



NUMERO DE PUBLICATION : 1002455A3

NUMERO DE DEPOT : 8800804

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C08K

Date de délivrance : 19 Février 1991

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 11 Juillet 1988 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SANDOZ S.A.
Lichtstrasse 35, 4002 BALE(SUISSE)

représenté(e)(s) par : WYMANN Gérard, SANDOZ A.G., Département des Brevets
et Marques - CH-4002 Bale SUISSE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITIONS STABILISANTES DES MATIERES POLYMERES.

Priorité(s) 10.07.87 GB GBA 8716322 21.04.88 GB GBA 8809472

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 19 Février 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYT L.
Directeur.

1
Compositions stabilisantes des matières polymères

La présente invention a pour objet des compositions stabilisantes des matières polymères.

L'invention concerne en particulier une composition comprenant

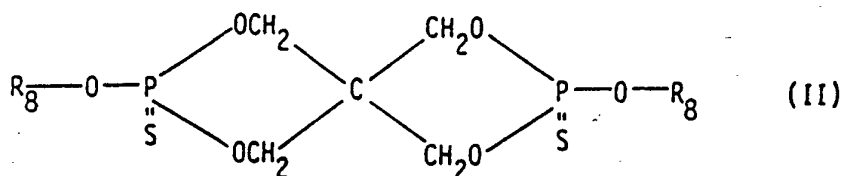
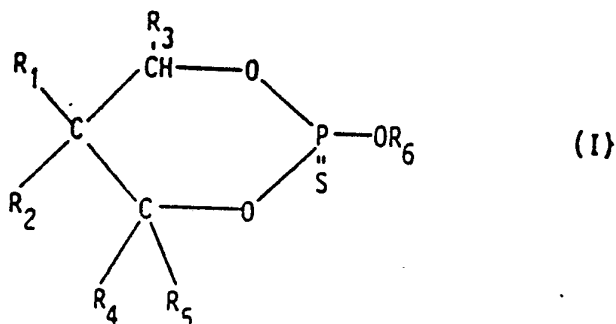
- a) un thiophosphate, et
- b) un composé organo-stannique.

L'invention concerne également l'utilisation de ces compositions pour la stabilisation des matières polymères et les compositions stabilisantes des matières polymères comprenant un composant a) et b) indiqués plus haut.

L'expression "thiophosphate" utilisée dans la présente description comprend également le thiopyrophosphate.

Le composant a) signifie de préférence un thiopyrophosphate.

Le composant a) signifie plus préférablement un composé de formule I ou II

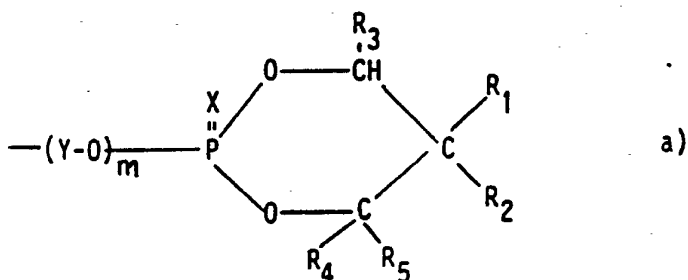


dans lesquelles

R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,
 $-CH_2Br$, $-CH_2Cl$, phényle, $-CO-O$ -alkyle en C_1-C_6 ou
 $-CH_2-O$ -alkyle en C_1-C_4 ,

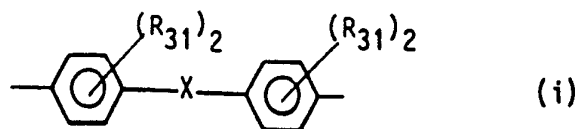
R_2 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,

- R_1 $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{alkyle}$ en C_1-C_4 , ou bien et R_2 forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont fixés, un groupe cyclohexyle ou cyclohexényle,
- R_3 et R_4 signifient indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,
- R_5 signifie $-\text{CH}_3$ ou $-\text{H}$ et
- R_6 signifie un groupe alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_7 (de préférence un groupe cyclohexyle), phényle portant éventuellement de 1 à 3 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 , ou un groupe de formule a)



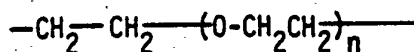
dans laquelle

- X signifie O ou S ,
- m signifie 0 ou 1,
- Y signifie un groupe cycloalkylène en C_5-C_6 (de préférence cyclohexylène) portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; un groupe alkylène en C_1-C_{18} éventuellement interrompu par 1 ou 2 atomes choisis parmi $-\text{N}-$ et $-\text{O}-$ et éventuellement mono- ou disubstitué par de l'halogène; un groupe phénylène portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; un groupe alcénylène en C_2-C_4 ou un groupe de formule i)



dans laquelle

R_{31} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle et X signifie $-C(CH_3)_2-$, $-CH_2-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$ ou $-O-$; ou un groupe de formule ii)

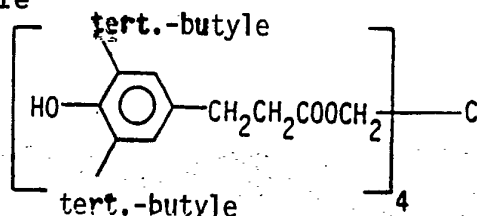


dans laquelle n signifie un nombre de 1 à 10, et

R_8 signifie un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_7 (de préférence cyclohexyle) ou phényle portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 (de préférence un groupe phényle non substitué).

Les compositions de l'invention contiennent de préférence en plus c) un antioxydant phénolique. A titre d'exemples de composant c) on peut citer les benzofuranne-2-ones, les indoline-2-ones, le 3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxy-phényl)-propionate d'octadécyle, le tétrakis-[3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxy-phényl)-propionyloxyméthyl]méthane, le 1,3,3-tris-(2-méthyl-4-hydroxy-5-tert.-butyl-phényl)-butane, la 1,3,5-tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, le dithiotéréphtalate de bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), l'isocyanurate de tris-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxybenzyle), le triester de l'acide β -(4-hydroxy-3,5-ditert.-butylphényl)propionique avec la 1,3,5-tris-(2-hydroxy-éthyl)-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)trione, le diester 3,4-bis(4-hydroxy-3-tert.-butylphényl)-butyrique du glycol, le 2,2'-

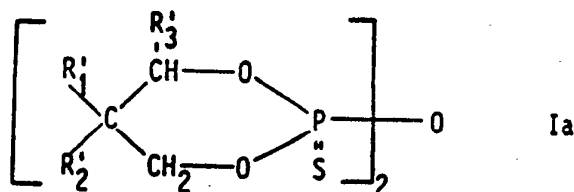
méthylène-bis-(4-méthyl-6-tert.-butyl)-phénol et le composé de formule



La composition de l'invention contient de préférence un ou plusieurs carboxylates métalliques tels que le stéarate de calcium.

Les composés particulièrement préférés comme composant a) sont ceux de formule I dans laquelle R_6 signifie un groupe de formule a) où m signifie 0.

Les composés spécialement préférés comme composant a) sont ceux de formule Ia



dans laquelle

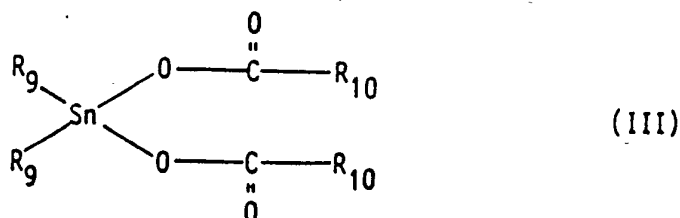
R_1' signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 ou phényle,

R_2' signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 et

R_3' signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 .

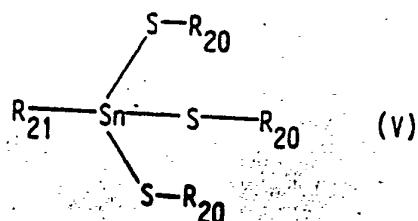
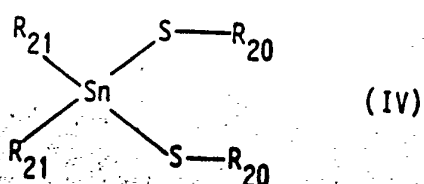
Le composant b) est choisi de préférence parmi les carboxylates d'étain, par exemple les carboxylates de di(alkyl en C_1-C_{12})-étain, et les sulfures d'étain, par exemple les sulfures de di(alkyl en C_1-C_{12})-étain.

Le composant b) est plus préférablement un composé de formule III



dans laquelle R_9 signifie un groupe alkyle en C_1-C_{12} et R_{10} signifie un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,
-CH=CH-CO-O(alkyle en C_1-C_6), ou bien les deux groupes

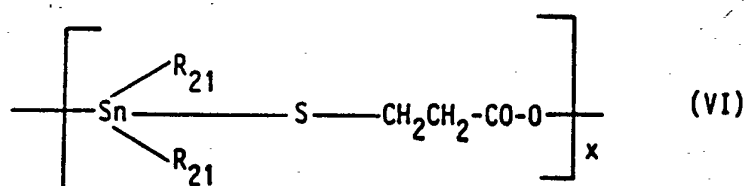
R_{10} forment un pont $-\text{CH}=\text{CH}-$,
un composé de formule IV ou V



dans lesquelles R_{21} signifie un groupe alkyle en C_1-C_{12}
(en particulier $-\text{CH}_3$, nC_8H_{17} et $\text{nC}_{12}\text{H}_{25}$) ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 $\text{CO}-\text{O}-(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$ et

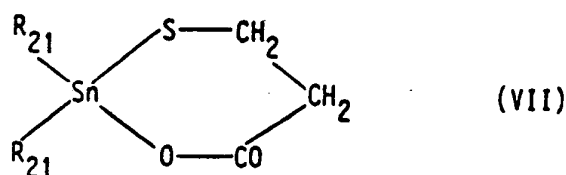
R_{20} signifie indépendamment un groupe $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$,
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$ ou alkyle en C_1-C_{12} ,

un composé de formule VI

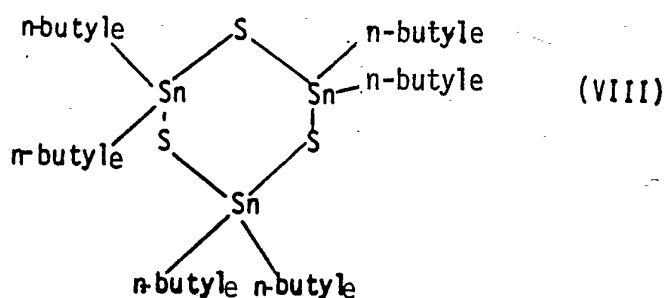


dans laquelle R_{21} est tel que défini plus haut et x
signifie un nombre entier de 1 à 20 inclus,

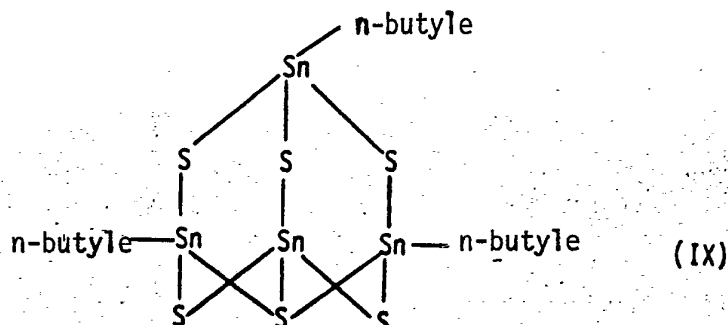
un composé de formule VII



dans laquelle R_{21} est tel que défini plus haut,
le composé de formule VIII



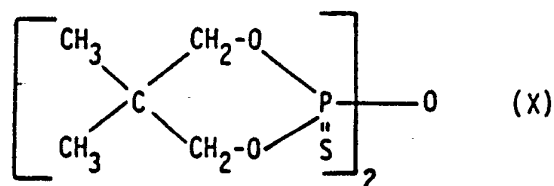
ou le composé de formule IX



Le composant b) signifie spécialement un composé de formule III.

Les compositions préférées de l'invention comprennent

a) le composé de formule X



et

b) le maléate de di(alkyl en C₄-C₈)étain.

Dans les compositions de l'invention, le rapport pondéral du composant a) au composant b) est compris de préférence entre 10:1 et 1:10, plus préféralement entre 3:1 et 1:3, et est spécialement de 2,5:1.

En outre, l'invention concerne une composition polymère comprenant une matière polymère et une quantité stabilisante d'une composition selon l'invention.

La quantité de composants a) et b) présents dans une telle composition polymère est comprise de préférence entre 0,01 et 1%, plus préféralement entre 0,05 et 0,6% en poids par rapport à la matière polymère.

Les matières polymères qui peuvent être stabilisées avec les compositions de l'invention sont de préférence les polyoléfines telles que le polypropylène, le polyéthylène (par exemple le polyéthylène haute densité), le polyéthylène à basse densité, le polyéthylène linéaire à basse densité ou à densité moyenne), le polyisobutylène, le poly-4-méthylpentène et les copolymères tels que les copolymères éthylène-acétate de vinyle.

Comme autres matières polymères pouvant être stabilisées avec les compositions de l'invention on peut citer le polystyrène et ses copolymères et ses mélanges, l'ABS, l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, les polyacétates (POM), les polyacrylates et les polyméthacrylates, le polyacrylonitrile, les polyacrylamides, le PVC, le chlorure de polyvinylidène, les polyamides, les polyesters par exemple le téréphtalate de polybutylène et le téréphtalate de polyéthylène, les polyéthers (par exemple PPO), les polythioéthers et les thioplastes, les polycarbonates, les polyuréthanes, les dérivés de la cellulose, les résines maléiques, les résines de mélamine, les résines phénoliques, les résines d'aniline, les résines furaniques, les résines carbamidiques, les résines époxy et les résines de silicone.

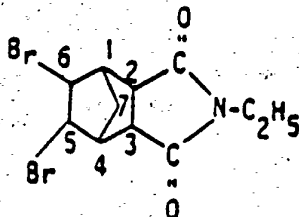
En outre, l'invention concerne un mélange maître (master batch) comprenant de 10 à 90% en poids d'une composition de l'invention et de 90 à 10% en poids d'une matière polymère.

L'invention concerne également une composition ignifugeante comprenant une composition selon l'invention ou une composition polymère selon l'invention et une quantité ignifugeante d'un agent ignifugeant, de préférence celui de formule 2a de l'exemple 2 ci-après.

D'autres additifs peuvent être ajoutés à la composition de l'invention ou à la composition polymère de l'invention, par exemple des stabilisants contre les rayons ultraviolets tels que les amines stériquement encombrées utilisées comme stabilisants contre les effets de la lumière et les absorbants U.V., des agents anti-statiques, des adoucissants, des agents de nucléation, des biocides, des désactivants de métaux, des modificateurs d'impact, des pigments et des fongicides.

Comme exemples de tels additifs on peut citer les phénols stériquement encombrés ou les dérivés du soufre ou du phosphore, et leurs mélanges. Comme exemples de co-stabilisants anti-oxydants contenant du soufre, on peut citer par exemple le sulfure de bis-(propionate de stéaryle), le sulfure de bis-(propionate de lauryle), le tétrakis-(3-hexylthiopropionyloxy-méthyl)-méthane, et le disulfure de dioctadécyle. Comme co-stabilisants contenant du phosphore, on peut citer le phosphite de trinonylphényle, le 4,9-distéaryl-3,5,8,10-tétra-oxadiphosphaspiro-undécane, le phosphite de tris-(2,4-ditert.-butylphényle) et le diphosphonite de tétrakis-(2,3-ditert.-butylphényl)-4,4'-biphénylène. On peut également ajouter d'autres additifs tels que des dérivés aminoaryliques, des absorbants UV et des stabilisants contre les effets de la lumière, par exemple le 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, la 2-hydroxybenzophénone, le 1,3-bis-(2-hydroxybenzoyl)benzène, les salicylates, les cinnamates, les benzoates et les benzoates substitués, les amines stériquement encombrées (par exemple les 2,2,6,6-tétra-méthylpipéridines non substituées sur l'azote ou N-alkylées ou N-acylées) et les diamides de l'acide oxalique. On peut également ajouter d'autres types d'additifs connus, par exemple des agents retardateurs de flamme et des agents anti-statiques.

Les agents retardateurs de flamme préférés sont les composés organiques halogénés choisis parmi l'anhydride de l'acide tétrabromophtalique; l'imide de l'acide tétrabromophtalique; les dérivés de l'acide bicyclo[2,2,1]heptane-2,3-dicarboxylique, comme le composé de formule

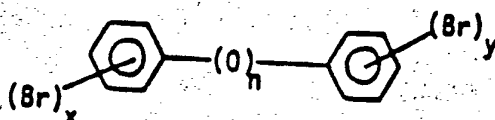


les esters de l'acide téréphtalique, tel que le téréphthalate de bis-[2,3-dibromopropyle]; les carbonates halogénés, tels que le carbonate de 2,2-bis-bromo-méthyl-3-bromopropyle ou le carbonate de tribromophényle; les biphényles ou les oxydes de diphényle halogénés, tels que l'oxyde de décabromodiphényle, l'oxyde d'octabromodiphényle, les composés polymères bromés, tels que le poly(tribromostyrène) et l'éther de polyphénylène bromé; le benzène, le toluène, le xylène ou l'éthylbenzène halogénés, tels que l'hexabromobenzène, le pentabromotoluène, le tétrabromoxylène et le pentabromoéthylbenzène; les composés cycloaliphatiques halogénés, tels que l'hexabromocyclodécane, le méthyl-dibromocyclohexane, le perchloropentacyclodécane ou les paraffines chlorées ayant une teneur en chlore comprise entre 20 et 75% et les biphénols halogénés éventuellement diéthoxylés, tels que les éthers alkylaryliques halogénés, par exemple le 2,2-bis-(2,3-dibromo-propoxy)-3,5-dibromophényl)propane et le 1,2-bis(tri-bromophényloxy)-éthylène.

Parmi les composés organiques halogénés on préfère spécialement les paraffines chlorées à 20-75% de chlore, les composés cycloaliphatiques bromés tels que l'hexabromocyclododécane, les biphényles et

les oxydes de diphényle bromés tels que l'oxyde d'octa- ou de décabromodiphényle et le 1,2-bis(tribromophénylèneoxy).

Les biphényles et les oxydes de diphényle préférés sont ceux de formule



dans laquelle n signifie 0 ou 1 et x et y signifient, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier de 2 à 5 inclus.

Les compositions stabilisantes de l'invention peuvent être ajoutées à la matière polymère avant, pendant ou après la polymérisation; elles peuvent être ajoutées sous forme solide ou sous forme de solution, de préférence sous forme d'un concentré liquide contenant de 20 à 80% en poids de la composition et de 80 à 20% en poids d'un solvant ou sous forme d'une composition solide (mélange maître) contenant de 20 à 80% en poids (plus préférentiellement de 40 à 70%) de la composition et de 80 à 20% (plus préférentiellement de 60 à 30%) en poids d'une matière polymère solide identique ou compatible avec la matière à stabiliser.

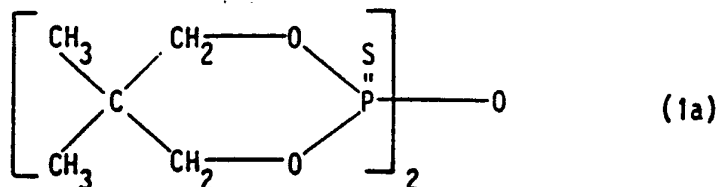
Les compositions de l'invention peuvent être incorporées à la matière polymère à stabiliser selon des méthodes connues. Un aspect particulièrement important de l'invention est le mélange des composés avec des polymères thermoplastiques à l'état fondu, par exemple dans un mélangeur pour masse en fusion, ou pendant la fabrication d'articles façonnés, par exemple des feuilles, des tubes, des fibres ou des mousses, obtenus par extrusion, moulage par injection, moulage par soufflage, filage ou enrobage de câbles. Les compositions de l'invention sont particulièrement utiles pour les fibres ou feuilles de polypropylène.

Dans la présente demande, excepté dans les exemples, la référence à un composé d'une formule particulière comprend également ses mélanges. Dans les formules précédentes, les groupes alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés, sauf indication contraire. Lorsqu'un symbole apparaît plus d'une fois dans une formule, ses significations sont indépendantes les unes des autres, sauf indication contraire.

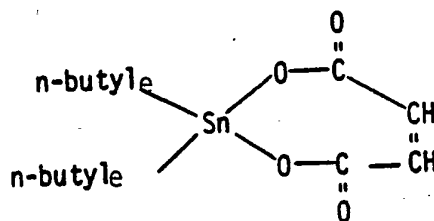
Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages s'entendent en poids et les températures sont indiquées en degrés Celsius.

EXEMPLE 1

A 5000 parties d'un polypropylène du commerce [Indice de fusion MFI (Melt Flow Index, 230°C/2,16 kp)4-5], on ajoute 2,5 parties du composé de formule 1a



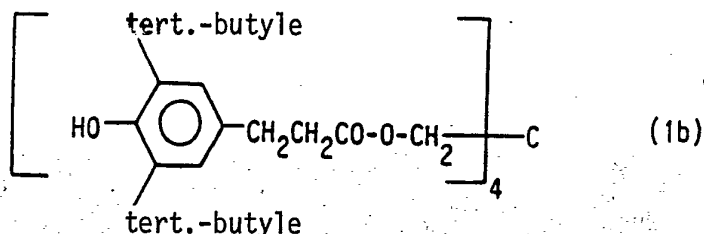
1 partie de maléate de dibutyl-étain de formule



et 5 parties de stéarate de calcium.

A ce mélange on ajoute 2,5 parties du

composé de formule 1b



dissous dans 100 parties d'acétone.

On introduit ce mélange dans un mélangeur (Chimica) et on le sèche pendant 60 minutes à 50° dans une étuve.

On extrude le mélange dans une extrudeuse (marque Göttfert) ayant un gradient de température compris entre 150 et 250° et à une vitesse d'extrusion de 1,2 kg/heure, et on le granule. On mesure ensuite l'indice de fusion MFI (230°C/2,16 kp) et l'indice de jaunissement. On extrude à nouveau le polymère 9 fois et on mesure l'indice de fusion MFI et l'indice de jaunissement après la première, la cinquième et la dixième extrusion.

EXEMPLE COMPARATIF A

On ajoute 5 parties de stéarate de calcium à 5000 parties du polypropylène du commerce de l'exemple 1.

A ce mélange on ajoute 2,5 parties de phosphonite de tétrakis-(2,4-di-tert.-butylphényl)-4,4'-biphénylène et 2,5 parties du composé de formule 1b (défini à l'exemple 1) dissous 200 parties d'acétone.

On extrude ensuite le mélange dans la même extrudeuse qu'à l'exemple 1 ayant un gradient de température compris entre 150 et 250° et à une vitesse d'extrusion de 1,2 kg/heure, et on le granule. On détermine ensuite l'indice de fusion MFI et l'indice de jaunissement à partir du granulat résultant et, comme à l'exemple 1, on extrude à nouveau le polymère 9 fois et on mesure l'indice de fusion MFI et l'indice de jaunissement.

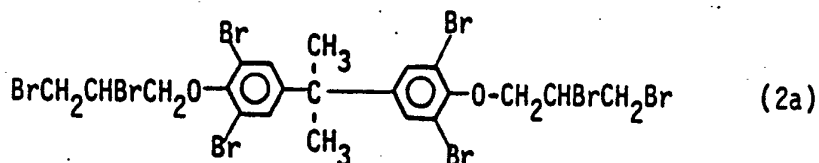
sement après la première, la cinquième et la dixième extrusion.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

Extrusion n°	TABLEAU					
	Indice de fusion MFI			Indice de jaunissement		
	1	5	10	1	5	10
Exemple 1	3,9	5,3	7,7	0,0	2,5	5,0
Exemple comparatif	3,7	5,7	9,7	2,6	10,3	12,6

EXEMPLE 2

Dans 50,36 parties d'un polypropylène du commerce [indice de fusion MFI (230°C/2,16 kp) 7-15] on mélange 43,28 parties du composé de formule 2a



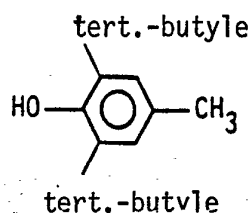
4,36 parties de maléate de dibutyl-étain et 2,00 parties du composé de formule 1a défini à l'exemple 1. On homogénéise ce mélange dans une extrudeuse et on le transforme en mélange maître.

Dans un mélangeur à cylindres, on mélange 95 parties du même polypropylène du commerce avec 5 parties du mélange maître ci-dessus. On extrude ensuite le mélange dans une extrudeuse en procédant comme décrit à l'exemple 1. On mesure l'indice de fusion MFI en procédant comme décrit à l'exemple 1, sauf que le polymère n'est extrudé à nouveau qu'une seule fois.

EXEMPLE COMPARATIF B

On mélange 43,28 parties du composé de formule 2a défini à l'exemple 2, 4,36 parties de maléate de dibutyl-étain et 7,64 parties du composé de

formule



avec 44,72 parties du polypropylène du commerce tel que défini à l'exemple 2. On ajoute ensuite ce mélange, comme mélange maître, à du polypropylène selon une méthode analogue à celle décrite à l'exemple 1 et on l'extrude comme décrit à l'exemple 1, sauf que le polymère n'est extrudé à nouveau qu'une seule fois. L'indice de fusion MFI pour chaque extrusion est présenté dans le tableau 2 suivant:

TABLEAU 2

Extrusion	Indice de fusion MFI	
	1	2
Exemple 2	13,10	14,30
Exemple comparatif B	17,30	23,10

EXEMPLE 3

On mélange 0,05 partie du composé de formule 1a (défini à l'exemple 1), 0,02 partie du composé de formule 1b (défini à l'exemple 1) et 0,02 partie de maléate de dibutyl-étain dans 100 parties de polyéthylène du commerce à haute densité (Marlex TR 130 de la firme Phillips) et on l'extrude dans une extrudeuse à 240° selon une méthode analogue à celle décrite à l'exemple 1. On détermine l'indice de fusion MFI après plusieurs extrusions à 240°.

EXEMPLES 4 A 29

On procède comme décrit à l'exemple 1 mais en remplaçant le composé de formule 1a par une quantité appropriée des composés 4a à 29a du tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

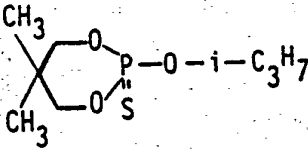
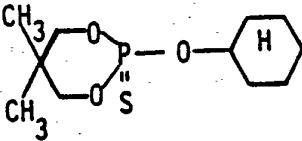
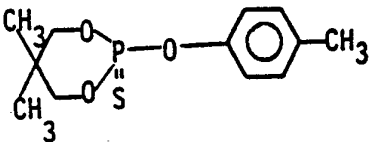
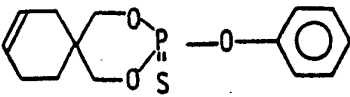
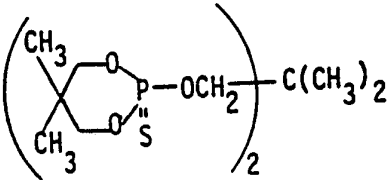
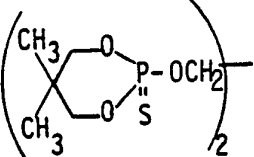
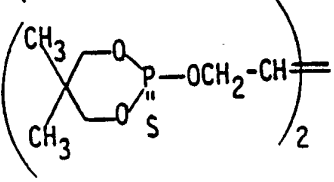
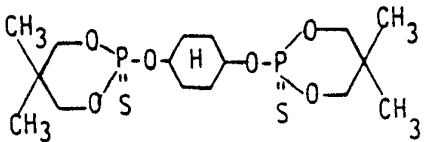
Composé No.	Structure	F (°C)
4a		88-90
5a		51-3
6a		72-3
7a		124-5
8a		164-5
9a		177-9
10a		138-140
11a		228-231

Tableau No. 3 (suite)

Composé No.	Structure	F (°C)
12a		81-82
13a		204-6
14a		171-3
15a		104-6
16a		127-9
17a		liquid
18a		194-5
19a		161-3

Tableau n° 3 (suite)

Composé - No.	Structure	F (°C)
20a		126-9
21a		94-8
22a		134-6
23a		139-140
24a		139-140
25a		240-242

Tableau n° 3 (suite).

Composé No.	Structure	F (°C)
26a		187-188
27a		157-8
28a		122
29a		quand X=Cl : 199-200 quand X=Br : 191-192

EXEMPLE 30

Dans 25 ml d'acétone on dissout

- 1 g de stéarate de calcium,
- 1 g 3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxy-phényl)-
propionate d'octadécyle,
- 0,5 g du composé de formule 1a défini à l'exemple 1
et
- 0,5 g de maléate de dibutyl-étain.

On ajoute cette solution à 1000 g de poudre LLDPE (comonomère de butène; indice de fusion MFI [190°C/2,16 kp] = 1) et on mélange pendant 5 minutes à 400 tours par minute. On sèche la poudre pendant 30 minutes à 50° dans une étuve et on la comprime à 240° dans une extrudeuse (Gottfert) ayant un diamètre de vis de 20 mm (compression 1:3, diamètre à la longueur [d:l] = 1:20). On effectue plusieurs extrusions sous les mêmes conditions. On détermine l'indice de fusion MFI (190°C/2,16 kp) et l'indice de jaunissement après 1, 5 et 10 extrusions.

EXEMPLE COMPARATIF C

Dans 25 ml d'acétone on dissout

- 1 g de stéarate de calcium,
- 1 g de 3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyphényl)-
propionate d'octadécyle et
- 1 g de diphosphonite de tétrakis-(2,4-di-tert.-butyl-
phényl)-4,4'-biphénylène.

On ajoute cette solution à 1000 g de poudre LLDPE (comonomère du butène; Indice de fusion MFI [190°C/2,16 kp] = 1) et on mélange pendant 5 minutes à 400 tours par minute. On sèche la poudre pendant 30 minutes à 50° dans une étuve et on la comprime à 240° dans une extrudeuse (Gottfert) ayant une dimension de vis de 20 mm (compression 1:3, diamètre à la longueur [d:l] = 1:20). On effectue diverses extrusions sous les mêmes conditions. On détermine l'indice de fusion (190

x C/2,16 kp) et l'indice de jaunissement après 1, 5 et 10 extrusions.

Les résultats sont présentés sur le tableau suivant:

TABLEAU

Extrusion No.	Indice de fusion MFI			Indice de jaunissement		
	1	5	10	1	5	10
Exemple 30	1,01	1,04	0,93	- 0,8	2,9	6,3
Exemple comparatif C	1,03	0,90	0,53	- 1,3	7,7	15,8

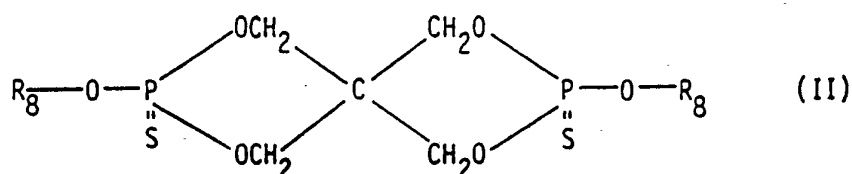
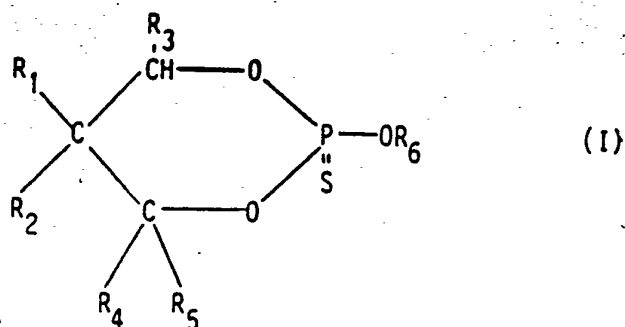
REVENDICATIONS

1. Une composition comprenant

- a) un thiophosphate, et
- b) un composé organo-stannique.

2. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en plus c) un antioxydant phénolique.

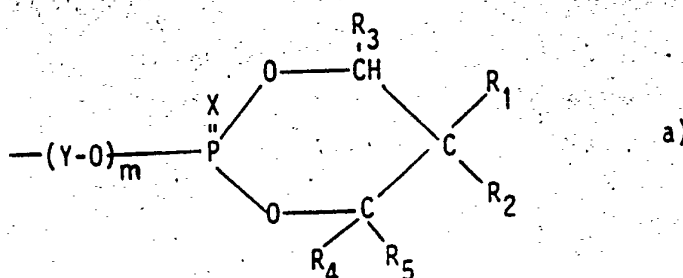
3. Une composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le composant a) est un composé répondant à la formule I ou II



dans lesquelles

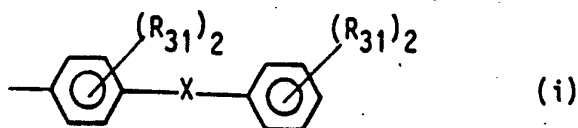
- R₁ signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, -CH₂Br, -CH₂Cl, phényle, -CO-O-alkyle en C₁-C₆ ou -CH₂-O-alkyle en C₁-C₄,
- R₂ signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, -CH₂Br, -CH₂Cl, ou -CO-O-alkyle en C₁-C₄, ou bien
- R₁ et R₂ forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont fixés, un groupe cyclohexyle ou cyclohexényle,
- R₃ et R₄ signifient indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,

- R_5 signifie $-\text{CH}_3$ ou $-\text{H}$ et
 R_6 signifie un groupe alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_7 , phényle portant éventuellement de 1 à 3 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 , ou un groupe de formule a)



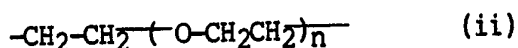
dans laquelle

- X signifie O ou S,
 m signifie 0 ou 1,
 Y signifie un groupe cycloalkylène en C_5-C_6 portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; un groupe alkylène en C_1-C_{18} éventuellement interrompu par 1 ou 2 atomes choisis parmi $-\text{N}-$ et $-\text{O}-$ et éventuellement mono- ou disubstitué par de 1'halogène; un groupe phénylène portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; un groupe alcénylène en C_2-C_4 ou un groupe de formule i)



dans laquelle

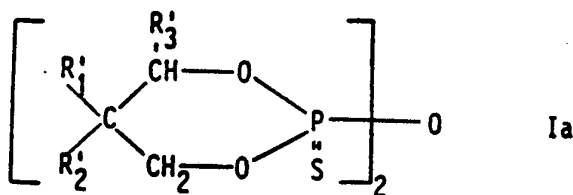
- R_{31} signifie l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle et X signifie $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-$ ou $-\text{O}-$; ou un groupe de formule ii)



dans laquelle n signifie un nombre de 1 à 10, et R_8 signifie un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_7 ou phényle portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 .

4. Une composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composant a) est un composé de formule I dans laquelle R_6 signifie un groupe de formule a) dans laquelle m signifie 0.

5. Une composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le composé de formule I répond à la formule Ia



dans laquelle

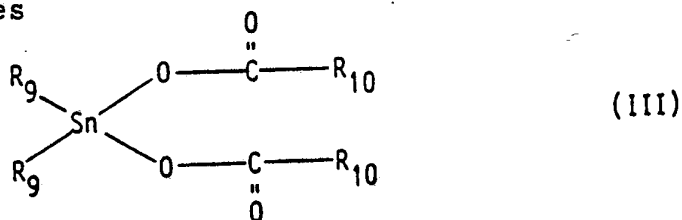
R'_1 signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 ou phényle,

R'_2 signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 et

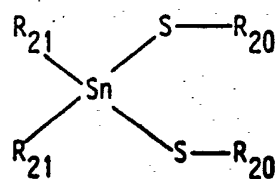
R'_3 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 .

6. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composant b) est choisi parmi les carboxylates d'étain, et les sulfures d'étain.

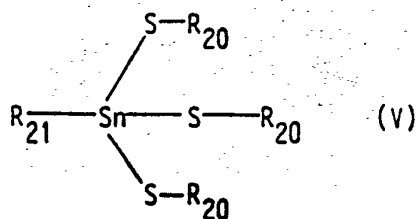
7. Une composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le composant b) est un composé répondant à l'une quelconque des formules III à IX suivantes



dans laquelle R_9 signifie un groupe alkyle en C_1-C_{12} et R_{10} signifie un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}(\text{alkyle en } C_1-C_6)$, ou bien les deux groupes R_{10} forment un pont $-\text{CH}=\text{CH}-$,

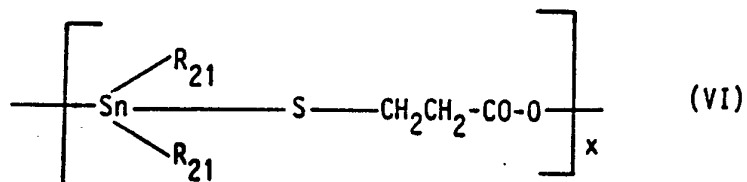


(IV)

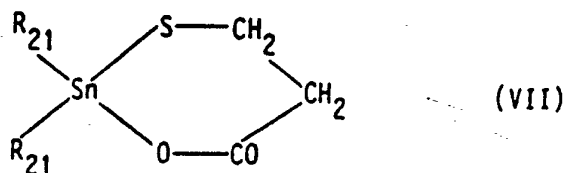


(V)

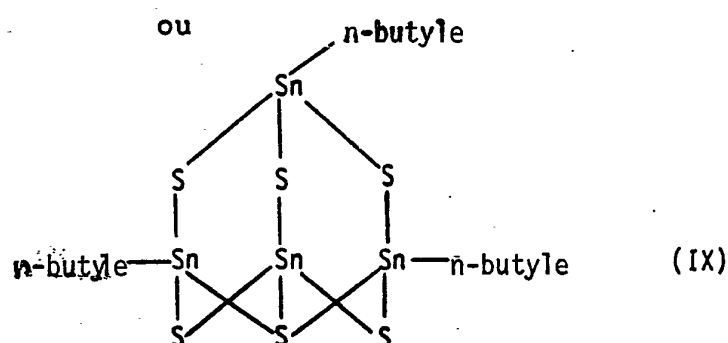
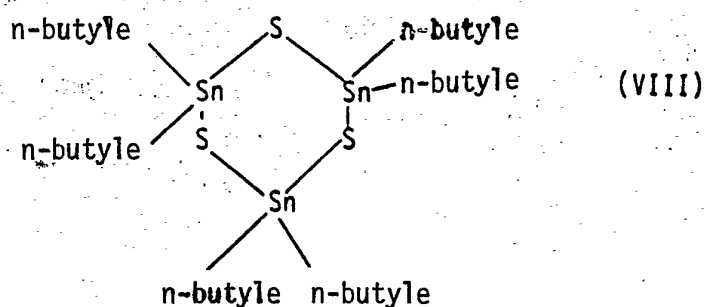
dans lesquelles R_{21} signifie un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$ et R_{20} signifie indépendamment un groupe $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}(\text{alkyle en } C_1-C_{12})$ ou alkyle en C_1-C_{12} ,



dans laquelle R_{21} est tel que défini plus haut et x signifie un nombre entier de 1 à 20 inclus,

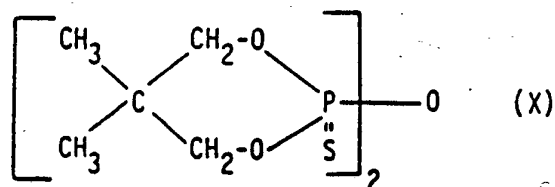


dans laquelle R_{21} est tel que défini plus haut,



8. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend

a) le composé de formule X



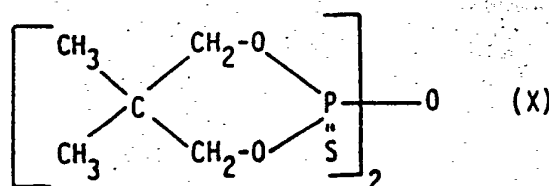
et

b) le maléate de di(alkyl en C_4-C_8)-étain.

9. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la stabilisation des matières polymères.

10. Une composition stabilisante des matières polymères, caractérisée en ce qu'elle comprend un composé a) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5, et un composé b) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1,6 et 7.

11. Une composition stabilisante des matières polymères, caractérisée en ce qu'elle comprend a) le composé de formule X



et

b) le maléate de di(alkyl en C₄-C₈)-étain.

12. Une composition polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend une matière polymère et une composition stabilisante selon la revendication 10 ou 11.

13. Une composition polymère selon la revendication 12, caractérisée en ce que la quantité de composants a) et b) présente dans la composition polymère est comprise entre 0,01 et 1% en poids par rapport au poids de la matière polymère.

14. Une composition polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend un mélange maître contenant de 10 à 90% en poids d'une composition stabilisante selon la revendication 10 ou 11 et de 90 à 10% en poids d'une matière polymère.

15. Une composition ignifugeante, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition stabilisante selon la revendication 10 et ou 11 une quantité efficace d'un agent ignifugeant.

16. Une composition ignifugeante, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 et une quantité efficace d'un agent ignifugeant.



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

BE 8800804
B0 1082

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.5)
A	GB-A-2 142 338 (SANDOZ) * Revendications 1-15 * ---	1,3-5,8 -16	C 08 K 5/57 C 08 K 5/58 C 08 K 5/51
A	DE-A-2 719 527 (TENNECO CHEMICALS, INC.) * Revendications 1-8 * ---	1,2,6- 16	
A	FR-A-2 029 395 (BILLITON - M & T) * Revendications * -----	1,2,6- 16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20-02-1990		GLANDDIER A.	
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			

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

BE 8800804
B0 1082

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 01/03/90
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2142338	16-01-85	CH-A- 660881 DE-A- 3422410 FR-A, B 2549074 JP-A- 60013830	29-05-87 03-01-85 18-01-85 24-01-85
DE-A- 2719527	24-11-77	CA-A- 1090552 GB-A- 1574748 JP-A- 52133355	02-12-80 10-09-80 08-11-77
FR-A- 2029395	23-10-70	Aucun	