



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011371A3

NUMERO DE DEPOT : 09700771

Classif. Internat. : C08K C08L

Date de délivrance le : 03 Août 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 23 Septembre 1997 à 10H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : WITCO VINYL ADDITIVES GmbH,
Chemiestrasse 22, D-68623 LAMPERTHEIM(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)


représenté(e)(s) par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes) S.c.A.,
Avenue Gabrielle Petit 2 - B 7940 BRUGELETTE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : UTILISATION D'AMINO-URACILES SUBSTITUES PROCEDE POUR STABILISER DU PVC RIGIDE, COMPOSITION AINSI OBTENUE ET SON UTILISATION.

PRIORITE(S) 25.09.96 CH CHA 2344/96

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Août 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :


P. LAURENT
CONSEILLER ADJOINT

1011371

A3

1

"Utilisation d'amino-uraciles substitués et procédé pour stabiliser du PVC rigide, composition ainsi obtenue et son utilisation"

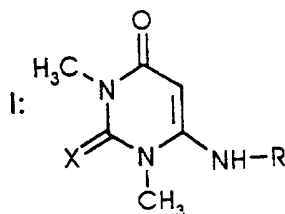
La présente invention concerne la stabilisation, de
5 préférence sans métaux lourds, de PVC rigide ou semi-rigide en utilisant des N,N-diméthyl-6-amino-uraciles spécifiques définis ci-dessous par la formule I.

Le document DE 1 694 873 décrit la stabilisation de PVC avec certains dérivés d'uracile contre une contrainte
10 thermique et oxydante. Cependant, cette publication ne décrit que des compositions de PVC souples comprenant ces amino-uraciles. D'autres amino-uraciles et amino-thio-uraciles ont également été décrits comme stabilisants pour PVC (EP 0 065 934, EP 0 354 179, EP 0 041 479).
15 On a maintenant découvert que ces amino-uraciles et amino-thio-uraciles ne sont que d'un intérêt très limité pour le PVC souple car leur présence provoque une coloration ou un cloquage dans le système stabilisé. Cependant, d'une façon surprenante, du PVC ayant une teneur en plastifiant
20 ne dépassant pas 20 %, c'est-à-dire le PVC "rigide" ou "semi-rigide", peut être très bien stabilisé en utilisant les composés de formule I décrits ci-après. La coloration ne pose plus de problème.

Ainsi, la présente invention concerne des composi-
25 tions comprenant

A) un PVC rigide ou semi-rigide ayant une teneur en plastifiant ne dépassant pas 20 %, et

B) au moins un composé de formule I

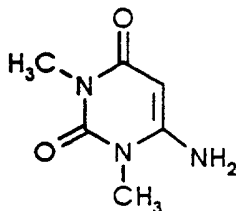


où X est O ou S, et R est H ou un groupe
30 phényle,

à la condition qu'il n'y ait pas de composés appartenant aux classes des perchlorates, des composés

glycidyliques, des bêta-dicétones, des bêta-céto-esters, des dihydropyridines, des polydihydropyridines, des polyols, des alcools disaccharidiques, des amines à empêchement stérique (tétraalkylpipéridines), des aluminosilicates
5 alcalins (zéolites), des hydrotalcites et des aluminocarbonates alcalins (dawsonites).

Les compositions préférées sont celles dans lesquelles B) est un composé de formule I où X est O et, en particulier, les compositions dans lesquelles B) est
10 le composé



La présente invention concerne également l'utilisation des composés de formule I pour stabiliser un PVC rigide ou semi-rigide, également sous réserve de la condition susmentionnée.

15 Les composés de formule I peuvent être incorporés au PVC rigide ou semi-rigide à stabiliser en une quantité qui est avantageusement de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 5 % en poids et notamment de 0,1 à 3 % en poids, sur la base de la composition totale.

20 Les compositions de la présente invention peuvent contenir en outre d'autres additifs usuels tels que des stabilisants, adjuvants et adjuvants de transformation, habituellement des composés de métaux alcalins et composés de métaux alcalino-terreux, des lubrifiants, des plasti-
25 fiants, des pigments, des charges, des phosphites, des thiophosphites et thiophosphates, des mercaptocarboxylates, des esters d'acides gras époxydés, des antioxydants, des absorbants d'UV et stabilisants à la lumière, des agents de blanchiment fluorescents, des modificateurs de résistance
30 au choc, des agents gélifiants, des agents antistatiques, des biocides, des désactivateurs de métaux, des ignifugeants et des agents gonflants ainsi que des agents antivoile

(voir "Handbook of PVC-Formulating", E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993). Des exemples représentatifs de ces additifs sont les suivants :

1. Charges : charges ("Handbook of PVC Formulating",
5 E.J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, pages 393-449)
et agents de renforcement ("Taschenbuch der Kunststoff-
additive", R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, pages
549-615), typiquement le carbonate de calcium, la dolomite,
la wollastonite, l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de
10 magnésium, des silicates, le kaolin, le talc, les fibres de
verre, les perles de verre, la sciure fine de bois, le mica,
des oxydes métalliques ou hydroxydes métalliques, le noir
de carbone, le graphite, une poudre minérale, la barytine et
la craie. La craie est préférée. Les charges peuvent être
15 utilisées de préférence en une quantité d'au moins 1 partie,
normalement 5 à 200, avantageusement 10 à 150 et mieux encore
15 à 100 parties en poids, pour 100 parties en poids de PVC.

II. Savons métalliques : les savons métalliques sont
principalement des carboxylates métalliques, de préférence
20 d'acides carboxyliques à longue chaîne. Des exemples
classiques sont les stéarates et les laurates, ainsi que des
oléates et des sels d'acides alkylcarboxyliques à chaîne
courte. Il est également entendu que les savons métalliques
incluent des sels d'acides alkylbenzoïques. Des mélanges
25 "synergiques" sont souvent utilisés, tels les stabilisants
au baryum/zinc, magnésium/zinc, calcium/zinc ou calcium/
magnésium/zinc. Les savons métalliques peuvent être utilisés
individuellement ou en mélanges. Une revue générale des
savons métalliques usuels peut se trouver dans "Ullmanns
30 Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ème édition,
Vol. A16 (1985), page 361 et suivantes. Il est avantageux
d'utiliser des savons métalliques organiques appartenant
aux séries des carboxylates aliphatiques saturés en C_2-C_{22} ,
des carboxylates aliphatiques insaturés en C_3-C_{22} , des
35 carboxylates aliphatiques en C_2-C_{22} qui sont substitués
par au moins un groupe OH, des carboxylates cycliques ou
bicycliques contenant 5 à 22 atomes de carbone, des phényl-
carboxylates qui ne sont pas substitués ou sont substitués

par au moins un groupe OH et/ou un groupe alkyle en C₁-C₁₆, des naphtylcarboxylates qui ne sont pas substitués ou sont substitués par au moins un groupe OH et/ou un groupe alkyle en C₁-C₁₆, des phényl(alkyle en C₁-C₁₆)carboxylates, des naphtyl(alkyle en C₁-C₁₆)carboxylates ou des phénolates, tallates et résinates non substitués ou substitués par au moins un groupe alkyle en C₁-C₁₂.

Des exemples représentatifs à mentionner sont les sels de zinc, calcium, magnésium ou baryum d'acides carboxyliques monovalents tels que l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide hexanoïque, l'acide oenanthique, l'acide octanoïque, l'acide néodécanoïque, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide pélargonique, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide tridécanoïque, l'acide myristylique, l'acide palmitique, l'acide isostéarique, l'acide stéarique, l'acide 12-hydroxystéarique, l'acide béhénique, l'acide benzoïque, l'acide *p-tert-butylbenzoïque*, l'acide 3,5-diméthyl-4-hydroxybenzoïque, l'acide 3,5-di-*tert-butyl*-4-hydroxybenzoïque, l'acide toluïque, l'acide diméthylbenzoïque, l'acide éthylbenzoïque, l'acide *n*-propylbenzoïque, l'acide salicylique, l'acide *p-tert-octylsalicylique* et l'acide sorbique ; les sels de calcium, magnésium et zinc de monoesters d'acides carboxyliques divalents tels que l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide fumarique, l'acide pentane-1,5-dicarboxylique, l'acide hexane-1,6-dicarboxylique, l'acide heptane-1,7-dicarboxylique, l'acide octane-1,8-dicarboxylique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique et l'acide hydroxyphtalique ; et de di- ou triesters d'acides carboxyliques tri- ou tétravalents tels que l'acide hémimellique, l'acide trimellique, l'acide pyromellique, l'acide citrique.

Il est préférable d'utiliser des carboxylates de calcium, des carboxylates de magnésium et des carboxylates de zinc d'acides carboxyliques contenant 7 à 18 atomes de carbone (savons métalliques au sens strict), couramment des benzoates ou alcanates, de préférence les stéarates,

oléates, laurates, palmitates, béhénates, hydroxystéarates, dihydroxystéarates ou 2-éthylhexanoates. Les stéarates, oléates et *p-tert*-butylbenzoates sont particulièrement préférés. On préfère également des carboxylates suralcalinisés, tels que l'octoate de zinc suralcalinisé.

Un mélange de carboxylates ayant différentes structures peut également être utilisé, si cela est approprié.

Des compositions préférées sont, comme indiqué, celles qui contiennent un composé organique du zinc et/ou un composé organique du calcium.

En plus des composés cités, des composés organiques d'aluminium conviennent également, de préférence les composés analogues à ceux mentionnés ci-dessus. De plus amples détails concernant les composés d'aluminium qui sont utilisables et qui sont préférés peuvent être trouvés dans les documents US 4 060 512 et US 3 243 394.

En plus des composés mentionnés jusqu'ici, des composés organiques des terres rares sont également appropriés, notamment les composés analogues à ceux mentionnés ci-dessus. Il est entendu que l'expression "composé des terres rares" désigne notamment les composés des éléments suivants : cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutétium, lanthane et yttrium, des mélanges étant préférés, notamment avec le cérium. D'autres composés des terres rares qui sont préférés peuvent être trouvés dans le document EP-A-0 108 023.

Si cela est approprié, il est également possible d'utiliser un mélange de composés du zinc, de métaux alcalino-terreux, d'aluminium, de lanthane ou de lanthanides ayant des structures différentes. Il est également possible de revêtir un alumino-sel avec des composés organiques du zinc, de l'aluminium, du lanthane ou de lanthanides ; voir également le document DE-A-4 031 818.

Les savons métalliques ou leurs mélanges peuvent être utilisés en une quantité de généralement 0,001 à 10, avantageusement 0,01 à 8, très préférablement 0,05 à 5 parties

en poids, pour 100 parties en poids de PVC. La même chose s'applique aux autres stabilisants métalliques :

5 III. Autres stabilisants métalliques : Les stabilisants organiques à l'étain méritent ici une mention particulière. Ceux-ci sont de préférence des carboxylates, mercaptides et sulfures. Le document US 4 743 640 décrit des exemples appropriés.

10 IV. Composés de métaux alcalins et composés de métaux alcalino-terreux : Il est entendu que ceux-ci sont, en particulier, des carboxylates des acides ci-dessus, mais également les oxydes ou hydroxydes ou carbonates correspondants. Leurs mélanges avec des acides organiques conviennent également. Des exemples représentatifs sont NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, CaCO₃ et MgCO₃ ainsi que les sels de sodium d'acides gras et les sels de potassium d'acides gras. Dans le cas des carboxylates de métaux alcalino-terreux et des carboxylates de zinc, il est également possible d'utiliser leurs produits d'addition avec MO ou M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr ou Zn), les composés "suralcalinisés".
15
20 Il est préférable d'utiliser des carboxylates de métaux alcalins, des carboxylates de métaux alcalino-terreux et/ou des carboxylates d'aluminium, en plus de la nouvelle association de stabilisants.

25 V. Lubrifiants : Des lubrifiants appropriés sont, par exemple : la cire de lignite, un ester d'acide gras, des cires de polyéthylène, des cires d'amides, des paraffines chlorées, un ester de glycérol ou des savons de métaux alcalino-terreux. Les lubrifiants qui peuvent être utilisés sont également décrits dans "Kunststoffadditive", R. Gächter/
30 H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ème édition, 1989, pages 478-488. Il faut également mentionner des cétones grasses (telles que décrites dans le document DE 4 204 887) et les lubrifiants à base de silicone (tels que décrits dans le document EP 225 261), ou leurs associations, comme indiqué
35 dans le document EP 259 783.

VI. Plastifiants : Des plastifiants organiques appropriés sont, par exemple, ceux des groupes suivants :

A) Phtalates : Des exemples représentatifs de tels plastifiants sont le phtalate de diméthyle, le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dihexyle, le phtalate de di-2-éthylhexyle, le phtalate de di-*n*-octyle, le phtalate de diisooctyle, le phtalate de diisononyle, le phtalate de diisodécyle, le phtalate de diisotridécyle, le phtalate de dicyclohexyle, le phtalate de diméthylcyclohexyle, le phtalate de diméthylglycol, le phtalate de dibutylglycol, le phtalate de butyle et de benzyle et le phtalate de diphényle, ainsi que des mélanges de phtalates tels que les phtalates d'alkyles en C₇-C₉ et C₉-C₁₁, dérivés d'alcools principalement linéaires, les phtalates de *n*-alkyles en C₆-C₁₀ et les phtalates de *n*-alkyles en C₈-C₁₀. Parmi ceux-ci, on préfère le phtalate de dibutyle, le phtalate de dihexyle, le phtalate de di-2-éthylhexyle, le phtalate de di-*n*-octyle, le phtalate de diisooctyle, le phtalate de diisononyle, le phtalate de diisodécyle, le phtalate de diisotridécyle et le phtalate de butyle et de benzyle, ainsi que les mélanges de phtalates d'alkyles mentionnés. Il est particulièrement préférable d'utiliser le phtalate de di-2-éthylhexyle, le phtalate de diisononyle et le phtalate de diisodécyle, ces composés étant également désignés par les abréviations conventionnelles DOP (phtalate de dioctyle, phtalate de di-2-éthylhexyle), DINP (phtalate de diisononyle), DIDP (phtalate de diisodécyle).

B) Esters d'acide dicarboxylique aliphatique : de préférence les esters d'acide adipique, d'acide azélaïque et d'acide sébacique. Des exemples représentatifs de ces plastifiants sont l'adipate de di-2-éthylhexyle, l'adipate de diisooctyle (mélange), l'adipate de diisononyle (mélange), l'adipate de diisodécyle (mélange), l'adipate de butyle et de benzyle, l'adipate d'octyle et de benzyle, l'azélaate de di-2-éthylhexyle, le sébacate de di-2-éthylhexyle et le sébacate de diisodécyle (mélange). On préfère l'adipate de di-2-éthylhexyle et l'adipate de diisooctyle.

C) Trimellates : typiquement le trimellate de tri-2-éthylhexyle, le trimellate de triisodécyle (mélange),

le trimellate de triisotridécyle, le trimellate de triisooctyle (mélange) et également des trimellates de tri(alkyle en C₆-C₈) et de tri(alkyle en C₆-C₁₀), des trimellates de tri(alkyle en C₇-C₉) et des trimellates de tri(alkyle en C₉-C₁₁). Ces derniers trimellates sont obtenus en estérifiant l'acide trimellique avec les mélanges d'alcanols correspondants. Des trimellates préférés sont le trimellate de tri-2-éthylhexyle et les trimellates de mélanges d'alcanols mentionnés. Les abréviations conventionnelles sont TOTM (trimellate de trioctyle, trimellate de tri-2-éthylhexyle), TIDTM (trimellate de triisodécyle) et TITDTM (trimellate de triisotridécyle).

D) Plastifiants époxydés : Ils comprennent principalement les acides gras insaturés époxydés, comme l'huile de soja époxydée.

E) Plastifiants polymères : Une définition et des exemples de ces plastifiants peuvent être trouvés dans "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ème édition, 1989, chapitre 5.9.6, pages 412-415, ainsi que dans "PVC Technology", W.V. Titow, 4ème édition, Elsevier Publ., 1984, pages 165-170. Les matières de départ les plus courantes pour la préparation des plastifiants du type polyester sont les suivantes : acides dicarboxyliques, habituellement l'acide adipique, l'acide phtalique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique ; diols tels que le 1,2-propanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentyl-glycol et le diéthylène-glycol.

F) Esters d'acide phosphorique : Une définition de ces esters est donnée dans la référence susmentionnée "Taschenbuch der Kunststoffadditive", chapitre 5.9.5, pages 408-412. Des exemples représentatifs de ces phosphates sont le phosphate de tributyle, le phosphate de tri-2-éthylbutyle, le phosphate de tri-2-éthylhexyle, le phosphate de trichloroéthyle, le phosphate de 2-éthylhexyle et de diphényle, le phosphate de crésyle et de diphényle, le phosphate de triphényle, le phosphate de tricrésyle et le phosphate de trixylényle. On préfère le phosphate de tri-2-éthylhexyle et [®]Reofos 50 et 95 (Ciba-Geigy).

G) Hydrocarbures (paraffines) chlorés

H) Hydrocarbures

I) Monoesters : Des exemples représentatifs en sont l'oléate de butyle, l'oléate de phénoxyéthyle, l'oléate de tétrahydrofurfuryle et un alkylsulfonate.

J) Esters de glycol : par exemple le benzoate de diglycol.

Les définitions et des exemples de plastifiants des groupes G) à J) peuvent être trouvés dans les ouvrages suivants :

"Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ème édition, 1989, chapitre 5.9.14.2, pages 422-425 (groupe G) et chapitre 5.9.14.1, page 422 (groupe H).

"PVC Technology", W.V. Titow, 4ème édition, Elsevier Publishers, 1984, chapitre 6.10.2, pages 171-173 (groupe G), chapitre 6.10.5, page 174 (groupe H), chapitre 6.10.3, page 173 (groupe I) et chapitre 6.10.4, pages 173-174 (groupe J).

Il est également possible d'utiliser des mélanges de plastifiants différents.

Les plastifiants peuvent être utilisés en une quantité de généralement 5 à 20, avantageusement 10 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids de PVC. Le PVC rigide ou semi-rigide contient de préférence au plus 10 %, de préférence au plus 5 % de plastifiant, ou n'en contient pas du tout.

VII. Pigments : Les substances appropriées sont connues de l'homme de l'art. Des exemples représentatifs de pigments minéraux sont TiO_2 , $BaSO_4$, le noir de carbone, Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , $(Ti, Ba, Sb)O_2$, Cr_2O_3 , les spinelles comme le bleu de cobalt et le vert de cobalt, $Cd(S, Se)$, le bleu d'outremer. Des exemples de pigments organiques sont les pigments azoïques, les pigments de phtalocyanine, le pigment de quinacridone, les pigments de pérylène, les pigments de dicétopyrrolopyrrole et les pigments d'antraquinone. On préfère également TiO_2 sous forme micronisée. Une définition et de plus amples descriptions peuvent être trouvées dans "Handbook of PVC Formulating", E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993.

VIII. Phosphites : Des exemples représentatifs sont le phosphite de triphényle, les phosphites d'alkyle et de diphényle, les phosphites de phényle et de dialkyle, le phosphite de tris(nonylphényle), le phosphite de trilauryle, 5 le phosphite de trioctadécyle, le diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), le diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphényle)- 10 pentaérythritol, le diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, le triphosphite de tristéaryle-sorbitol, le phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl- 15 6-méthylphényle) et de méthyle, le phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle. Des phosphites qui conviennent particulièrement sont le phosphite de trioctyle, le phosphite de tridécyle, le phosphite de tridodécyle, le phosphite de tritétradécyle, le phosphite de tristéaryle, 20 le phosphite de trioléyle, le phosphite de triphényle, le phosphite de tricrésyle, le phosphite de tris-*p*-nonylphényle et le phosphite de tricyclohexyle, et l'on préfère notamment les phosphites d'aryle et de dialkyle et les phosphites d'alkyle et de diaryle tels que le phosphite de phényle 25 et de didécyle, le phosphite de 2,4-di-*tert*-butylphényle et de didodécyle, le phosphite de 2,6-di-*tert*-butylphényle et de didodécyle et les **diphosphites** de dialkyle ou diaryle et de pentaérythritol, **tels que** le diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, et **également** des phosphites de triaryle 30 non stoechiométriques, **par exemple** ayant la composition $(H_{19}C_9C_6H_4O)_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$. Des phosphites organiques préférés sont le **diphosphite** de distéaryle-pentaérythritol, le phosphite de trisnonylphényle et le phosphite de phényle et de didécyle. Les **phosphites** organiques peuvent être 35 utilisés en une quantité de généralement 0,01 à 10, avantageusement 0,05 à 5 et de **préférence** 0,1 à 3 parties en poids, pour 100 parties en poids de PVC.

IX. Thiophosphites et Thiophosphates : Les thiophosphites ou thiophosphates sont des composés des types généraux : $(RS)_3P$, $(RS)_3P=O$ et $(RS)_3P=S$, tels que décrits dans les publications de brevet DE 28 09 492, EP 090 770 et EP 573 394. Des exemples représentatifs de ces composés sont le trithiophosphite d'hexyle, le trithiophosphite d'octyle, le trithiophosphite de lauryle, le trithiophosphite de benzyle, le tris(carbo-isooctyloxy)trithiophosphite de méthyle, le tris(carbo-triméthylcyclohexyloxy)trithiophosphite de méthyle, le S,S,S-tris(carbo-isooctyloxy)trithiophosphate de méthyle, le S,S,S-tris(carbo-2-éthylhexyloxy)trithiophosphate de méthyle, le S,S,S-tris-1-(carbohexyloxy)trithiophosphate d'éthyle, le S,S,S-tris-1-(carbo-2-éthylhexyloxy)trithiophosphate d'éthyle, le S,S,S-tris-2-(carbo-2-éthylhexyloxy)trithiophosphate d'éthyle.

X. Mercaptocarboxylates : Des exemples représentatifs de ces composés sont des esters d'acide thioglycolique, d'acide thiomalique, d'acide mercaptopropionique, d'acides mercaptobenzoïques ou d'acide thiolactique, tels que décrits dans les brevets FR 2 459 816, EP 90 748, FR 2 552 440, EP 365 483. Ces mercaptocarboxylates comprennent également des esters de polyols ou leurs esters partiels.

XI. Esters d'acides gras époxydés : La nouvelle association de stabilisants peut en outre contenir au moins un ester d'acide gras époxydé. Des esters appropriés sont en particulier les esters d'acides gras de sources naturelles (glycérides d'acides gras), par exemple l'huile de soja ou l'huile de colza. Cependant, on peut aussi utiliser des produits synthétiques tels que l'oléate de butyle époxydé.

XII. Antioxydants : Des antioxydants appropriés sont les suivants :

1. Monophénols alkylés, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, 2-*tert*-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol,

2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol, octylphénol, 5 nonylphénol, dodécylphénol et leurs mélanges.

2. Alkylthiométhylphénols, par exemple : 2,4-dioctylthiométhyl-6-*tert*-butylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, 2,6-didodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

10 3. Hydroquinones alkylées, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone, 2,6-diphényl-4-octadécyloxyphénol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, stéarate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle, adipate de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle). 15

4. Thioéthers de diphenyle hydroxylés, par exemple : 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis(4-octylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol), 20 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis(3,6-di-*sec*-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

5. Alkylidène-bisphénols, par exemple : 2,2'-méthylène-bis-(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis- 25 (6-*tert*-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol), 2,2'-méthylène- 30 bis-[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis-[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy- 35 2-méthylphényl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-

4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptobutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène, téréphtalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthylphényle], 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propane, 2,2-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-*n*-dodécylmercaptobutane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

6. Composés benzylés, par exemple : 3,5,3',5'-tétra-*tert*-butyl-4,4'-dihydroxy(oxyde de dibenzyle), 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylthioglycolate d'octadécyle, 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylthioglycolate de tridécyle, tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, dithiotéréphtalate de bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), sulfure de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylthioglycolate d'isooctyle.

7. Malonates hydroxybenzylés, par exemple : 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de didodécylmercaptoéthyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle].

8. Composés hydroxybenzylés aromatiques, par exemple : 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène, 1,4-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.

9. Composés triaziniques, par exemple : 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-isocyanurate de tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-

- benzyle), 1,3,5-isocyanurate de tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényléthyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-
- 5 isocyanurate de tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).
10. Phosphonates et phosphonites, par exemple : 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle,
- 10 5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique, 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenzo[d,g]-
- 15 1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine.
11. Acylaminophénols, par exemple : 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystéaranilide, N-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)carbamate d'octyle.
- 20 12. Esters de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-
- 25 glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-
- 30 [2.2.2]octane.
13. Esters de l'acide β -(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol,
- 35 le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol,

le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

14. Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

15. Esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-acétique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

16. Amides de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)triméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazide.

17. Vitamine E (tocophérol) et dérivés

Les antioxydants préférés sont ceux des classes 1 à 5, 10 et 12, en particulier le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane, l'ester d'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec l'octanol, l'octadécanol ou le pentaérythritol, et le phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle).

Il est également possible d'utiliser mélange d'antioxydants de différentes structures, si cela est approprié.

Les antioxydants peuvent être utilisés en une quantité de généralement 0,01 à 10, avantageusement 0,1 à 10 et de préférence 0,1 à 5 parties en poids, pour 100 parties en poids de PVC.

XIII. Absorbants de lumière UV et stabilisants à la lumière : Des exemples représentatifs en sont les suivants :

10 1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :
 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-
 tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-
 2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-
 tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-
 15 butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-
 butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole,
 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,
 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-
 tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-
 20 (α,α-diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, mélange
 de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)-
 phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-
 éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-
 benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxy-
 25 carbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-
 butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzo-
 triazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyl-
 éthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthyl-
 hexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,
 30 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et
 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)-
 phényl)benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétra-
 méthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-
 estérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyl-
 35 éthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le poly-
 éthylène-glycol 300 ; $[RCH_2CH_2COO(CH_2)_3]_{\frac{1}{2}}$ où R = 3'-tert-
 butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle.

2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octyloxy, 4-décyl-oxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.
- 5 3. Esters d'acides benzoïques substitués et non substitué, par exemple : salicylate de 4-*tert*-butylphényle, salicylate de phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)résorcinol, benzoylrésorcinol, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle,
10 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-*tert*-butylphényle.
4. Acrylates, par exemple : α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle, α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'isooctyle, α -carbo-
15 méthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de butyle, α -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.
5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel
20 avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que le complexe à 1:1 ou 1:2, avec ou sans ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques,
25 par exemple l'ester méthylique ou éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes du nickel avec des cétoximes, par exemple avec la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands
30 supplémentaires.
6. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2-éthoxy-2'-éthoxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)oxamide,
35 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butoxanilide, mélanges d'*ortho*- et *para*-méthoxy-oxanilides et mélanges de *o*- et *p*-éthoxy-oxanilides.

7. 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple :
 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine,
 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-
 1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-di-
 5 méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxy-
 phényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-
 4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine,
 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthyl-
 phényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-
 10 4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-
 4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthyl-
 phényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyl-
 oxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-
 triazine, 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-
 15 2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

8. Agents gonflants : Les agents gonflants sont par exemple
 des composés organiques azoïques et hydrazoïques, des
 tétrazoles, des oxazines, l'anhydride d'acide isatoïque,
 ainsi que la soude et l'hydrogénocarbonate de sodium.
 20 On préfère l'azodicarbonamide et l'hydrogénocarbonate de
 sodium, et leurs mélanges.

Les définitions et des exemples des modificateurs
 de résistance au choc et adjuvants de transformation, agents
 gélifiants, agents antistatiques, biocides, désactivateurs
 25 de métaux, agents de blanchiment fluorescents, ignifugeants
 et agents antivoile sont donnés dans "Kunststoffadditive",
 R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3ème édition,
 1989, et dans "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating",
 E.J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993. Les modificateurs de
 30 résistance au choc sont également décrits en détail dans
 "Impact Modifiers for PVC", J.T. Lutz/D.L. Dunkelberger,
 John Wiley & Sons, 1992.

Des exemples représentatifs des matières de PVC
 rigide à stabiliser sont les suivants : polymères de
 35 chlorure de vinyle, résines vinyliques contenant des motifs
 chlorure de vinyle dans leur structure, tels que les
 copolymères de chlorure de vinyle et d'esters vinyliques

d'acides aliphatiques, de préférence l'acétate de vinyle, les copolymères de chlorure de vinyle avec des esters d'acide acrylique et d'acide méthacrylique et avec l'acrylonitrile, les copolymères de chlorure de vinyle avec des diènes et des acides dicarboxyliques insaturés ou leurs anhydrides, tels que les copolymères de chlorure de vinyle avec le maléate de diéthyle, le fumarate de diéthyle ou l'anhydride d'acide maléique, les polymères et copolymères de chlorure de vinyle post-chlorés, les copolymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène avec des aldéhydes insaturés, des cétones et autres, tels que l'acroléine, le crotonaldéhyde, la vinylméthylcétone, l'éther de vinyle et de méthyle, l'éther de vinyle et d'isobutyle, etc., les polymères de chlorure de vinylidène et leurs copolymères avec le chlorure de vinyle et d'autres composés polymérisables, les polymères de chloracétate de vinyle et de dichloro(éther de divinyle), les polymères chlorés d'acétate de vinyle, les esters polymères chlorés d'acide acrylique et d'acide acrylique substitué en alpha, les polymères de styrènes chlorés, par exemple de dichlorostyrène, les caoutchoucs chlorés, les polymères d'éthylène chlorés, les polymères et polymères post-chlorés de chlorobutadiène et leurs copolymères avec le chlorure de vinyle, le chlorhydrate de caoutchouc et le chlorhydrate de caoutchouc chloré, ainsi que les mélanges des polymères mentionnés, entre eux ou avec d'autres composés polymérisables.

Ces matières comprennent également les polymères greffés de PVC avec EVA, ABS et MBS. Des substrats préférés sont également des mélanges des homo- et copolymères ci-dessus, de préférence les homopolymères de chlorure de vinyle, avec d'autres polymères thermoplastiques et/ou élastomères, en particulier les mélanges avec ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM et des polylactones.

Des exemples représentatifs de ces composants A sont des compositions constituées de (i) 20 à 80 parties en poids d'un homopolymère de chlorure de vinyle (PVC) et (ii) 80 à 20 parties en poids d'au moins un copolymère thermoplastique

à base de styrène et d'acrylonitrile, de préférence du groupe de ABS, NBR, NAR, SAN et EVA. Les abréviations employées pour désigner ces copolymères sont bien connues de l'homme de l'art et ont les significations suivantes :

5 ABS : acrylonitrile/butadiène/styrène ; SAN : styrène/acrylonitrile ; NBR : acrylonitrile/butadiène ; NAR : acrylonitrile/acrylate ; EVA : éthylène/acétate de vinyle. En particulier, les copolymères styrène/acrylonitrile à base d'acrylate (ASA) sont également appropriés.

10 les composants A sont de préférence des compositions de polymères qui comprennent comme composants (i) et (ii) un mélange de 25 à 75 % en poids de PVC et 75 à 25 % en poids des copolymères cités. Des exemples représentatifs de ces compositions sont : 25 à 50 % en poids de PVC et

15 75 à 50 % en poids de copolymères, ou 40 à 75 % en poids de PVC et 60 à 25 % en poids de copolymères. Les copolymères préférés sont ABS, SAN et EVA modifié, de préférence ABS. NBR, NAR et EVA sont également particulièrement appropriés. Les nouvelles compositions peuvent contenir un ou plusieurs

20 des copolymères cités. Des composants A particulièrement importants sont des compositions comprenant (i) 100 parties en poids de PVC et (ii) 0 à 300 parties en poids d'ABS et/ou ABS modifié par SAN, et 0 à 80 parties en poids des copolymères NBR, NAR et/ou EVA, de préférence EVA.

25 D'autres composés convenant pour être stabilisés dans le cadre de la présente invention sont de préférence également des produits de recyclage de polymères chlorés, qui sont les polymères décrits ci-dessus plus en détail et qui ont subi une dégradation due à la transformation,

30 l'utilisation ou le stockage. Un produit de recyclage de PVC est particulièrement préféré. Les produits de recyclage peuvent contenir également de petites quantités de matières étrangères telles que du papier, des pigments et des adhésifs, qui sont souvent difficile à enlever. Ces matières

35 étrangères peuvent également provenir du contact avec diverses substances pendant l'utilisation ou la transformation, tels des résidus de combustible, des constituants de peintures, des métaux en traces et des résidus d'initiateur.

La nouvelle stabilisation est particulièrement avantageuse dans le cas des formulations de PVC couramment utilisées pour les tuyaux. La stabilisation peut être effectuée sans composés de métaux lourds (stabilisants au
5 Sn, Pb, Zn). Cette propriété est avantageuse dans certains domaines car les métaux lourds, à l'exception possible du zinc, sont souvent indésirables pour des raisons écologiques dans la production et également dans l'application de certains articles en PVC.

10 La présente invention concerne également un procédé pour stabiliser du PVC rigide ou semi-rigide, qui consiste à lui ajouter au moins un composé de formule I en l'absence de composés appartenant aux classes des perchlorates, des composés glycidyliques, des bêta-dicétones, des bêta-céto-
15 esters, des dihydropyridines, des polydihydropyridines, des polyols, des alcools disaccharidiques, des amines à empêchement stérique (tétraalkylpipéridines), des aluminosilicates alcalins (zéolites), des hydrotalcites et des aluminocarbonates alcalins (dawsonites).

20 L'incorporation des stabilisants peut être effectuée commodément selon les modalités suivantes :

- sous forme d'émulsion ou de dispersion. (Une forme possible est celle d'un mélange pâteux. Dans le cas de cette forme de présentation, un avantage de la nouvelle association
25 réside dans la stabilité de la pâte) ;

- sous forme d'un mélange sec pendant l'incorporation des additifs ou des mélanges de polymères ;

- par addition directe à l'appareil de transformation (par exemple calandre, mélangeur, malaxeur, extrudeuse,
30 etc.), ou

- sous forme d'une solution ou d'une masse fondue.

Le PVC stabilisé selon la présente invention, qui est également un objet de la présente invention, peut être préparé d'une manière connue en soi en mélangeant la
35 nouvelle association de stabilisants et d'autres additifs facultatifs avec le PVC en utilisant des appareils connus en soi tels que l'appareil de transformation susmentionné.

Les stabilisants peuvent être ajoutés seuls ou en mélange, ou encore sous forme d'un mélange-maître.

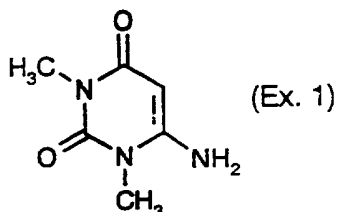
Le PVC stabilisé selon la présente invention peut être amené à la forme souhaitée par des techniques connues. Ces techniques sont, par exemple, le broyage, le calandrage, l'extrusion, le moulage par injection ou le filage, ainsi que le moulage par extrusion-soufflage. Le PVC stabilisé peut également être transformé en mousse.

Le PVC rigide stabilisé selon la présente invention convient en particulier, par exemple, pour des articles creux (flacons), des films d'emballage (films pour thermoformage), des films soufflés, des tubes, des mousses, des profilés lourds (châssis de fenêtres), des profilés pour parois légères, des profilés pour bâtiments, des panneaux de parement, des garnitures, des films de bureau et des appareils domestiques (ordinateurs, appareils ménagers).

On préfère les articles moulés en mousse rigide de PVC et les tubes en PVC, par exemple pour l'eau de boisson ou l'eau d'égout, les tuyaux sous pression, les tuyaux de gaz, les tubes de passage de câbles et les tubes de gainage de câbles, les tuyaux pour canalisations industrielles, les tuyaux d'écoulement, les tuyaux enterrés, les tuyaux de gouttière et les drains. D'autres détails peuvent être trouvés dans "Kunststoffhandbuch PVC", vol. 2/2, W. Becker/H. Braun, 2ème édition, 1985, Carl Hanser Verlag, pages 1236-1277.

Les composés de formule I sont préparés par des procédés connus, comme illustré plus en détail dans les Exemples qui suivent. Dans ces exemples, comme dans le reste du texte, les parties et les pourcentages sont exprimés en poids, sauf mention contraire.

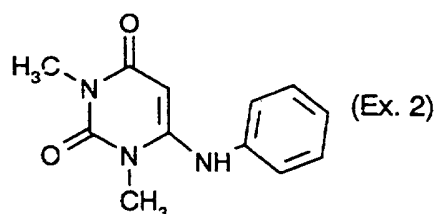
Exemple 1 : Préparation du 6-amino-1,3-diméthyluracile



Un mélange de 224,8 g de N,N'-diméthylurée, 238,7 g d'acide cyanacétique et 310,9 g d'anhydride d'acide acétique est chauffé sous agitation jusqu'à 80°C sous azote. Ce mélange est agité pendant 2 h à 80°C et placé sous un vide de 5 kPa pour éliminer l'acide acétique par distillation. Après refroidissement de ce mélange à 35°C, on ajoute 250 g d'eau glacée. Ce mélange est agité pendant 10 min, puis on ajoute goutte à goutte, sous refroidissement à la glace, 567 g d'une solution à 15 % d'hydroxyde de sodium. Jusqu'à 475 ml, le pH ne s'élève pas au-dessus de 7. Lorsque le pH de 7 est dépassé, le précipité change et le mélange s'échauffe en passant de 23 à environ 50°C, le pH étant alors de 10,2. Après addition de 200 g d'eau, le mélange est agité pendant 10 minutes et chauffé au reflux. Après reflux pendant une heure, le mélange est refroidi à 20°C et soumis à une filtration par aspiration. Le gâteau de filtre est lavé avec 2 × 100 g d'eau froide, puis séché à 90°C dans une étuve de séchage à vide.

Quantité obtenue : 334 g (86,1 % de la théorie),
P.F. : 282°C

Exemple 2 : Préparation du 6-phénylamino-1,3-diméthyluracile



Un mélange de 39,1 g d'aniline et 24,5 g de chlorure d'acide 1,3-diméthylbarbiturique est chauffé au reflux, sous agitation, dans un appareil tricol de 100 ml à 190°C pendant 15 min. Ce mélange est refroidi à la température ambiante, puis on ajoute 300 ml d'eau. Sous agitation, il se forme un précipité bleu pâle qui est recueilli par aspiration, lavé à l'éther, puis séché jusqu'à poids constant.

Une recristallisation dans un mélange chlorure de méthylène/charbon activé donne un produit incolore qui est ensuite séché.

Quantité obtenue : 22,5 g (69,5 % de la théorie),
P.F. 190°C

Exemple 3 : Essai à la chaleur statique

Un mélange sec constitué des ingrédients cités dans les paramètres de production suivants est malaxé dans un broyeur à cylindres pendant 5 min à 180°C. Des éprouvettes de film de 0,3 mm sont prélevées de la feuille laminée ainsi obtenue. Les éprouvettes de film sont soumises à une contrainte thermique dans un four à 180°C. L'indice de jaunissement (IJ) est déterminé à intervalles de 5 ou 10 min selon la norme ASTM D-1925-70. Les résultats sont présentés dans les Tableaux suivants. Des valeurs basses de IJ dénotent une bonne stabilisation.

	<u>Mélange I</u>	<u>Mélange II</u>
S-PVC (indice K : 64)	100	100
Huile de soja époxydée	2	2
15 Composé de l'Exemple 1	-	0,4

Durée de la contrainte (min)	0	10	20	30	40	50	60
IJ (Mélange I)	24,9	86,9	>100				
IJ (Mélange II)	3,1	9,4	18,0	27,4	44,0	73,5	>100

	<u>Mélange III</u>
20 S-PVC (indice K : 64)	100
Stéarate de calcium	0,35
Stéarate de zinc	0,15
Huile de soja époxydée	4
25 Cire 368 (cire d'ester)	0,6
Cire de polyéthylène partiellement oxydée	0,1
Adjuvant de transformation à base d'acrylate	0,5
Modificateur de résistance au choc	8
Composé de l'Exemple 1	0,6

Durée de la contrainte (min)	0	10	20	30	40	50
30 IJ (Mélange III)	9,3	11,0	17,9	26,0	37,1	59,8

25

	<u>Mélange IV</u>	<u>Mélange V</u>
S-PVC (indice K : 64)	100	100
Huile de soja époxydée	2	2
Composé de l'Exemple 2	-	0,6

5

Durée de la contrainte (min)	0	10	20
IJ (Mélange IV)	13,1	73,6	>100
IJ (Mélange V)	4,2	18,9	53,7

	<u>Mélange VI</u>
10 S-PVC (indice K : 64)	100
Stéarate de calcium	0,35
Stéarate de zinc	0,15
Huile de soja époxydée	4
Cire 368 (cire d'ester)	0,6
15 cire de polyéthylène partiellement oxydée	0,1
Adjuvant de transformation à base d'acrylate	0,5
Modificateur de résistance au choc	8
Composé de l'Exemple 2	0,6

20

Durée de la contrainte (min)	0	10	20	30	40	50
IJ (Mélange VI)	7,3	11,9	22,1	62,4	87,0	>100

Mélange VII

S-PVC (indice K : 64)	100
Huile de soja époxydée	3
25 Stéarate de calcium	0,35
Stéarate de zinc	0,15
Composé de l'Exemple 1	0,3

30

Durée de la contrainte (min)	0	10	20	30	40	50
IJ (Mélange VII)	5,2	7,1	8,4	15,8	34,5	60,4

26

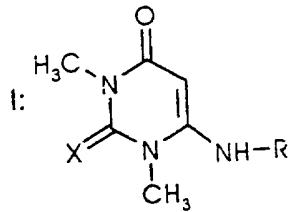
	<u>Mélange VIII</u>	<u>Mélange IX</u>
S-PVC (indice K : 64)	100	100
Huile de soja époxydée	2	2
Composé de l'Exemple 1	-	0,4

5

Durée de la contrainte (min)	0	10	20	30	40	50	60
IJ (Mélange VIII)	48,6	115	173,9				
IJ (Mélange IX)	7,0	13,4	24,1	32,3	52,5	79,4	>100

REVENDEICATIONS

1. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend
 A) un PVC rigide ou semi-rigide ayant une teneur en
 plastifiant ne dépassant pas 20 %, et
 5 B) au moins un composé de formule I



où X est O ou S, et R est H ou un groupe phényle,

à la condition qu'il n'y ait pas de composés appartenant
 aux classes des perchlorates, des composés glycidyliques,
 10 des bêta-dicétones, des bêta-céto-esters, des dihydro-
 pyridines, des polydihydropyridines, des polyols, des
 alcools disaccharidiques, des amines à empêchement stérique
 (tétraalkylpipéridines), des aluminosilicates alcalins
 (zéolites), des hydrotalcites et des aluminocarbonates
 15 alcalins (dawsonites).

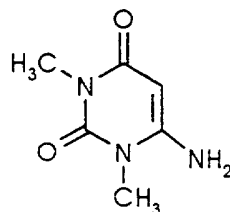
2. Composition selon la revendication 1, caracté-
 risée en ce que A) est un PVC rigide ayant une teneur en
 plastifiant ne dépassant pas 10 %.

3. Composition selon la revendication 1, caracté-
 20 risée en ce que A) est un PVC rigide ayant une teneur en
 plastifiant ne dépassant pas 5 %.

4. Composition selon la revendication 1, caracté-
 risée en ce que A) est un PVC rigide sans plastifiant.

5. Composition selon la revendication 1, caracté-
 25 risée en ce que B) est un composé de formule I où X est O.

6. Composition selon la revendication 5, caracté-
 risée en ce que B) est le composé



7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est essentiellement exempte de métal lourd.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de plus un phosphite.

9. Utilisation d'un composé de formule I selon la revendication 1 pour stabiliser un PVC rigide ou semi-rigide ayant une teneur en plastifiant ne dépassant pas 20 %, en l'absence de composés appartenant aux classes des perchlorates, des composés glycidyliques, des bêta-dicétones, des bêta-céto-esters, des dihydropyridines, des polydihydropyridines, des polyols, des alcools disaccharidiques, des amines à empêchement stérique (tétraalkylpipéridines), des aluminosilicates alcalins (zéolites), des hydrotalcites et des aluminocarbonates alcalins (dawsonites).

10. Utilisation d'une composition selon la revendication 1 pour la fabrication de tubes.

11. Procédé pour stabiliser un PVC rigide ou semi-rigide ayant une teneur en plastifiant ne dépassant pas 20 %, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer au PVC au moins un composé de formule I tel que défini dans la revendication 1, en l'absence de composés appartenant aux classes des perchlorates, des composés glycidyliques, des bêta-dicétones, des bêta-céto-esters, des dihydropyridines, des polydihydropyridines, des polyols, des alcools disaccharidiques, des amines à empêchement stérique (tétraalkylpipéridines), des aluminosilicates alcalins (zéolites), des hydrotalcites et des aluminocarbonates alcalins (dawsonites).



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6764
BE 9700771

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A,D	BE 687 294 A (SIEGLE & CO.) * exemple 2; tableau 4 * * revendication 1 * ---	1,6	C08K5/3462 C08L27/06
A,D	EP 0 041 479 A (CIBA) * page 4, alinéa 1 * * page 6, alinéa 3 - alinéa 5 * * revendications 1,3,7 * ---	1,4	
A	FR 2 010 134 A (ASAHI KASEI) * page 3, ligne 5 - ligne 36 * ---	1	
A	EP 0 065 934 A (CIBA) * revendications 1,8,12; exemples * -----	1,4,8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		9 décembre 1997	Engel, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 6764
BE 9700771

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

09-12-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 687294 A	01-03-67	DE 1694873 A	27-08-70
		FR 1513317 A	09-05-68
		US 3436362 A	01-04-69

EP 41479 A	09-12-81	CA 1154898 A	04-10-83
		JP 1011066 B	23-02-89
		JP 1528167 C	30-10-89
		JP 57023647 A	06-02-82
		US 4352903 A	05-10-82

FR 2010134 A	13-02-70	DE 1928541 A	19-02-70
		GB 1270445 A	12-04-72
		NL 6908399 A	08-12-69
		US 3696170 A	03-10-72

EP 65934 A	01-12-82	CA 1180476 A	01-01-85
		JP 57200436 A	08-12-82
