:	9,5	:	10,5	:	15:brûlé	:	-	:	-	:
5	:	L 28604	:	:	:	0,2	:	4	:	0,1	:	1	:	1	:	< 3	:	6	:	8,5	:	11	:	14	:	-	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	
	:	-	:	-	:	6	:	0,3	:	1	:	< 2	:	10	:	14	:	16	:	-	:	-	:	-	:	-	:
	:	L 28588	:	:	:	0,2	:	6	:	0,1	:	1	:	< 2	:	4	:	9	:	> 11	:	-	:	-	:	-	:
	:	L 28599	:	:	:	0,2	:	6	:	0,1	:	1	:	2	:	8,5	:	11	:	14	:	-	:	-	:	-	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	
	:	-	:	-	:	5	:	0,3	:	1	:	1	:	1	:	1	:	5	:	11	:	-	:	-	:	-	:
10	:	L 28588	:	:	:	0,2	:	5	:	0,1	:	1	:	1	:	1	:	2	:	5	:	10,5	:	-	:	-	:
	:	L 28599	:	:	:	0,2	:	5	:	0,1	:	1	:	1	:	1	:	2	:	5	:	< 11	:	-	:	-	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	
	:	-	:	-	:	4	:	0,3	:	1	:	1	:	> 1	:	< 2	:	> 4	:	14	:	-	:	-	:	-	:
	:	L 28590	:	:	:	0,2	:	4	:	0,1	:	1	:	1	:	> 1	:	< 2	:	4	:	11	:	-	:	-	:
	:	L 28601	:	:	:	0,2	:	4	:	0,1	:	1	:	1	:	< 2	:	> 2	:	4	:	< 12	:	-	:	-	:
15	:	L 28603	:	:	:	0,2	:	4	:	0,1	:	1	:	1	:	< 2	:	3	:	4	:	> 11	:	-	:	-	:

Tous les résultats montrent la supériorité des associations selon l'invention sur les  $\beta$ -aminocrotonates utilisés seuls, et montrent donc la parfaite compatibilité des dihydropyridines de formule I et des  $\beta$ -aminocrotonates dans les résines vinyliques.

20      b) Stabilisation des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Chlorure de vinyle-Acétate de vinyle (LUCOVYL MA 6035 de RHONE-POULENC)	65
25	Chlorure de vinyle-Acétate de vinyle (LUCOVYL GA 8502 de RHONE-POULENC)	25
	Chlorure de polyvinyle (LUCOVYL MB 1000 de RHONE-POULENC)	10
	Stéarate de calcium	0,3
	Stabilisant(s)	0,5

30      Les bandes de stabilité sont maintenues dans une étuve ventilée à 185°C pendant 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 et 16 minutes et leur coloration a été chiffrée selon l'échelle GARDNER.

On a obtenu les résultats suivants :

[illegible]

:	-	:	-	:	5	:	0,5	:	1:	1:	>2:	5:	7:	11:	14:	18:	:	:
:	L 28504:	0,5	:	-	:	-	:	1:	2:	3:	7:	14:	18:	18:	brûlé:	-	:	:
:	L 28504:	0,2	:	5	:	0,3	:	1:	2:	<3:	4:	>7:	<11:	<11:	18:	brûlé:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	-	:	-	:	5	:	0,5	:	1:	1:	2:	5:	11:	16:	18:	brûlé:	-	:
5	:	L 28511:	0,5	:	-	:	-	:	>2:	>2:	>2:	4:	10:	13:	brûlé:	-	:	-
:	L 28511:	0,2	:	5	:	0,3	:	>2:	>2:	>2:	4:	8:	>10:	16:	brûlé:	-	:	:
:	L 28512:	0,5	:	-	:	-	:	>2:	>2:	3:	7:	12:	18:	brûlé:	-	:	-	:
:	L 28512:	0,2	:	5	:	0,3	:	>2:	>2:	>2:	<4:	8:	11:	18:	brûlé:	-	:	:

La supériorité des associations selon l'invention sur les composés  
10 de formule I et sur les  $\beta$ -aminocrotonates utilisés seuls est par-  
ticulièrement nette dans le tableau ci-dessus.

On a effectué les mêmes essais avec la résine suivante :

<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
Chlorure de vinyle-Acétate de vinyle 15 (LUCOVYL MA 6035)	80
Chlorure de polyvinyle (LUCOVYL MB 1000)	20
Stéarate de calcium	0,5
Stabilisant(s)	0,2 à 0,5

20 - On a obtenu les résultats suivants :

TABLEAU 3

Stabilisant				Temps en minutes							
N°code	Conc.	N°	Conc.	0	2	4	6	8	10	12	
	-	-	4 : 0,5	1	1	>2	>4	>11	12	15	
25	:L 28504:	0,15:	4 : 0,15	1	1	2	>3	4	>10	<12	
	:L 28504:	0,10:	4 : 0,10	1	1	>2	4	10	11	>13	
	-	-	4 : 0,5	1	2	3	8,5	12	15	18	
	:L 28511:	0,15:	4 : 0,15	1	2	<3	>5	9	<13	>16	
	:L 28512:	0,15:	4 : 0,15	1	2	<3	>5	10	13	17	
30	:L 28588:	0,15:	4 : 0,15	1	2	<3	5	10	>13	>17	
	-	-	4 : 0,5	1	2	3	8,5	12	15	18	
	:L 28511:	0,15:	4 : 0,15	1	2	<3	>5	9	<13	>16	
	:L 28512:	0,15:	4 : 0,15	1	2	<3	>5	10	13	17	
	:L 28588:	0,15:	4 : 0,15	1	2	<3	5	10	>13	>17	

	:	-	:	-	:	5 :	0,5 :	1 :	> 1 :	3 :	4 :	10,5:	12:	17:
	:	L	28504:	0,15:	5 :	0,15:	1 :	> 1 :	< 3 :	< 4 :	5 :	10:	13:	
	:	L	28511:	0,15:	5 :	0,15:	1 :	> 1 :	3 :	8 :	< 10 :	> 10:	> 11:	
	:	L	28512:	0,15:	5 :	0,15:	1 :	> 1 :	3 :	8 :	< 11 :	> 11:	> 12:	
5	:	L	28588:	0,15:	5 :	0,15:	1 :	> 1 :	3 :	8 :	< 11 :	> 11:	> 12:	
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	-	:	-	:	7 :	0,15:	1 :	1 :	4 :	11 :	13 :	16:	18:
	:	L	28504:	0,15:	7 :	0,15:	1 :	1 :	< 3 :	< 4 :	8 :	< 11:	14:	
	:	L	28511:	0,15:	7 :	0,15:	1 :	1 :	4 :	6 :	> 7 :	12:	14:	
	:	L	28512:	0,15:	7 :	0,15:	1 :	1 :	< 4 :	5 :	7 :	12:	17:	
10	:	L	28588:	0,15:	7 :	0,15:	1 :	1 :	4 :	< 6 :	9 :	12:	17:	

On voit, à la lecture des résultats ci-dessus, que 0,3 partie d'un mélange d'un composé de formule I (0,15 partie) et d'un composé aminocrotonique (0,15 partie) possède un pouvoir stabilisant supérieur ou égal à celui obtenu avec 0,5 partie du même  $\beta$ -aminocrotonate. Cela permet de diminuer la quantité de stabilisant dans la résine et l'on a vu plus haut que cette diminution permettait d'améliorer la qualité auditive des disques fabriqués avec des copolymères vinyliques tel celui ci-dessus et également d'en diminuer le prix de revient.

On a également obtenu des résultats comparables avec la résine ci-dessous :

20	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Chlorure de vinyle-Acétate de vinyle (LUCOVYL MA 6035)	80
	Chlorure de polyvinyle (RB 8010)	20
25	Stéarate de calcium	0,5
	Stabilisant(s)	0,3 ou 0,5

Les résultats obtenus sont repris dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 4

Stabilisant		Temps en minute									
N°Code	Conc.	N°	Conc.	0	2	4	6	8	10	12	14
-	-	4	0,5	1	>1	>2	4	>5	10	17	brûlé:
L 28504	0,15	4	0,15	1	>1	<2	3	<5	<9	16	brûlé:
L 28511	0,15	4	0,15	1	1	>2	>3	4	<9	16	brûlé:

- 14 -

	:	-	:	-	:	5	:	0,5	:	>1	:	>1	:	2	:	<3	:	8	:	12	:	14	:	17	:		
	:	L 28504	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	>1	:	>1	:	<2	:	3	:	>4	:	8,5	:	11	:	13	:
	:	L 28511	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	1	:	1	:	2	:	4	:	<7	:	8,5	:	>12	:	>15	:
	:	L 28512	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	1	:	1	:	2	:	3	:	<7	:	10	:	>12	:	13	:
5	:	L 28588	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	1	:	1	:	<2	:	3	:	8	:	10,5	:	>12	:	15	:
	:		:	:	:		:		:		:		:		:		:		:		:		:		:		
	:	-	:	-	:	5	:	0,5	:	>1	:	>1	:	2	:	<3	:	8	:	12	:	14	:	17	:		
	:	L 28504	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	>1	:	>1	:	<2	:	3	:	>4	:	8,5	:	11	:	13	:
	:	L 28503	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	1	:	1	:	>2	:	4	:	8	:	11	:	<13	:	17	:
	:	L 28511	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	1	:	1	:	2	:	4	:	<7	:	8,5	:	>12	:	>15	:
10	:	L 28512	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	1	:	1	:	2	:	3	:	<7	:	10	:	>12	:	13	:
	:	L 28588	:	:	:	0,15	:	5	:	0,15	:	1	:	1	:	<2	:	3	:	8	:	10,5	:	>12	:	15	:

Il apparaît d'après le tableau ci-dessus qu'il suffit d'employer un mélange selon l'invention composé de 0,15 partie de chacun des constituants pour obtenir une stabilisation équivalente à celle produite par 0,5 partie de  $\beta$ -aminocrotonate utilisé seul.

On a enfin réalisé des essais avec la résine ci-dessous :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Chlorure de vinyle-Acétate de vinyle (SOLVIC 547 SA de SOLVAY)	80
20	Chlorure de polyvinyle (LACQVIL SO71 de ATO-CHIMIE)	20
	Stéarate de calcium	0,5
	Stabilisant(s)	0,3 ou 0,5

On a obtenu les résultats ci-dessous :

25 TABLEAU 5

Stabilisant				Temps en minutes									
N°Code	Conc.	N°	Conc.	0	2	4	6	8	10	12	14		
-	-	4	0,5	1	>1	>2	4	>5	10	17	-		
L 28504	0,15	4	0,15	1	>1	<2	3	<5	<9	16	-		
L 28511	0,15	4	0,15	1	1	>2	>3	4	<9	16	-		
-	-	5	0,5	>1	>1	2	<3	8	12	14	17		
L 28504	0,15	5	0,15	>1	>1	<2	3	>4	8,5	11	13		
L 28511	0,15	5	0,15	1	1	2	4	<7	8,5	>12	>15		

- 15 -

	:L 28512:	0,15:	5 : 0,15:	1 :	1 :	2 :	3 :	< 7 :	10 :	> 12 :	13 :
	:L 28588:	0,15:	5 : 0,15:	1 :	1 :	< 2 :	3 :	8 :	10,5:	> 12 :	15 :
	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	- :	- :	7 :	0,5 :	> 1 :	< 2 :	4 :	10 :	12 :	16 :
	:L 28504:	0,15:	7 : 0,15:	1 :	1 :	1 :	> 3 :	7,5:	11 :	15 :	- :
5	:L 28507:	0,15:	7 : 0,15:	1 :	1 :	< 2 :	7 :	8,5:	10 :	16 :	- :
	:L 28511:	0,15:	7 : 0,15:	1 :	1 :	> 2 :	< 7 :	8,5:	> 11 :	> 15 :	- :
	:L 28512:	0,15:	7 : 0,15:	1 :	1 :	2 :	7 :	8,5:	11 :	15 :	- :
	:L 28588:	0,15:	7 : 0,15:	1 :	1 :	2 :	7 :	8,5:	11 :	15 :	- :

10 Ces résultats confirment les conclusions tirées des essais précédents.

c) Stabilisation des copolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène

Les essais ont été effectués en une étuve ventilée à 210°C avec la résine suivante :

15	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Chlorure de vinyle (SOLVIC 258 RD)	90
	Chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène (GEON 222)	10
20	Résine acrylique	8
	Huile de soja époxydée	4
	Stéarate de calcium	0,2
	Huile de ricin hydrogéné	1,2
	Trimontanate de glycéryle	0,4
25	Stabilisant(s)	0,3

On a obtenu les résultats ci-dessous :

TABLEAU 6

Stabilisant		Temps en minutes									
N°code	Conc.	N°	Conc.	0	3	6	9	12	15	18	21
30	-	-	4 : 0,3 :	1 :	> 1 :	2 :	9 :	15 :	17 :	-	-
	:L 28504:	0,2 :	4 : 0,1 :	1 :	> 1 :	< 3 :	> 7 :	< 11 :	15 :	-	-
	:L 28507:	0,2 :	4 : 0,1 :	1 :	> 1 :	4 :	9 :	> 14 :	17 :	-	-
	:L 28511:	0,2 :	4 : 0,1 :	1 :	> 1 :	2 :	6 :	7 :	8,5:	-	-



- 16 -

	:L 28512:	0,2 : 4 : 0,1 :	1 : >1 :	3 :	6 :	8 : 10,5 :	- :	- :	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	- : - : 4 : 0,3 :	1 :	1 : >1 :	>3 :	10 : <12 :	17 :	- :	:
	:L 28513:	0,2 : 4 : 0,1 :	1 :	1 : >2 :	>3 :	>7 : 10,5 :	14 :	- :	:
	:L 28597:	0,2 : 4 : 0,1 :	1 :	1 : >2 :	>3 :	7 : 9 :	14 :	- :	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:
5	:	- : - : 5 : 0,3 :	1 :	1 :	1 : <3 :	10 : <12 :	15 :	17 :	:
	:L 28504:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 :	1 : <3 :	6 : 7,5 :	10,5 : <14 :		:
	:L 28507:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 :	1 : <3 :	6 :	8 :	11 :	15 :
	:L 28511:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 :	1 : <3 :	6 :	7 :	11 :	14 :
	:L 28512:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 :	1 : <3 :	6 :	8 : <11 :	14 :	:
10	:L 28588:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 :	1 : 3 :	6 :	8,5 :	11 :	14 :
	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	- : - : 5 : 0,3 :	1 :	1 : >1 :	>2 :	10,5 :	14 :	17 :	- :
	:L 28513:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 : >1 :	>2 :	6 :	11 :	14 :	- :
	:L 28590:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 : >1 :	<3 :	10,5 : <13 :	16 :	- :	:
	:L 28597:	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 : >1 :	>2 :	>6 : 10,5 : <14 :	- :		:
15	:L 28601 :	0,2 : 5 : 0,1 :	1 :	1 : >1 :	4 :	10 :	14 :	16 :	- :
	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	- : - : 7 : 0,3 :	1 :	>1 :	5 : >11 :	16 :	18 : brûlé :	- :	:
	:L 28504:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	>1 :	>3 :	7 :	9 :	14 : brûlé :	- :
	:L 28507:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	1 :	3 :	7 : <11 :	14 : brûlé :	- :	:
	:L 28511:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	1 : >2 :	8 : <10 :	14 : brûlé :	- :		:
20	:L 28512:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	1 : >2 :	6 :	10 :	11 :	17 :	- :
	:L 28588:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	1 : 3 :	7 : <11 :	14 :	18 :	- :	:
	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	- : - : 7 : 0,3 :	1 :	>1 :	4 :	11 :	17 :	18 : - :	- :
	:L 28513:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	>1 :	3 :	7 : 10,5 :	13 :	- :	- :
	:L 28590:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	>1 :	4 :	8 :	13 :	16 :	- :
25	:L 28597:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	>1 :	3 : >7 :	10,5 : <13 :	- :	- :	:
	:L 28601:	0,2 : 7 : 0,1 :	1 :	>1 : <4 :	10 :	13 :	16 :	- :	- :
	:	:	:	:	:	:	:	:	:
	:	- : - : 6 : 0,3 :	1 :	>1 :	4 : <12 :	17 : brûlé :	- :	- :	:
	:L 28504:	0,2 : 6 : 0,1 :	1 :	>1 :	3 :	7 :	10 : brûlé :	- :	- :
	:L 28507:	0,2 : 6 : 0,1 :	1 :	1 : >2 :	7 : 10,5 :	brûlé :	- :	- :	:

- 17 -

:L 28511: 0,2 : 6 : 0,1 : 1 : >1 : 3 : 7,5 : 10 : brûlé : - : - :  
 :L 28512: 0,2 : 6 : 0,1 : 1 : 1 : 3 : 7,5 : >10 : 17 : - : - :

Ces résultats montrent clairement la supériorité des associations selon l'invention sur le  $\beta$ -aminocrotonate utilisé seul.

##### 5 Conclusions :

L'ensemble des résultats ci-avant prouve de manière nette la parfaite compatibilité des composés de formule I et des  $\beta$ -aminocrotonates dans les résines vinyliques.

De plus, on sait maintenant que l'emploi des associations selon l'invention 10 permet, tout en gardant une stabilisation équivalente, de diminuer la quantité globale de stabilisants dans la résine, ce qui se révèle intéressant à double titre :

- d'une part en diminuant le prix de revient de la stabilisation
- d'autre part en améliorant la qualité des produits finis obtenus (par 15 exemple les emballages alimentaires qui polluent moins leur contenant).

Enfin, on a vu (Tableau 2) que pour les copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle, il y avait synergie des pouvoirs stabilisants des différents constituants des associations selon l'invention.

##### 20 B. Etude de la synergie du pouvoir stabilisant des composés de formule I et des $\beta$ -aminocrotonates

Dans le chapitre A, on a déjà montré la supériorité des associations selon l'invention sur les  $\beta$ -aminocrotonates utilisés seuls pour toutes les résines et sur les composés de formule I utilisés seuls (pour les copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle).

25 On a également découvert que les associations selon l'invention étaient pour le chlorure de polyvinyle à la fois supérieures aux aminocrotonates et aux composés de formule I utilisés seuls, et qu'il y avait donc synergie des pouvoirs stabilisants de chacun des constituants de l'invention pour ces résines également.

30 Cette synergie a été mise en évidence en étudiant la stabilité thermique dynamique de résines de chlorure de polyvinyle contenant comme stabilisant soit un composé de formule I, soit un  $\beta$ -aminocrotonate, soit une association des deux.

On a pour cela effectué l'essai suivant :

- 18 -

On verse la résine sur des cylindres dont la température est stabilisée à 210°C et on prélève à intervalle régulier de temps, jusqu'à dégradation totale de la résine ou collage sur les cylindres, des échantillons dont on évalue la coloration selon l'échelle GARDNER.

- 5 Cet essai permet de suivre l'évolution de la coloration d'une éprouvette soumise à une dégradation à la fois thermique et mécanique, ainsi que de suivre la décroissance de la stabilisation au cours de l'essai.

On a utilisé la résine ci-dessous :

	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
10	Chlorure de polyvinyle (SOLVIC 258 RD)	100
	Résine acrylique	8
	Huile de soja époxydée	4
	Stéarate de calcium	0,2
15	Stéarate de zinc	0,1
	Huile de ricin hydrogénée	1,2
	Trimontanate de glycéryle	0,4
	Stabilisant(s)	0,3

On a obtenu les résultats ci-dessous :

20 TABLEAU 7 (voir page 19)

Stabilisant		Temps en minutes															
N° Code	Conc.	N°	Conc.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	16
-	-	4	0,3	3	>3	4	8	9	9	10	>10	<11	<13	15	-		
L 28504	0,3	-	-	<3	3	4	6	8	>8	>9	>10	<13	16	18	-		
L 28504	0,2	4	0,1	>2	<3	3	>4	5	>6	7	>8	<9	10	12	-		
L 28507	0,3	-	-	<3	3	5	>6	8	<9	>9	>10	<13	16	18	-		
L 28507	0,2	4	0,1	>2	<3	3	4	<5	>6	7	>8	<9	>10	15	-		
L 28591	0,3	-	-	<3	3	4	6	8	<9	<10	>10	<13	16	18	-		
L 28591	0,2	4	0,1	>2	<3	3	4	5	>6	7	>8	<9	10	12	-		
-	-	4	0,3	>2	3	5	5	<9	9	9	10	<11	<12	13	-		
L 28511	0,3	-	-	3	3	4	6	<7	7	>7	<9	>11	13	16	-		
L 28511	0,2	4	0,1	3	3	>3	>3	<4	>4	6	7	<9	9	11	-		
L 28512	0,3	-	-	3	4	4	5	>5	7	<9	<10	>11	14	16	-		
L 28512	0,2	4	0,1	>2	<3	>3	>3	<5	>5	6	<7	<9	9	11	-		

[illegible]

: -	: -	: 5	: 0,3	: 2+	: 2+	: 2+	: 3	: 4	: 4	: < 7	: 9	: 10+	: 10+	: 11	: -
: : 28590	: 0,3	: -	: -	: 2+	: 2+	: 4+	: < 7	: 7	: 8	: < 9	: 10+	: 11-	: 12+	: 14	: -
: : 28590	: 0,2	: 5	: 0,1	: 2	: 2	: 2+	: 2+	: 3	: 3	: 4	: 6+	: 9-	: 10+	: 10+	: -
: : 28596	: 0,3	: -	: -	: 2+	: 3	: 4+	: 7	: 9-	: 10-	: 10+	: 11-	: 11	: 13-	: -	
: : 28596	: 0,2	: 5	: 0,1	: 2	: 2	: 2+	: 3	: 3	: 3	: 4+	: 4+	: 7-	: 8+	: 9	: -
: -	: -	: 5	: 0,3	: 2+	: 2+	: 3-	: 3+	: 5	: 7-	: 9-	: 9	: 10-	: 10+	: 12-	: -
: : 28541	: 0,3	: -	: -	: 3+	: 3+	: 3+	: 4	: 8	: 9-	: 9	: 11-	: 11-	: 12-	: 15	: -
: : 28541	: 0,2	: 5	: 0,1	: 3	: 3+	: 4-	: 4	: 4	: 6	: 7	: 8+	: 8+	: 10+	: 11	: -
: -	: -	: 6	: 0,3	: 3-	: 3-	: 4	: 8	: 9	: 10+	: 10+	: 11+	: 15+	: 18	: 18+	
: : 28507	: 0,3	: -	: -	: 1+	: 2+	: 3+	: 5	: 7	: 8+	: 9	: 10+	: 11-	: 13-	: 17+	: 18
: : 28507	: 0,2	: 6	: 0,1	: 1+	: 2	: 2+	: 2+	: 3	: 7-	: 8+	: 9	: 10	: 11-	: 13-	: 17+
: : 28511	: 0,3	: -	: -	: 2+	: 3-	: 4	: 6	: 9-	: 10-	: 10	: 11-	: 12	: 17+	: 17+	: 18
: : 28511	: 0,2	: 6	: 0,1	: 2+	: 2+	: 2+	: 2+	: 4-	: 6+	: 8+	: 9	: 10-	: 11-	: 13-	: 17

- 22 -

Le signe + indique que la coloration se situe entre l'unité inférieure et la demi-unité supérieure, ainsi 3+ signifie que la coloration se situe entre 3 et 3,5. De même, le signe - signifie que la coloration est comprise entre la demi-unité inférieure et l'unité supérieure. Par ailleurs,  $>3$  signifie que la coloration est comprise entre 3 et 3+. Ces résultats montrent clairement la synergie du pouvoir stabilisant des composés de formule I et des  $\beta$ -aminocrotonates.

C. Etude de l'influence des associations selon l'invention sur le temps de collage

10 Les associations selon l'invention ont un effet particulièrement net sur l'allongement du temps de collage des copolymères du chlorure de vinyle, comparativement aux résines ne contenant pas l'association.

De plus, le temps de collage des résines stabilisées par l'association selon l'invention est comparable à celui des résines stabilisées uniquement par un composé de formule I.

Cet effet est très important car une diminution trop importante du temps de collage pourrait empêcher la transformation de la résine en produits finis.

On a réalisé l'essai ci-dessous :

20 La résine est malaxée puis calandree sur cylindres maintenus à une température comprise entre 165 et 170°C et l'on note le temps qui s'écoule entre le début du calandrage de la résine et le début du collage sur les cylindres.

On a utilisé la résine ci-dessous :

25	<u>Ingrédients</u>	<u>Parties en poids</u>
	Chlorure de vinyle-Acétate de vinyle (SOLVIC 547 SA)	80
	Chlorure de polyvinyle (LACQVYL S071 S)	20
30	Lubrifiant (IRGAWAX 280 de CIBA)	0,1
	Stéarate de calcium	0,5
	Stabilisant(s)	0,3

On a obtenu les résultats ci-dessous :

- 23 -

TABLEAU 8

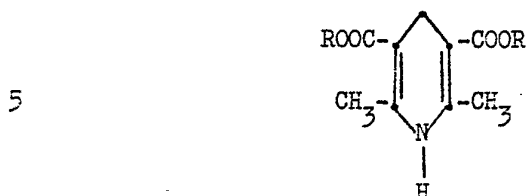
Stabilisant					Temps de collage (en minutes, secondes)
Code	Conc.	N°	Conc.		
5	:L 28504	: 0,3	: -	: -	22
	:L 28504	: 0,15	: 4	: 0,15	22,30
	:L 28502	: 0,3	: -	: -	24,10
	:L 28502	: 0,15	: 4	: 0,15	23
10	:L 28507	: 0,3	: -	: -	23,10
	:L 28507	: 0,3	: 4	: 0,15	22,45
	:L 28604	: 0,3	: -	: -	21,20
	:L 28604	: 0,15	: 4	: 0,15	22
15	:L 28590	: 0,3	: -	: -	22,10
	:L 28590	: 0,15	: 4	: 0,15	22,45
	:L 28599	: 0,3	: -	: -	26
	:L 28599	: 0,15	: 4	: 0,15	23,30
	:L 28601	: 0,3	: -	: -	23,30
	:L 28601	: 0,15	: 4	: 0,15	21,30

Ces résultats montrent que les associations selon l'invention ne modifient pas de manière nette les temps de collage.

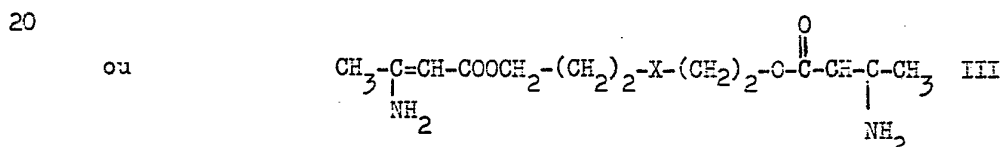


Revendications de brevet :

1. Nouvelle association stabilisante pour polymères et copolymères vinyliques caractérisée en ce qu'elle comprend un composé de formule générale :



dans laquelle R représente un radical alkyle linéaire contenant de 1 à 22 atomes de carbone, un radical alkényle linéaire contenant de 3 à 18 atomes de carbone, ou alkynyle linéaire contenant de 3 à 11 atomes de carbone, un radical aralkyle, éventuellement substitué en position, ortho ou para par un atome d'halogène ou par un radical méthyle ou méthoxy, un radical phényle, éventuellement substitué en position para par un radical méthoxy, un radical  $R_1-O-(CH_2)_n-$  dans lequel n prend la valeur 2, 3 ou 4 et  $R_1$  représente un radical alkyle linéaire contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle, et un dérivé  $\beta$ -aminocrotonique de formules générales :



dans lesquelles  $R_2$  représente un radical alkyle linéaire comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ou un mélange de radicaux alkyles linéaires contenant de 16 à 18 atomes de carbone et X représente une liaison ou un atome de soufre ou d'oxygène.

2. Nouvelle association selon la Revendication 1 caractérisée en ce que le dérivé  $\beta$ -aminocrotonique est choisi parmi le  $\beta$ -aminocrotonate de butane-diol, le  $\beta$ -aminocrotonate de thiodiglycol, le  $\beta$ -aminocrotonate de méthyle ou le  $\beta$ -aminocrotonate d'un mélange d'alcools contenant de 16 à 18 atomes de carbone.
3. Nouvelle association selon la Revendication 1 caractérisée en ce qu'elle

- 25 -

comprend de 0,01 à 0,5 partie en poids par 100 parties de résine, et de préférence de 0,01 à 0,3 partie, d'un composé de formule I, et de 0,1 à 1,0 partie en poids par 100 parties de résine, et de préférence de 0,1 à 0,5 partie d'un composé de formules II ou III.

- 5 4. Procédé de stabilisation à la chaleur de polymères et copolymères vinyliques caractérisé en ce que l'on introduit dans la résine de 0,3 à 0,5 partie en poids pour 100 parties de résine d'une association selon la Revendication 1.
- 10 5. Résines vinyliques contenant comme stabilisant une association selon la Revendication 1.
6. Résine vinylique selon la Revendication 5 consistant en chlorure de polyvinyle.
7. Résine vinylique selon la Revendication 5 consistant en un copolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle.
- 15 8. Résine vinylique selon la Revendication 5 consistant en un copolymère chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène.
9. Application des résines vinyliques selon la Revendication 5 à la fabrication d'articles commerciaux.
- 20 10. Application des résines vinyliques selon la Revendication 5 à la fabrication d'emballages alimentaires.