

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 janvier 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/02685 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08K 5/341

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02126

(22) Date de dépôt international : 3 juillet 2001 (03.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

00/08682 4 juillet 2000 (04.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **PRUD'HOMME, Christian** [FR/FR]; 19, rue du Commandant Faurax, F-69006 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **WATTREMEZ, Catherine**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: STABILISING HALOGENATED POLYMERS WITH PYRROLES OR DERIVATIVES THEREOF AND COMPOSITIONS CONTAINING THEM

(54) Titre : STABILISATION DE POLYMERES HALOGENES AU MOYEN DE PYRROLES OU DERIVES ET COMPOSITIONS LES COMPRENANT

(57) Abstract: The invention concerns a method for stabilising halogenated polymers using at least a compound selected among pyrroles or derivatives bearing in particular in the nitrogen α , a carboxylic function in acid or salified form, or an aryl radical optionally substituted. The invention also concerns a stabilising composition comprising at least a pyrrole or derivative and at least an additive selected among amino-uracils, dihydropyridines or mixtures thereof.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de stabilisation de polymères halogénés mettant en oeuvre au moins un composé choisi parmi les pyrroles ou dérivés portant notamment en α de l'azote, une fonction carboxylique sous forme acide ou salifiée, ou un radical aryle éventuellement substitué. L'invention a de même pour objet une composition stabilisante comprenant au moins un pyrrole ou dérivé et au moins un additif choisi parmi les amino-uracyles, les dihydropyridines ou leurs mélanges.



WO 02/02685 A2

STABILISATION DE POLYMERES HALOGENES AU MOYEN DE PYRROLES OU DERIVES ET COMPOSITIONS LES COMPRENANT

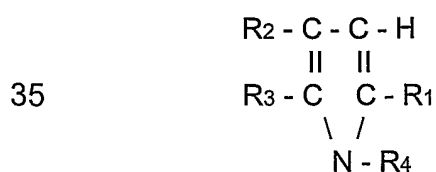
5 La présente invention a pour objet un procédé de stabilisation de polymères halogénés mettant en œuvre au moins un composé choisi parmi les pyrroles ou dérivés, ainsi qu'une composition stabilisante comprenant au moins un pyrrole ou dérivé et au moins un additif choisi parmi les amino-uracyles, les dihydropyridines ou leurs mélanges.

10 Les polymères halogénés, et notamment les polymères chlorés, nécessitent l'emploi d'additifs de stabilisation, qui agissent lors de la mise en forme des polymères, ou bien encore après la mise en forme de ces derniers (vieillessement). En effet, ces polymères sont sensibles à la chaleur et à la lumière. La sensibilité à la chaleur se constate par une dégradation de la coloration de la pièce de polymère, qui
15 passe alors d'une couleur initiale claire (blanc à jaune clair) au marron, puis au noir.

De nombreux additifs ont été développés jusqu'à présent dans le but de stabiliser les polymères halogénés. Ainsi, il est connu de mettre en œuvre des carboxylates de métaux alcalino-terreux (calcium) et/ou de transition (zinc), des composés de type organo-étain, ou encore à base de plomb. Ces additifs ont été de
20 même utilisés en combinaison avec d'autres composés comme par exemple, des composés organiques du type des β -dicétones ou des β -cétoesters, des phosphites, des hydrotalcites, etc.

L'un des objectifs de la présente invention est de proposer un moyen de stabilisation de polymères halogénés ne mettant pas en œuvre d'additifs comprenant
25 des métaux, ou une teneur plus faible que celle mise en jeu habituellement dans le domaine.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de stabilisation d'un polymère halogéné mis en œuvre en l'absence de stabilisant métallique ou en présence d'au moins un stabilisant métallique avec une teneur totale inférieure ou
30 égale à 100 ppm, exprimée par rapport au métal, pour 100 g de polymère halogéné, dans lequel on met en œuvre au moins un composé de formule suivante :



Formule dans laquelle :

- R₁ représente une fonction carboxylique, sous forme acide ou salifiée, un radical aryle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, hydroxyle ;
- 5 - R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, lesdits radicaux étant éventuellement interrompus par au moins un groupement -O-, -S-, -CO-, ou éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- 10 - R₂ et R₃ peuvent éventuellement être reliés entre eux de manière à former un cycle aromatique ou non, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle et/ou d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle.

Un autre objet de la présente invention est constitué par une composition
15 stabilisante pour polymère halogénés comprenant au moins un composé dont la formule vient d'être détaillée et au moins un additif choisi parmi les amino-uracyles ou les dihydropyridines ; à la condition que lorsque R₂ et R₃ sont reliés entre eux de manière à former un radical phényle, éventuellement porteur d'un radical alkyle ou d'un radical alcoxy et que R₁ représente un radical phényle, éventuellement porteur
20 d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, hydroxyle, alors l'additif est choisi parmi les amino-uracyles.

On a constaté de manière totalement inattendue que l'emploi de ce type de composé organique (pyrrole ou dérivé) permettait d'augmenter la stabilité couleur du polymère halogéné. En d'autres termes, la durée pendant laquelle on n'observe pas
25 de dégradation forte de la coloration est allongée par rapport à celle mesurée en mettant en œuvre des stabilisants organiques usuels exempts de stabilisants métalliques.

En outre, cet effet est exacerbé lorsque le pyrrole décrit est utilisé en combinaison avec au moins un additif choisi parmi les amino-uracyles et/ou les
30 dihydropyridines. Il existe en effet une synergie très nette entre ces deux types de composés, car dans ce cas, les performances de stabilité atteintes avec les deux composés combinés sont meilleures que celles mesurées pour l'un et l'autre composé, utilisés séparément ; la teneur totale en composé de type pyrrole et en additif étant la même que celle mise en œuvre avec chacun d'entre eux pris
35 séparément.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la présente invention a pour objet un procédé de stabilisation de polymère halogénés.

Plus particulièrement, la présente invention est appropriée pour la stabilisation de polymères chlorés, tels que le polychlorure de vinyle (PVC).

5 De manière générale tout type de PVC convient, quel que soit son mode de préparation : polymérisation en masse, en suspension, en émulsion ou de tout autre type et quelle que soit sa viscosité intrinsèque.

Les homopolymères du chlorure de vinyle peuvent également être modifiés chimiquement, par exemple par chloration.

10 De nombreux copolymères du chlorure de vinyle peuvent également être stabilisés contre les effets de la chaleur, c'est-à-dire le jaunissement et la dégradation.

Ce sont en particulier les copolymères obtenus par copolymérisation du chlorure de vinyle avec d'autres monomères présentant une liaison éthylénique polymérisable, comme par exemple l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinylidène ; les acides
15 maléique, fumarique, et/ou leurs esters ; les oléfines telles que l'éthylène, le propylène, l'hexène ; les esters acryliques ou méthacryliques ; le styrène ; les éthers vinyliques tels que le vinyl dodécyléther.

Habituellement ces copolymères contiennent au moins 50 % en poids de motifs chlorure de vinyle et de préférence au moins 80 % en poids de motifs chlorure de vinyle.

20 Les compositions susceptibles d'être stabilisés selon le procédé de l'invention peuvent également contenir des mélanges à base de polymère chloré contenant des quantités minoritaires d'autres polymères, comme les polyoléfines halogénées ou les copolymères acrylonitrile/ butadiène / styrène.

25 Le PVC seul ou en mélange avec d'autres polymères, est le polymère chloré le plus largement utilisé dans l'invention.

Les compositions stabilisées selon l'invention peuvent être des formulations rigides, c'est-à-dire sans plastifiant, ou semi-rigides, c'est à dire avec des teneurs en plastifiant réduites, telles que pour les applications dans le bâtiment la fabrication de
30 profilés divers ou câblerie électrique, ou encore pour les compositions ne contenant que des additifs agréés contact alimentaire, pour la fabrication de bouteilles.

Ces formulations contiennent le plus souvent un renforçateur de chocs, tel qu'un copolymère méthacrylate / butadiène / styrène par exemple.

Elles peuvent également être des formulations plastifiées telles que pour la fabrication de films à usage agricole.

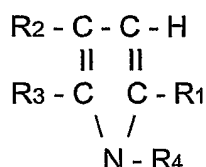
35 Les plastifiants utilisés sont des composés connus tels que par exemple des phtalates d'alkyle. Le plastifiant le plus souvent utilisé est le phtalate de di(éthyl-2hexyle) (habituellement appelé phtalate de dioctyle).

Lorsque les compositions contiennent un plastifiant, la teneur de celui-ci est généralement de 5 % à 120 % en poids par rapport au poids de polymère chloré.

Le procédé selon l'invention est donc mis en œuvre en utilisant au moins un composé de formule suivante :

5

10



dans laquelle :

- R₁ représente une fonction carboxylique, sous forme acide ou salifiée, un radical aryle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, hydroxyle ;
- 15 - R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, arylalkyle, alkylaryle, lesdits radicaux étant éventuellement interrompus par au moins un groupement -O-, -S-, -CO-, ou éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- 20 - R₂ et R₃ peuvent éventuellement être reliés entre eux de manière à former un cycle aromatique ou non, éventuellement porteurs d'au moins un radical alkyle et/ou d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle.

25

Il est à noter que si R₁ représente un radical phényle, alors R₃ est de préférence différent d'un radical phényle.

Par fonction carboxylique, on désigne la fonction -COOA, dans laquelle A représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin, alcalino-terreux comme le sodium, le calcium notamment. Précisions que lorsque A est le calcium, la teneur en composé précité, sous la forme d'un sel de calcium, est telle que la teneur en totale calcium, exprimée en métal, est inférieure ou égale à 100 ppm. Plus particulièrement, la fonction carboxylique est sous forme acide ou sous la forme d'un sel de sodium. De préférence, la fonction carboxylique se présente sous forme acide.

Dans le cas où R₁ représente un radical aryle, celui-ci correspond plus particulièrement à un radical phényle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 1 et 20, et/ou d'au moins un radical hydroxyle. Par exemple, ledit radical aryle peut comprendre éventuellement un ou plusieurs groupes hydroxyles, un ou plusieurs radicaux alkyles, comme le méthyle, l'éthyle, le propyle, le butyle, l'hexyle, le décyle, l'undécyle, le dodécyle, le lauryle, l'oléyle, le stéaryle, et leurs isomères, ainsi que des

40

radicaux alkyles choisis parmi ceux indiqués ci-dessus, porteurs d'au moins un groupe hydroxyle ; ou bien encore des radicaux alcoxy, comme le méthoxy.

Selon un premier mode de réalisation particulier de l'invention, le composé précité est tel que R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène (de préférence le chlore), un radical alkyle en C₁-C₂₀, un radical cycloalkyle en C₃-C₈, de préférence en C₃-C₆, lesdits radicaux étant éventuellement interrompus par au moins un groupement -O-, -S-, -CO-, ou éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle en C₁-C₂₀.

R₂, R₃, identiques ou différents, peuvent aussi représenter un radical aryle, alkylaryle, arylalkyle pour lesquels la partie aryle comprend moins de 14 atomes de carbone, et de préférence comprend 6 atomes de carbone, et la partie alkyle est en C₁-C₂₀ éventuellement interrompue par au moins un groupement -O-, -S-, -CO- ; lesdits radicaux étant éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle en C₁-C₂₀

De préférence, lesdits radicaux, identiques ou non, représentent l'hydrogène, un radical alkyle comme le méthyle, l'éthyle, le propyle, le butyle, l'hexyle, le décyle, l'undécyle, le dodécyle, le lauryle, le stéaryle, et leurs isomères, ainsi que ces mêmes radicaux porteurs d'au moins un groupement hydroxyle. Des radicaux choisis parmi les radicaux méthoxy, éthoxy, thiométhyle, thioéthyle. Les radicaux, identiques ou non, peuvent de même représenter un radical aryle, comme le radical phényle, éventuellement porteur d'un ou plusieurs groupes hydroxyles, d'un ou plusieurs radicaux alkyles en C₁-C₂₀, comme le méthyle, l'éthyle, le propyle, le butyle, l'hexyle, le décyle, l'undécyle, le dodécyle, le lauryle, le stéaryle et leurs isomères, ainsi que des radicaux alkyles porteurs d'au moins un groupe hydroxyle, ou bien encore des radicaux alcoxy, comme le méthoxy, l'éthoxy, des radicaux thioéthers comme le thiométhyle, le thioéthyle.

Cette première famille définit des composés de type pyrroles.

Un second mode de réalisation particulier de l'invention est constitué par des composés dans lesquels R₂, R₃ sont reliés entre eux de manière à former un radical phényle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle en C₁-C₂₀, et/ou d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle en C₁-C₂₀.

Dans ce dernier cas, la famille définie ici est celles des indoles. Dans ce qui va suivre, on désignera ces deux familles par les termes pyrroles et dérivés.

Par ailleurs, et cela quel que soit le mode de réalisation choisi, R₄ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀ comme le méthyle, l'éthyle, le propyle, le butyle, l'hexyle, le décyle, l'undécyle, le dodécyle, le lauryle, le stéaryle, et leurs isomères. De préférence, R₄ représente un atome d'hydrogène.

Les composés stabilisants mis en œuvre dans l'invention, outre le fait qu'ils font partie des pyrroles ou dérivés, présentent la caractéristique de porter en position α de l'azote, une fonction acide carboxylique sous forme acide ou salifiée, ou un radical aryle éventuellement substitué, comme décrits auparavant.

5 Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre un mélange de plusieurs composés tels qu'ils viennent d'être définis, notamment un mélange de composés se présentant sous forme acide et salifiée, qu'ils fassent ou non partie du même mode de réalisation.

10 Selon une mise en œuvre très avantageuse de la présente invention, le composé stabilisant est choisi parmi la famille des pyrroles.

La teneur en composé stabilisant est plus particulièrement comprise entre 0,005 et 5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné. De préférence, cette teneur est comprise entre 0,5 et 5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné.

15 Les composés précités, qu'ils soient de la famille des pyrroles ou des indoles sont des composés bien connus. Quant à la préparation des composés portant une fonction carboxylique en position α de l'azote, une méthode pour les obtenir consiste à mettre en contact le composé avec une base du type des hydroxydes de sodium ou de potassium, puis à carbonater le composé résultant (en faisant barboter du dioxyde de carbone par exemple). Le produit final peut ensuite être acidifié au moyen d'un
20 acide comme l'acide chlorhydrique par exemple.

Selon un mode de réalisation tout particulièrement avantageux de la présente invention, le composé stabilisant est employé en combinaison avec au moins un additif choisi parmi les amino-uracyles et les dihydropyridines.

25 Ces deux types de additifs sont bien connus dans le domaine de la stabilisation de polymères halogénés.

Plus particulièrement, on utilise des composés du type des 6-amino-uracyles portant en positions 1 et 3 des substituants, identiques ou non, du type alkyle, plus particulièrement en C₁-C₂₁, aryle, plus particulièrement en C₆-C₁₂, arylalkyle en
30 C₇-C₂₁. De plus, le groupement amino peut être primaire ou secondaire. Dans ce dernier cas, le radical porté par l'azote peut être choisi parmi les radicaux alkyles en C₁-C₈, cycloalkyle en C₅-C₈, aryle, plus particulièrement phényle, alkylaryle, comme le benzyle, ces radicaux étant éventuellement interrompus par au moins une fonction -O-, -S-, et/ou éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle.

35 En ce qui concerne les dihydropyridines, on met plus particulièrement en œuvre des dihydropyridines substituées comme par exemple les 2,6-diméthyl 3,5-dicarboxylate 1,4 dihydropyridines. De préférence les radicaux carboxylates, de formule ROCO -, identiques ou non, sont tels que R représente un radical alkyle,

linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₆ ; un radical cyclique ayant moins de 14 atomes de carbone et portant éventuellement une liaison éthylénique et/ou au moins un substituant alkyle en C₁-C₂₂ ; un radical aryle, ayant moins de 14 atomes de carbone (plus particulièrement phényle) et portant éventuellement au moins un substituant alkyle en C₁-C₂₂.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical R est un radical alkyle.

Le procédé selon l'invention est plus particulièrement mis en œuvre en présence d'une teneur additif comprise entre 0,005 et 5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné. De préférence, la teneur en additif est comprise entre 0,2 et 1,5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné.

Dans le cas de cette variante mettant en œuvre au moins un composé stabilisant de type pyrrole ou dérivé, combiné à au moins un additif précité, la teneur en composé peut être de manière avantageuse comprise entre 0,1 et 3 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné. Selon un mode de réalisation préféré de cette variante, la teneur en composé est comprise entre 0,2 et 1,5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné.

Il est à noter, et cela est tout à fait remarquable, que le procédé de stabilisation selon l'invention peut être mis en œuvre, sinon en l'absence de stabilisants de type métallique, en présence de faibles quantités en ce type de stabilisant.

Il est rappelé que les composés stabilisants métalliques sont des composés comprenant un métal alcalino-terreux ou un métal choisi dans les colonnes IIB, IIA, IVB de la classification périodique des éléments (parue dans le supplément au Bulletin de la Société Chimique de France, no. 1, janvier 1966).

Les métaux sont plus particulièrement choisis parmi le calcium, le baryum, le magnésium, le strontium, le zinc, le cadmium, l'étain ou encore le plomb.

Il est à noter que des associations sont envisageables comme par exemple les mélanges à base de calcium et de zinc, de baryum et de zinc, de baryum et de cadmium, la première association étant préférée.

En ce qui concerne les composés de type organique comprenant au moins l'un des éléments des colonnes IIB et IIA, on peut citer tout particulièrement les sels d'acides organiques, tels que les acides carboxyliques aliphatiques, aromatiques ou les acides gras, ou encore les phénolates ou les alcoolates aromatiques.

Les plus couramment utilisés sont par exemple les sels des éléments IIA ou IIB des acides maléique, acétique, diacétique, propionique, hexanoïque, éthyl-2 hexanoïque, décanoïque, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléique, ricinoléique, béhénique (docosanoïque), hydroxystéarique, hydroxy-undécanoïque, benzoïque, phénylacétique, paratertiobutylbenzoïque et salicylique, les

phénolates, les alcoolates dérivés du naphthol ou des phénols substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, tels que les nonylphénols.

En ce qui concerne les composés de type organique comprenant du plomb, on peut citer notamment ceux décrits dans *ENCYCLOPEDIA of PVC de Leonard I. NASS*
5 (1976) page 299-303.

Ce sont des composés très divers dont les plus couramment utilisés sont le carbonate dibasique de plomb, le sulfate tribasique de plomb, le sulfate tétrabasique de plomb, le phosphite dibasique de plomb, l'orthosilicate de plomb, le silicate basique de plomb, le coprécipitat de silicate et de sulfate de plomb, le chlorosilicate basique de
10 plomb, le coprécipitat de gel de silice et d'orthosilicate de plomb, le phthalate dibasique de plomb, le stéarate neutre de plomb, le stéarate dibasique de plomb, le fumarate tétrabasique de plomb, le maléate dibasique de plomb, l'éthyl-2 hexanoate de plomb, le laurate de plomb.

Pour ce qui a trait aux composés à base d'étain, on peut notamment se reporter à
15 l'ouvrage "*PLASTICS ADDITIVES HANDBOOK*" de GACHTER/MULLER (1985) pages 204-210 ou dans *ENCYCLOPEDIA OF PVC de Leonard I. NASS* (1976) pages 313-325.

Ce sont plus particulièrement des carboxylates de mono- ou di-alkylétain et des mercaptides de mono- ou di-alkylétain.

Parmi ces composés les plus couramment utilisés sont les dérivés de di-n-méthylétain, de di-n-butylétain ou de di-n-octylétain tels que par exemple le dilaurate de dibutylétain, le maléate de dibutylétain, le laurate-maléate de dibutylétain, le bis(maléate de mono-C₄-C₈-alkyle) de dibutylétain, le bis(lauryl-mercaptide) de dibutylétain, le S-S' (mercatoacétate d'isooctyle) dibutylétain, le β-mercapto propionate de dibutylétain, le
25 maléate de di-n-octylétain polymère, le bis-S-S'(mercatoacétate d'isooctyle)di-n-octylétain, le β-mercapto-propionate de di-n-octylétain. Les dérivés monoalkylés des composés cités ci-dessus sont aussi convenables.

Ainsi, au cas où un stabilisant métallique est mis en œuvre dans le procédé selon l'invention, la teneur totale en ce stabilisant est de manière avantageuse
30 inférieure ou égale à 100 ppm, exprimée par rapport au métal, pour 100 g de polymère halogéné. Plus particulièrement, lorsque ce type de stabilisant est présent, sa teneur totale est comprise entre 0 et 50 ppm pour 100 g de polymère halogéné, borne inférieure exclue.

Le procédé selon l'invention peut de plus être mis en œuvre en présence de
35 stabilisant usuels dans le domaine.

A titre d'exemple de stabilisant de type minéral, on peut citer les sulfates, et/ou les carbonates, d'aluminium et/ou de magnésium, du type hydrotalcite notamment. Il est rappelé que les composés du type hydrotalcite correspondent à la formule suivante :

$Mg_{1-x}Al_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$, dans laquelle x est compris entre 0 exclu et 0,5, A^{n-} représente un anion tel que le carbonate notamment, n varie de 1 à 3 et m est positif. Il est à noter que l'on peut mettre en œuvre des produits de ce type, ayant subi un traitement de surface avec un composé organique. On ne sortirait de même pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre un produit du type hydrotalcite dopé par du zinc, ayant éventuellement subi un traitement de surface par un composé organique. Parmi les produits de ce type, on peut citer tout particulièrement l'Alcamizer® 4 (commercialisé par la société Kyowa).

On peut aussi utiliser des composés essentiellement amorphes de formule $(MgO)_y$, Al_2O_3 , $(CO_2)_x$, $(H_2O)_z$, dans laquelle x , y et z vérifient les inéquations suivantes : $0 < x \leq 0,7$; $0 < y \leq 1,7$ et $z \geq 3$. Ces composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 509 864. Par ailleurs, les composés appelés catoïtes de formule $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ ou encore $Ca_3Al_2(SiO)_4(OH)_{12}$ conviennent en tant que composés capteur d'acide chlorhydrique de type minéral.

S'il est présent, la teneur en ce type de composé peut varier entre 0,05 et 2 g pour 100 g de polymère halogéné.

A titre de stabilisant de type organique, on peut de même citer les polyols comprenant 2 à 32 atomes de carbone et présentant 2 à 9 groupements hydroxyles.

Parmi ces composés on peut mentionner les diols en C_3 - C_{30} tels que le propylène glycol, le butanediol, l'hexanediol, le dodécanediol, le néopentylglycol, les polyols tels que le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le tripentaérythritol, le xylitol, le mannitol, le sorbitol, la glycérine, les mélanges d'oligomères de la glycérine présentant un degré de polymérisation de 2 à 10.

Une autre famille de polyols pouvant être convenablement mise en œuvre, est constituée par les alcools polyvinyliques partiellement acétylés.

On peut de même utiliser des composés hydroxylés comprenant des groupements isocyanurates, seuls ou en combinaison avec les polyols précités, tels que par exemple le tris (2-hydroxyéthyl) isocyanurate.

S'ils sont présents, la quantité de polyol et/ou de composé hydroxylé mise en œuvre est en général comprise entre 0,05 et 5 g pour 100 g de polymère halogéné. Plus particulièrement elle est inférieure à 2 g pour 100 g de polymère halogéné.

On peut éventuellement incorporer dans la formulation des composés du type des phosphites organiques, comme par exemple, les phosphites de trialkyle, d'aryle, de triaryle, de dialkylaryle, ou de diarylalkyle, pour lesquels le terme alkyle désigne des groupements hydrocarbonés de monoalcools ou de polyols en C_8 - C_{22} , et le terme aryle désigne des groupements aromatiques de phénol ou de phénol substitué par des groupements alkyles en C_6 - C_{12} . On peut de même utiliser des phosphites de calcium,

comme par exemple des composés du type $\text{Ca}(\text{HPO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ainsi que des complexes phosphite - hydroxy - aluminium - calcium.

La teneur en additif de ce type, s'il est utilisé, est habituellement comprise entre 0,1 et 2 g pour 100 g de polymère halogéné.

- 5 Il est de même envisageable de mettre en œuvre au moins un aluminosilicate de métal alcalin, cristallin, synthétique, présentant une teneur en eau comprise entre 13 et 25 % en poids, de composition $0,7\text{-}1\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3\text{-}2,4\text{SiO}_2$ dans laquelle M représente un métal alcalin tel que notamment le sodium. Conviennent notamment les zéolites de type NaA, telles que décrites dans le brevet US 4 590 233.

- 10 Lorsqu'il est utilisé, la teneur en ce type de composé varie généralement entre 0,1 et 5 g pour 100 g de polymère halogéné.

Les composés du type des époxydes peuvent de même être employés. Ces composés sont généralement choisis parmi les polyglycérides époxydés, ou les esters d'acides gras époxydés, tels que les huiles époxydées de lin, de soja ou de poisson.

- 15 La quantité en ces composés, s'ils sont présents, varie habituellement entre 0,5 et 10 g pour 100 g de polymère halogéné.

Enfin, parmi les additifs classiques dans le domaine, on peut citer le dioxyde de titane. De préférence, le dioxyde de titane est sous la forme rutil.

- 20 Généralement, la granulométrie du dioxyde de titane entrant dans les compositions selon l'invention, est comprise entre 0,1 et 0,5 μm .

- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise du dioxyde de titane sous forme rutil ayant subi un traitement de surface, de préférence minéral, comme les dioxyde de titane Rhoditan® RL18, Rhoditan® RL90, commercialisés par Rhodia Chimie, les dioxydes de titane Kronos 2081® et 2220® commercialisés par
25 Kronos.

Les compositions à base de polymères halogénés peuvent comprendre d'autres pigments blancs ou colorés. Parmi les pigments colorés, on peut citer notamment le sulfure de cérium.

- 30 Il est à noter que la quantité de pigment introduite dans la formulation varie dans de larges limites et dépend notamment du pouvoir colorant du pigment et de la coloration finale souhaitée. Cependant, à titre d'exemple et si la composition polymérique en contient, la quantité de pigment peut varier de 0,1 à 20 g pour 100 g de polymère halogéné, de préférence de 0,5 à 15 g par rapport à la même référence.

- 35 Des additifs tels que les antioxydants phénoliques, les agents anti-UV tels que les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxybenzotriazoles ou les amines stériquement encombrées, connues habituellement sous le terme Hals, peuvent entrer dans la composition de polymère halogéné.

La teneur en ce type d'additif varie généralement entre 0,05 et 3 g pour 100 g de polymère halogéné.

Si nécessaire, on peut aussi utiliser des lubrifiants qui vont faciliter la mise en œuvre, choisis notamment parmi les monostéarates de glycérol ou encore le propylène glycol, les acides gras ou leurs esters, les cires montanates, les cires de polyéthylène ou leur dérivés oxydés, les paraffines, les savons métalliques, les huiles polyméthylsiloxanes fonctionnalisées comme par exemple les huiles γ -hydroxypropylénées.

La quantité de lubrifiant entrant dans la formulation à base de polymère halogéné varie en général entre 0,05 et 2 g pour 100 g de polymère halogéné.

La formulation peut aussi comprendre des plastifiants choisis parmi les phtalates d'alkyle. Les composés les plus généralement utilisés sont choisis parmi le phtalate de di (éthyl- 2 - hexyle), les esters de diacides linéaires en C₆-C₁₂, les triméllitates ou encore les phosphates esters.

La quantité d'agent plastifiant employée dans les formulations, varie dans un large domaine, en fonction du caractère rigide ou souple du polymère final. A titre indicatif, la teneur varie de 0 à 100 g pour 100 g de polymère.

La préparation des formulations peut être faite par tout moyen connu de l'homme du métier.

On peut ainsi incorporer les divers constituants au polymère individuellement ou bien après avoir préparé préalablement un mélange de plusieurs de ces constituants.

Les méthodes classiques d'incorporation conviennent parfaitement à l'obtention de la formulation à base de PVC.

Ainsi, et seulement à titre indicatif, on peut effectuer cette opération dans un mélangeur muni d'un système de pâles et de contre-pâles fonctionnant à une vitesse élevée.

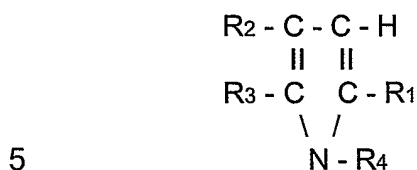
Généralement, l'opération de mélange est conduite à une température inférieure à 130°C.

Une fois le mélange réalisé, on effectue une mise en forme de la composition selon les méthodes habituelles dans le domaine comme l'injection, l'extrusion-soufflage, l'extrusion, le calandrage ou encore le moulage par rotation.

La température à laquelle est réalisée la mise en forme varie en général de 150 à 220°C.

Un autre objet de la présente invention est constitué par une composition stabilisante pour polymère halogéné comprenant :

- au moins un additif choisi parmi les amino-uracyles ou les dihydropyridines, et
- au moins un composé de formule suivante :



5

formule dans laquelle :

- R₁ représente une fonction carboxylique, sous forme acide ou salifiée, un radical aryle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, hydroxyle ;
- 10 - R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, alkylaryle, arylalkyle, lesdits radicaux étant éventuellement interrompus par au moins un groupement -O-, -S-, -CO-, ou éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- 15 - R₂ et R₃ pouvant éventuellement être reliés entre eux de manière à former un cycle aromatique ou non, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle et/ou d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ;

20 Etant donné que lorsque R₂ et R₃ sont reliés entre eux de manière à former un radical phényle, éventuellement porteur d'un radical alkyle ou d'un radical alcoxy et que R₁ représente un radical phényle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, hydroxyle, alors l'additif est choisi parmi les amino-uracyles.

25 Ce qui a été indiqué auparavant sur la nature de chacun des éléments constitutifs de cette composition, de même que leurs variantes préférées, reste valable et ne sera pas repris ici.

De plus, la proportion en composé, par rapport à l'amino-uracyle ou la dihydropyridine, est comprise entre 20/80 et 80/20.

30 Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLES 1 à 4

35 Ces exemples ont pour but de montrer l'effet des stabilisants selon l'invention sur la stabilité de coloration des compositions PVC.

a) Compositions

40 Une formulation de base, dont la composition est rassemblée dans le tableau ci-dessous, est préparée.

Composant	Parties en poids
PVC S 110 P KW=67 (1)	100
Modifiant chocs KM 355 (2)	6
CaCO ₃ Omyalit 95 (3)	5
Lubrifiant Loxiol G60 (4)	0,4
Lubrifiant Loxiol G20 (4)	0,2
Processing aid K 120 (2)	1
Hydrotalcite Alcamizer 1 (5)	0,6

(1) commercialisé par Elf Athochem

(2) commercialisé par Rohm and Haas

(3) commercialisé par la société Omya

5 (4) commercialisé par Sidobre Sinova

(5) commercialisé par Kyowa Chemical Industry Co., Ltd

A ces compositions, sont ajoutés les stabilisants organiques suivants :

Exemple	Stabilisant	Parties en poids
1- référence	<i>Pas de stabilisant organique</i>	-
2- référence	<i>Acétyl-2 pyrrole</i>	3
3- invention	<i>Acide pyrrole-2 carboxylique</i>	3
4- invention	<i>Phényle-2 indole</i>	3

10

b) Préparation des échantillons

Les échantillons sont obtenus en mélangeant la formulation pendant 10 minutes à l'aide du mélangeur de laboratoire BRAUN.

15 A partir des poudres ainsi homogénéisées, on prépare des feuilles de 1 mm d'épaisseur par passage pendant 3 minutes à 180°C sur un mélangeur à 2 cylindres, puis on presse les feuilles calandrées à 180°C pendant 4 minutes.

Dans les feuilles ainsi obtenues on découpe des carrés (7 cm x 7 cm) et l'on presse à 180°C, deux carrés de manière à obtenir une feuille unique.

20 On découpe ensuite dans cette feuille; des éprouvettes de forme circulaire (diamètre environ 1,5 cm).

c) Mesures de la stabilité de la coloration

Dans ce but, les éprouvettes obtenues précédemment sont disposées sur un plateau mobile introduit dans un four à 180°C.

Les éprouvettes sont sorties à intervalles de temps régulier pour effectuer des
5 mesures de coloration.

Ceci permet d'obtenir la dégradation thermique de l'éprouvette en fonction du temps de séjour dans le four à 180°C.

On quantifie la dégradation thermique en suivant en fonction du temps l'évolution de la couleur de l'échantillon mesurée à l'aide d'un colorimètre MINOLTA
10 CR-300® et exprimée par ses coordonnées dans l'espace couleur L*a*b* (CIELAB).

d) Résultats

min	1-référence			2-référence			3-invention			4-invention		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	43,6	20,7	17,3	44,7	16,9	19,1	67,9	-2,24	9,34	70,7	-1,46	12,2
10	36,9	18,2	11,6	34,7	15,2	9,47	66,9	-1,31	16,6	70,2	-1,36	15,8
20	32,2	13,1	6,5	28,6	8,38	4,59	63,8	-0,85	22,1	69,6	-1,24	18,4
30	29,1	8,87	4,1	26,6	6,76	3,10	62,0	-0,17	25,3	68,6	-0,90	21,6
40	32,3	8,67	9,13	27,5	7,91	5,95	57,7	2,02	28,0	67,6	-0,49	23,3
50	32,1	6,78	9,56	28,7	6,86	6,27	51,5	4,08	28,1	66,8	0,31	26,0
60	32,0	5,71	8,92	27,1	5,44	5,76	44,0	7,36	23	65,7	0,91	27,0

15 On constate qu'au temps t_0 , les éprouvettes selon l'invention sont plus claires que celles des références (L élevé). De plus, la valeur initiale des indices a^* et b^* , est nettement plus faible dans le cas des exemples 3 et 4. Ces résultats montrent que la coloration initiale est considérablement améliorée par rapport aux références.

De plus, dans le cas de l'invention, la coloration devient plus prononcée mais
20 seulement au bout de 60 minutes. Enfin, après cette durée, la coloration des éprouvettes selon l'invention est moins dégradée que celle des exemples de références.

25 EXEMPLES 5 et 6

Ces exemples ont pour effet de montrer l'effet de synergie existant lorsque l'on combine les composés de type pyrrole ou indole avec un amino uracyle ou une dihydropyridine.

- 5 On procède comme pour les exemples précédents à l'exception du fait que les stabilisants mis en œuvre sont les suivants :

Exemple	Stabilisant	Parties en poids
1- référence	<i>Pas de stabilisant organique</i>	-
5-invention	<i>Acide pyrrole-2 carboxylique</i>	1
6-invention	<i>Acide pyrrole-2 carboxylique</i>	0,6
	<i>ADMU (*)</i>	0,4

(*) ADMU = amino-6 diméthyl-1,3 uracyle

- 10 Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Durée mn	1-référence			5-invention			6-invention		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	43,6	20,7	17,3	69,6	-3,24	18,7	72,5	-2,52	10,3
10	36,9	18,2	11,6	66,8	-0,39	27,2	72,2	-2,86	14,5
20	32,2	13,1	6,5	62,3	3,51	33,6	71,9	-3,15	17,8
30	29,1	8,87	4,1	57,9	7,36	35,1	71,3	-3,15	21,7
40	32,3	8,67	9,13	53,1	10,1	34,1	69,7	-2,85	27,4
50	32,1	6,78	9,56	46,7	11,3	28,3	53,7	11,0	31,5

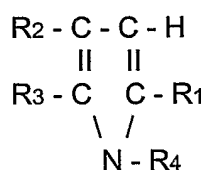
Tout d'abord, les exemples 5 et 6 selon l'invention améliorent considérablement les résultats obtenus par rapport à la référence.

- 15 De plus, à teneur en stabilisant identique, on constate dans le cas de l'exemple 6, que la coloration initiale n'est pas dégradée et que la stabilité de coloration est fortement améliorée.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de stabilisation d'un polymère halogéné mis en œuvre en l'absence de stabilisant métallique ou en présence d'un stabilisant métallique avec une teneur totale inférieure ou égale à 100 ppm, exprimée par rapport au métal, pour 100 g de polymère halogéné, dans lequel on met en œuvre au moins un composé de formule suivante :

10



15

Formule dans laquelle :

- R₁ représente une fonction carboxylique, sous forme acide ou salifiée, un radical aryle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, hydroxyle ;
- R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, alkylaryle, arylalkyle, lesdits radicaux étant éventuellement interrompus par au moins un groupement -O-, -S-, -CO-, ou éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH-, -OR-, -SR-, avec R représentant un radical alkyle ;
- R₂ et R₃ peuvent éventuellement être reliés entre eux de manière à former un cycle aromatique ou non, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle et/ou d'au moins une fonction -OH-, -OR-, -SR-, avec R représentant un radical alkyle ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle.

2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un composé dans lequel R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical cycloalkyle en C₃-C₈, lesdits radicaux étant éventuellement interrompus par au moins un groupement -O-, -S-, -CO-, ou éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH-, -OR-, -SR-, avec R représentant un radical alkyle en C₁-C₂₀ ; un radical aryle, alkylaryle, arylalkyle pour lesquels la partie aryle comprend moins de 14 atomes de carbone, et de préférence comprend 6 atomes de carbone, et la partie alkyle est en C₁-C₂₀ éventuellement interrompue par au moins un groupement -O-, -S-, -CO- ;

lesdits radicaux étant éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle en C1-C20.

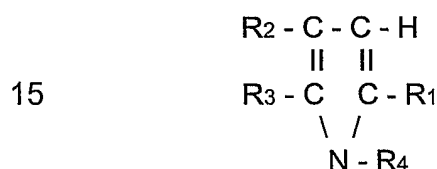
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un composé dans lequel R₂, R₃ sont reliés entre eux de manière à former radical phényle éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle et/ou d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle en C1-C20.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que R₄ représente un atome d'hydrogène.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une teneur en composé comprise entre 0,005 et 5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné, de préférence comprise entre 0, 5 et 5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un additif choisi parmi les amino-uracyles correspondant aux 6-amino-uracyles portant en positions 1 et 3 des substituants, identiques ou non, du type alkyle, plus particulièrement en C1-C₂₁, aryle, plus particulièrement en C₆-C₁₂, arylalkyle en C₇-C₂₁ ; le groupement amino étant primaire ou secondaire dans lequel le radical porté par l'azote est choisi parmi les radicaux alkyles en C1-C₈, cycloalkyle en C₅-C₈, aryle, alkylaryle ; ces radicaux étant éventuellement interrompus par au moins une fonction -O-, -S-, et/ou éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on met en œuvre un additif choisi parmi les dihydropyridines, plus particulièrement des dihydropyridines substituées correspondant aux 2,6-diméthyl 3,5-dicarboxylate 1,4 dihydropyridines, dont les radicaux carboxylates, de formule RCOO -, identiques ou non, sont tels que R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C1-C₃₆ ; un radical cyclique ayant moins de 14 atomes de carbone et portant éventuellement une liaison éthylénique et/ou au moins un substituant alkyle en C1-C₂₂ ; un radical aryle, ayant moins de 14 atomes de carbone et portant éventuellement au moins un substituant alkyle en C1-C₂₂.
8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une teneur en additif comprise entre 0,005 et 5 % en poids par rapport au

poids de polymère halogéné, de préférence comprise entre 0,2 et 1,5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une teneur en composé comprise entre 0,1 et 3 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné, de préférence comprise entre 0,2 et 1,5 % en poids par rapport au poids de polymère halogéné.

10. Composition stabilisante pour polymère halogéné comprenant :

- au moins un additif choisi parmi les amino-uracyles ou les dihydropyridines, et
- au moins un composé de formule suivante :



formule dans laquelle :

- R₁ représente une fonction carboxylique, sous forme acide ou salifiée, un radical aryle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, hydroxyle ;
- R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, un radical cycloalkyle, un radical aryle, alkylaryle, arylalkyle, lesdits radicaux étant éventuellement interrompus par au moins un groupement -O-, -S-, -CO-, ou éventuellement porteurs d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- R₂ et R₃ pouvant éventuellement être reliés entre eux de manière à former un cycle aromatique ou non, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle et/ou d'au moins une fonction -OH, -OR, -SR, avec R représentant un radical alkyle ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ;

Etant donné que lorsque R₂ et R₃ sont reliés entre eux de manière à former un radical phényle, éventuellement porteur d'un radical alkyle ou d'un radical alcoxy et que R₁ représente un radical phényle, éventuellement porteur d'au moins un radical alkyle, hydroxyalkyle, hydroxyle, alors l'additif est choisi parmi les amino-uracyles.

11. Composition stabilisante selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les amino-uracyles correspondent aux 6-amino-uracyles portant en positions 1 et 3 des substituants, identiques ou non, du type alkyle, plus particulièrement en C₁-C₂₁, aryle, plus particulièrement en C₆-C₁₂, arylalkyle en C₇-C₂₁ ; le groupement amino

étant primaire ou secondaire dans lequel le radical porté par l'azote est choisi parmi les radicaux alkyles en C₁-C₈, cycloalkyle en C₅-C₈, aryle, alkylaryle ; ces radicaux étant éventuellement interrompus par au moins une fonction -O-, -S-, et/ou éventuellement porteur d'au moins un groupe hydroxyle.

5

12. Composition stabilisante selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisée en ce que les dihydropyridines sont choisies parmi les dihydropyridines substituées correspondant aux 2,6-diméthyl 3,5-dicarboxylate 1,4 dihydropyridines, dont les radicaux carboxylates, de formule RCOO -, identiques ou non, sont tels que R

10 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₆ ; un radical cyclique ayant moins de 14 atomes de carbone et portant éventuellement une liaison éthylénique et/ou au moins un substituant alkyle en C₁-C₂₂ ; un radical aryle, ayant moins de 14 atomes de carbone et portant éventuellement au moins un substituant alkyle en C₁-C₂₂.

15

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que la proportion en composé, par rapport à l'amino-uracyle ou la dihydropyroidine, est comprise entre 20/80 et 80/20.