

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20.03.97.

30 Priorité : 22.03.96 CH 75296.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.09.97 Bulletin 97/39.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : *CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC — CH.*

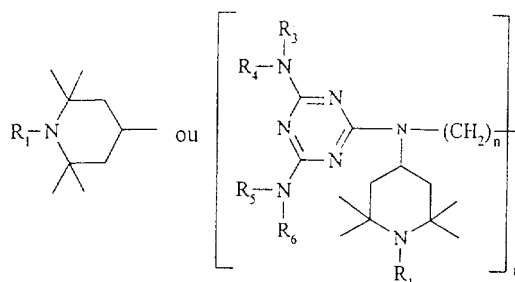
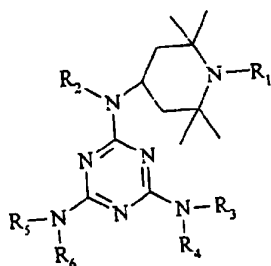
72 Inventeur(s) : *ZINKE HORST, WEHNER WOLFGANG, KUHN KARL JOSEF, BORZATTA VALERIO et RYTZ GERHARD.*

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire : *CABINET LEPEUDRY.*

54 **COMBINAISONS DE STABILISANTS A BASE DE N-PIPERIDINYLMELAMINES MONOMERES ET DE COMPOSES ORGANIQUES DU ZINC POUR DES POLYMERES CHLORES.**

57 L'invention a pour objet une combinaison de stabilisants pour des polymères chlorés, contenant des composés organiques du zinc et au moins un composé de formule:



$n = 2 \text{ à } 12; k = 2 \text{ à } 6; \text{ et } m = 0 \text{ ou } 1.$

où $R_1 = \text{H}$, alkyle en C_1-C_8 , alcényle en C_3-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 ou, phénylalkyle en C_7-C_9 ; $R_2 = \text{H}$, alkyle en C_1-C_8 , alcényle en C_3-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 , $\text{HO}-C_2H_4-$, $\text{HO}-C_3H_6-$, $(\text{alkyl en } C_1-C_4)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_k-$.



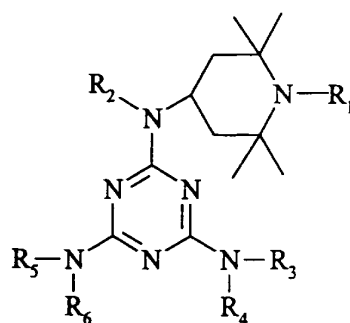
L'invention concerne une combinaison de stabilisants appropriée à la stabilisation de polymères chlorés, en particulier de PVC, qui contient un composé organique du zinc ayant une liaison Zn-O ou Zn-S et au moins un composé ayant la formule I représentée ci-dessous.

5 Le PVC peut être stabilisé par toute une série d'additifs. Des composés du plomb, du baryum et du cadmium sont particulièrement appropriés à cet effet, mais ils sont aujourd'hui controversés pour des raisons écologiques (voir "*Taschenbuch der Kunststoffadditive*", publié par R. Gächter et H. Müller, Editions Carl Hanser, 3^{ème} édition, 1989, pages 303-311, et *Kunststoff Handbuch PVC*, volume 2/1, G.W. 10 Becker, D. Braun, Editions Carl Hanser 1985, pages 531-538). On continue donc à rechercher des stabilisants et des compositions de stabilisants actifs sans propriétés désavantageuses.

On a déjà ajouté au PVC des amines stériquement encombrées comme stabilisants à la lumière. La stabilité thermique aussi peut être avantageusement 15 influencée (voir, par exemple, les documents de brevet EP-A-366271 et EP-A-488951).

On a maintenant trouvé que l'on utilise avantageusement des composés organiques du zinc comme, par exemple, des carboxylates de zinc, avec des composés de formule I

20



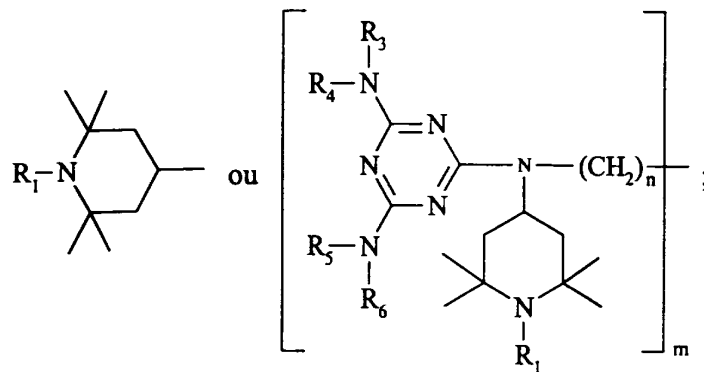
(I)

25

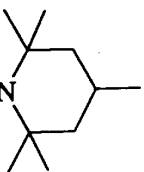
dans laquelle

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₃-C₈, 30 cycloalkyle en C₅-C₈ ou phénylalkyle en C₇-C₉;

R₂ est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₃-C₈, cycloalkyle en C₅-C₈, HO-C₂H₄-, HO-C₃H₆-, (alkyl en C₁-C₄)₂N-(CH₂)_k-,



R_3, R_4, R_5, R_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 , phénylalkyle en C_7-C_9 , alcényle en C_3-C_8 , $HO-C_2H_4-$, $HO-C_3H_6-$, (alkyl en C_1-C_4) $_2N-(CH_2)_k$, phényle ou phényle substitué par OH, NH_2 , alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , ou R_3, R_4, R_5, R_6

représentent , et R_3 et R_4 , ou R_5 et R_6 , peuvent aussi être liés l'un

à l'autre par l'intermédiaire de groupes méthylène qui peuvent éventuellement être interrompus par des atomes d'oxygène ou de soufre ou par des groupes $>N$ -alkyle en C_1-C_4 ; et

n est un nombre de 2 à 12;

k est un nombre de 2 à 6; et

m est égal à 0 ou 1.

Un reste alkyle en C_1-C_4 est un reste méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle ou t-butyle.

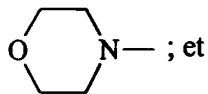
Un reste cycloalkyle en C_5-C_8 représente par exemple un reste cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle ou cyclooctyle. Les restes cyclopentyle et en particulier cyclohexyle sont préférés.

Un reste alcényle en C_3-C_8 désigne un alcényle linéaire ou ramifié comme, par exemple, les restes allyle, crotonyle, 2-méthylallyle ou hexényle.

Un reste alcoxy en C_1-C_4 signifie par exemple un reste méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy ou isobutoxy.

Un reste phénylalkyle en C_7-C_9 , est par exemple un reste benzyle, 1- ou 2-phényléthyle, 3-phénylpropyle, α, α -diméthylbenzyle ou 2-phénylisopropyle, de préférence benzyle.

On préfère des composés de formule I dans lesquels R_1 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 ;

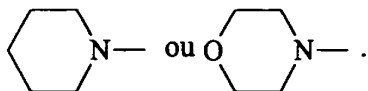
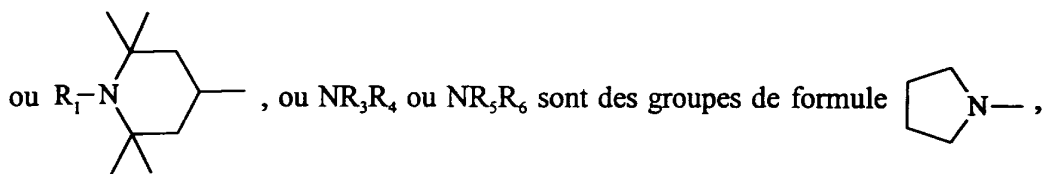


n est un nombre compris entre 2 et 6;

k est égal à 2 ou 3; et

m est égal à 0 ou 1.

- 5 On préfère tout particulièrement les composés de formule I dans lesquels R_3, R_4, R_5, R_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène



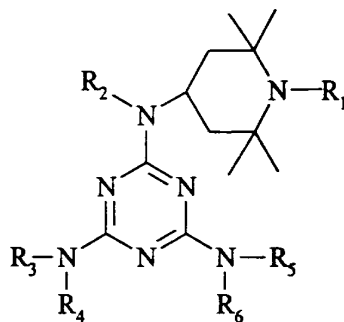
- 10 Certains des composés de formule I sont nouveaux. L'invention concerne donc aussi les composés de formule I, tels que décrits au début, caractérisés en ce qu'au moins l'un des restes R_2 à R_6 représente un reste (alkyl en C_1-C_4) $_2N-(CH_2)_k$ et en ce que les autres restes ont la signification donnée au début; et les composés de formule I dans lesquels R_3 à R_6 sont des atomes d'hydrogène et les autres restes ont la
- 15 signification indiquée au début.

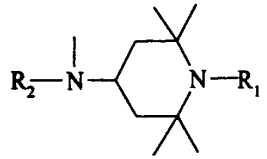
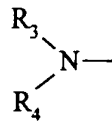
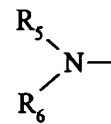
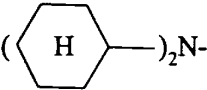
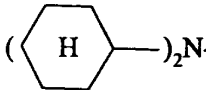
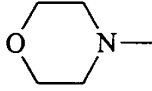
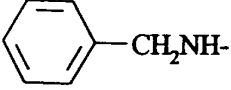
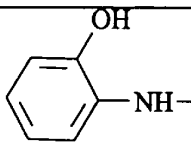
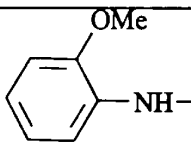
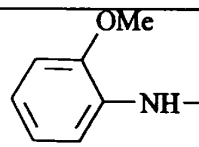
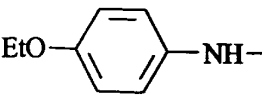
Les composés de formule I sont présents dans le polymère chloré à raison de 0,005 à 5, de préférence de 0,01 à 2 et en particulier de 0,01 à 1 %.

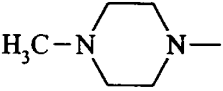
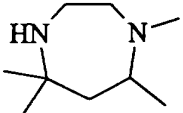
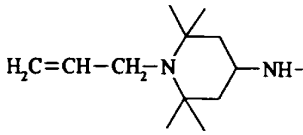
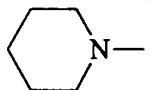
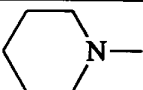
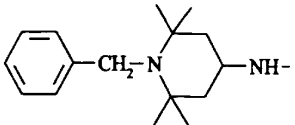
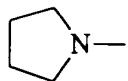
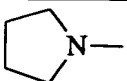
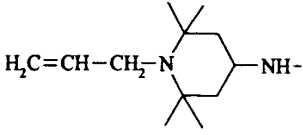
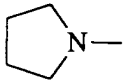
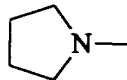
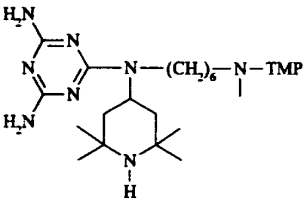
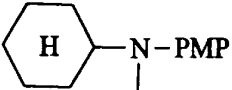
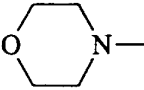
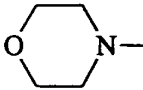
Des exemples de N-pipéridinylmélamines de formule I sont les composés ayant la structure suivante:

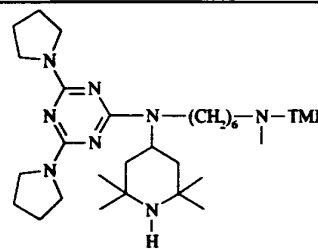
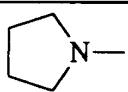
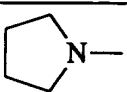
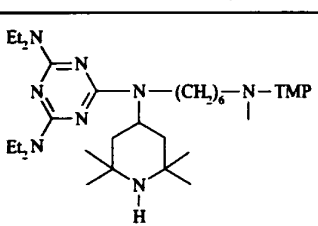
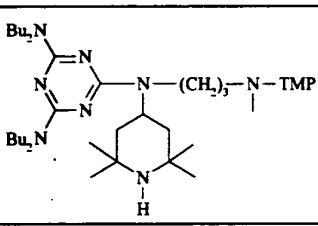
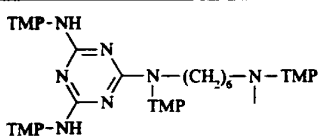
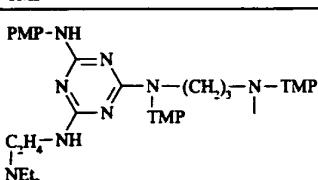
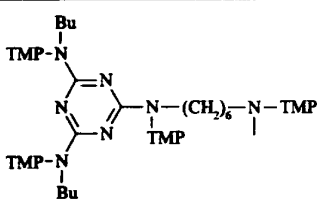
20

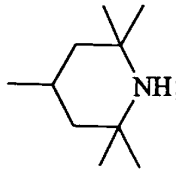
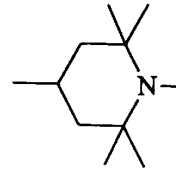
Tableau 1



n°			
1	PMP-NH-	H ₂ N-	H ₂ N-
2	TMP-NH-	TMP-NH-	H ₂ N-
3	TMP-NH-	Me ₂ N-	Me ₂ N-
4	TMP-NH-	TMP-NH-	TMP-NBu-
5	TMP-NH-	TMP-NH-	(HO-CH ₂ CH ₂ -) ₂ N-
6	TMP-NH-	HO-CH ₂ CH ₂ -NH-	TMP-NBu-
7	(TMP) ₂ N-	H ₂ N-	H ₂ N-
8	TMP-NH-		
9	(TMP) ₂ N-	(TMP) ₂ N-	(TMP) ₂ N-
10	PMP-NH-	PMP-NH-	PMP-NH-
11	(i-Pr) ₂ N-C ₂ H ₄ -N(TMP)-	Pr ₂ N-	Pr ₂ N-
12	(i-Pr) ₂ N-C ₂ H ₄ -N(TMP)-	TMP-NH-	TMP-NH-
13	TMP-NH-	Et ₂ N-	TMP-NH-
14	TMP-NH-	(HOCH ₂) ₃ C-NH-	TMP-NH-
15	TMP-NH-		Et ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-
16	(TMP) ₂ N-	TMP-NH-	Et ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-
17	TMP-NH-	TMP-NH-	
18	TMP-NH-		TMP-NH-
19	TMP-NH-		
20	TMP-NH-	Et ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-	EtO- 
21	TMP-N(n-Bu)-	Et ₂ N-	Et ₂ N-

22	TMP-N(Et)-	(n-Bu) ₂ N-	TMP-N(Et)-
23	TMP-NH-		TMP-NH-
24	TMP-NH-		TMP-NH-
25			
26			
27		TMP-NH-	TMP-NH-
28	TMP-NH-	(HO-C ₂ H ₄) ₂ N-	(HO-C ₂ H ₄) ₂ N-
29	Et ₂ N-(CH ₂) ₃ -N-TMP	TMP-NH-	TMP-NH-
30	i-C ₃ H ₇ -N-TMP	PMP-NH-	PMP-NH-
31	HO-CH ₂ CH ₂ -N-TMP		
32		H ₂ N-	H ₂ N-
33		TMP-NH-	TMP-NH-
34	C ₄ H ₉ -N-TMP		
35	C ₈ H ₁₇ -N-TMP	TMP-NH-	TMP-NH-

36			
37	HO-C ₃ H ₆ -N-PMP	TMP-NH-	TMP-NH-
38	(i-Prop) ₂ N-C ₂ H ₄ -N-TMP	(i-Pr) ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-	(i-Pr) ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-
39		Et ₂ N-	Et ₂ N-
40		Bu ₂ N-	Bu ₂ N-
41		TMP-NH-	TMP-NH-
42		PMP-NH	Et ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-
43	(TMP) ₂ N-	(i-Pr) ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-	(i-Pr) ₂ N-C ₂ H ₄ -NH-
44	TMP-NH-	Et ₂ N-C ₃ H ₆ -NH-	Et ₂ N-C ₃ H ₆ -NH-
45		TMP-N(Bu)-	TMP-N(Bu)-

Légende: TMP = ; PMP = ; Me = méthyle;

Et = éthyle; Pr = propyle; Bu = butyle.

Composés du zinc

En ce qui concerne les composés organiques du zinc contenant une liaison Zn-O, il s'agit d'énolates de zinc, de phénolates de zinc et/ou de carboxylates de zinc. Ces derniers sont des composés de la série des carboxylates en C₁-C₂₂ aliphatiques, saturés ou insaturés, des carboxylates en C₂-C₂₂ aliphatiques, saturés ou insaturés, et substitués par au moins un groupe OH ou dont la chaîne est interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène (oxaacides), des carboxylates cycliques et bicycliques de 5 à 22 atomes de carbone, des phénylcarboxylates non substitués, substitués par au moins un groupe OH et/ou substitués par alkyle en C₁-C₁₆, des phényl(alkyl en C₁-C₁₆)carboxylates ou des phénolates éventuellement substitués par alkyle en C₁-C₁₂, ou de l'acide abiétique. Les composés de Zn-S sont par exemple des mercaptides de Zn, des Zn-mercaptopcarboxylates et des esters d'acides Zn-mercaptopcarboxyliques.

Il faut citer spécialement comme exemples les sels de zinc des acides monocarboxyliques comme l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide hexanoïque, l'acide énanthique, 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 laurique, l'acide isostéarique, l'acide stéarique, l'acide 12-hydroxystéarique, l'acide 9,10-dihydroxystéarique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide 3,6-dioxaheptanoïque, l'acide 3,6,9-trioxadécanoïque, l'acide béhénique, l'acide benzoïque, l'acide p-tert-butylbenzoïque, l'acide diméthylhydroxybenzoïque, l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoïque, l'acide tolylique, l'acide diméthylbenzoïque, l'acide éthylbenzoïque, l'acide n-propylbenzoïque, l'acide salicylique, l'acide p-tert-octylsalicylique, et l'acide sorbique, l'acide cinnamique, l'acide mandélique, l'acide glycolique; des sels de zinc d'acides dicarboxyliques ou de leurs monoesters comme 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 3,6,9-trioxadécane-1,10-dicarboxylique, l'acide lactique, l'acide malonique, l'acide maléique, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide salicylique, un acide polyglycoldicarboxylique (n = 10, 12), l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique et l'acide hydroxyphtalique; et des di- ou triesters d'acides tri- ou tétracarboxyliques comme l'acide hémimellitique, l'acide trimellitique, l'acide

pyromellitique, l'acide citrique ou encore des carboxylates de zinc dits surbasiques ou le laurylmercaptide de zinc, le thioglycolate de zinc, le thiosalicylate de zinc, le bis-i-octylthioglycolate de zinc, le mercaptopropionate de zinc, le thiolactate de zinc, le thiomalate de zinc, le bis-octylmercaptopropionate de zinc, le bis-isooctylthiolactate de zinc et le bis-laurylthiomalate de zinc.

Les énoles de zinc sont de préférence des énoles de l'acétylacétone, de la benzoylacétone, du dibenzoylméthane, et des énoles d'esters de l'acide acétoacétique ou de l'acide benzoylacétique, ainsi que de l'acide déhydracétique. En outre, on peut aussi utiliser des composés inorganiques du zinc comme l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le carbonate de zinc, le carbonate de zinc basique ou le sulfure de zinc.

On préfère des carboxylates de zinc organiques d'un acide carboxylique de 2 à 22 atomes de carbone (savons de zinc) comme, par exemple des benzoates ou des alcanates, de préférence des alcanates en C₈, le stéarate, l'oléate, le laurate, le palmitate, le béhénate, le versatate, des hydroxystéarates et hydroxyoléates, des dihydroxystéarates, le p-tert-butylbenzoate, ou l'(iso)octanoate. Le stéarate, l'oléate, le versatate, le benzoate, le p-tert-butylbenzoate et le 2-éthylhexanoate sont particulièrement préférés.

En plus des composés de zinc précités, on peut aussi prendre en considération des composés (in)organiques de l'aluminium contenant une liaison Al-O. Les composés d'aluminium utilisables et préférés comprennent entre autres, de préférence, des énoles d'aluminium et des carboxylates d'aluminium. Des exemples de restes carboxylate et énoles peuvent se déduire de façon correspondante de ceux indiqués ci-dessus pour le zinc. Des exemples de composés d'aluminium inorganiques sont l'hydroxyde d'aluminium et les phosphates d'aluminium.

On peut utiliser les savons métalliques décrits ou leurs mélanges en des quantités comprises par exemple entre 0,001 et 10, avantageusement entre 0,01 et 5, de préférence entre 0,01 et 3 parties en masse pour 100 parties en masse de polymère chloré. Ils peuvent aussi se trouver sous forme de sels mixtes (coprécipités).

La combinaison de stabilisants selon l'invention peut s'utiliser avec d'autres additifs classiques pour la mise en forme et le traitement de polymères chlorés, comme, par exemple:

1. des stabilisants:

des époxydes et des esters d'acides gras époxydés; des phosphites, des thiophosphites et des thiophosphates, des polyols, des composés 1,3-dicarbonylés, des esters d'acides mercaptocarboxyliques; des dihydropyridines, des antioxydants; des

stabilisants à la lumière et des absorbants d'UV; des composés de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux; des perchlorates; des zéolites; des hydrotalcites; des dawsonites;

2. d'autres additifs courants de PVC comme, par exemple:

5 des lubrifiants, des plastifiants, des agents modifiant la résistance aux chocs; des auxiliaires de mise en forme; des agents soufflants; des charges; des agents antistatiques; des biocides; des produits anti-voile; des pigments et des colorants; des désactivateurs de métaux; des agents ignifuges (voir à ce sujet le *Handbook of PVC-Formulating* de E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993).

10 Des exemples de tels additifs sont connus de l'homme de l'art et se trouvent dans la littérature spécialisée. On cite ici, de façon non limitative, quelques-uns des additifs et auxiliaires de mise en forme connus:

des phosphites: des phosphites organiques sont des costabilisants connus pour des polymères chlorés. Des exemples en sont les phosphites de trioctyle, de tridécyle, de tridodécyle, de tritridécyle, de tripentadécyle, de trioléyle, de tristéaryle, de triphényle, de tricrésyle, de tris-nonylphényle, de tris-2,4-t-butylphényle ou de tricyclohexyle.

D'autres phosphites appropriés sont différents phosphites mixtes d'aryle et dialkyle ou d'alkyle et diaryle comme les phosphites de phényle et dioctyle, de phényle et didécyle, de phényle et didodécyle, de phényle et ditridécyle, de phényle et ditétradécyle, de phényle et dipentadécyle, d'octyle et diphényle, de décyle et diphényle, d'undécyle et diphényle, de dodécyle et diphényle, de tridécyle et diphényle, de tétradécyle et diphényle, de pentadécyle et diphényle, d'oléyle et diphényle, de stéaryle et diphényle et de dodécyle et de bis(2,4-di-t-butylphényle).

25 On peut aussi utiliser avantageusement des phosphites de différents diols ou polyols, par exemple le diphosphite de tétraphényldipropylèneglycol, le phosphite de polydipropylèneglycol-phényle, le diphosphite de tétraméthylolcyclohexanol-décyle, le diphosphite de tétraméthylolcyclohexanol-butoxyéthoxyéthyle, le diphosphite de tétraméthylolcyclohexanol-nonylphényle, le diphosphite de bis-nonylphényl-di(triméthylolpropane), le diphosphite de bis-2-butoxyéthyle-di(triméthylolpropane), le triphosphite de trishydroxyéthylisocyanurate-hexadécyle, le diphosphite de didécylpentaérythritol, le diphosphite de distéaryl-pentaérythritol, le diphosphite de bis-2,4-di-tert-butylphénylpentaérythritol, et des mélanges de ces phosphites et des mélanges de phosphites d'aryle et d'alkyle ayant la composition
35 statistique $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ ou $[C_8H_{17}-C_6H_4-O]_2P[i-C_8H_{17}O]$ ou $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$.

On peut utiliser les phosphites organiques en une quantité comprise par exemple entre 0,01 et 10, avantageusement entre 0,05 et 5 et en particulier entre 0,1 et 3 parties en masse pour 100 parties en masse de PVC.

des polyols: Comme composés de ce type, on prend particulièrement en considération:

le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le tripentaérythritol, le bis-triméthylolpropane, le triméthyloléthane, le bis-triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le sorbitol, le maltitol, l'isomaltitol, le lactitol, la lycasine, le mannitol, le lactose, le leucrose, le tris(hydroxyéthyl)isocyanurate, le palatinitol, le tétraméthylolcyclohexanol (TMCH), le tétraméthylolcyclopentanol, le tétraméthylolcyclopyranol, le glycérol, le diglycérol, le polyglycérol, le thiodiglycérol, ou le dihydrate de 1-O- α -D-glycopyranosyl-D-mannitol, ainsi que le poly(alcool vinylique) et les cyclodextrines. On préfère parmi eux le TMCH et les alcools de disaccharides.

On peut utiliser les polyols en une quantité comprise par exemple entre 0,01 et 20, avantageusement entre 0,1 et 20, et en particulier entre 0,1 et 10 parties en masse pour 100 parties en masse de PVC.

des composés 1,3-dicarbonylés: des exemples de composés 1,3-dicarbonylés sont l'acétylacétone, la butanoylacétone, l'heptanoylacétone, la stéaroilacétone, la palmitoïlacétone, la lauroylacétone, le 7-tert-nonylthioheptanedione-2,4, la benzoïlacétone, le dibenzoïlméthane, le lauroïlbenzoïlméthane, le palmitoïlbenzoïlméthane, le stéaroïlbenzoïlméthane, l'isooctanoïlbenzoïlméthane, le 5-hydroxycapronylbenzoïlméthane, le tribenzoïlméthane, le bis(4-méthylbenzoïl)méthane, le benzoïl-p-chlorobenzoïlméthane, le bis(2-hydroxybenzoïl)méthane, le 4-méthoxybenzoïlbenzoïlméthane, le bis(4-méthoxybenzoïl)méthane, le benzoïl-1-acétylnonane, le benzoïl-acétyl-phénylméthane, le stéaroïl-4-méthoxybenzoïlméthane, le bis(4-tert-butylbenzoïl)méthane, le benzoïl-formylméthane, le benzoïl-phénylacétylméthane, le bis(cyclohexanoïl)méthane, le di(pivaloïl)méthane, l'acétoacétate de méthyle, d'éthyle, d'hexyle, d'octyle, de dodécyle ou d'octadécyle, le benzoïlacétate d'éthyle, de butyle, de 2-éthylhexyle, de dodécyle ou d'octadécyle, le stéaroïlacétate d'éthyle, de propyle, de butyle, d'hexyle ou d'octyle et l'acide déhydroacétique et ses sels de zinc, de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou d'aluminium.

On peut utiliser les composés 1,3-dicarbonylés en une quantité comprise par exemple entre 0,01 et 10, avantageusement entre 0,01 et 3 et en particulier entre 0,01 et 2 parties en masse pour 100 parties en masse de PVC.

des thiophosphites et des thiophosphates: Par thiophosphites et thiophosphates, on

entend des composés du type général $(RS)_3P$, $(RS)_3P=O$ et $(RS)_3P=S$, tels que décrits dans les brevets DE 2809492, EP 090770 et EP 573394. Des exemples sont le trithiophosphite de trihexyle, le trithiophosphite de trioctyle, le trithiophosphite de trilauryle, le trithiophosphite de tribenzyle, le trithiophosphite de tris[carboxy-i-
5 octyloxy]méthyle, le trithiophosphate de S,S,S-tris(i-octyloxycarbonylméthyle), le trithiophosphate de S,S,S-tris(2-éthylhexyloxycarbonylméthyle), le trithiophosphate de S,S,S-tris(1-hexyloxycarbonyléthyle), le trithiophosphate de S,S,S-tris[1-(2-éthylhexylcarbonyl)éthyle], le trithiophosphate de S,S,S-tris[2-(2-éthylhexylcarbonyl)éthyle].

10 Les thiophosphites et les thiophosphates peuvent se trouver dans le polymère chloré en une quantité comprise avantageusement entre 0,01 et 20, de préférence entre 0,1 et 5, en particulier entre 0,1 et 1 %.

des esters d'acides mercaptocarboxyliques: des exemples de ces composés sont: des esters de l'acide thioglycolique, de l'acide thiomalique, de l'acide
15 mercaptopropionique, des acides mercaptobenzoïques ou de l'acide thiolactique, tels que décrits dans les documents de brevets FR 2459816, EP 90748, FR 2552440 et EP 365483. Les esters d'acides mercaptocarboxyliques comprennent aussi les esters de polyols correspondants et leurs esters partiels.

Ils peuvent se trouver dans le polymère chloré en une quantité comprise
20 avantageusement entre 0,01 et 10, de préférence entre 0,1 et 5, en particulier entre 0,1 et 1 %.

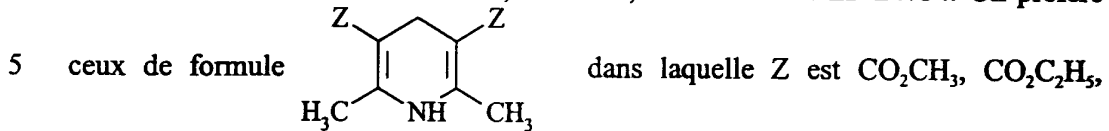
des époxydes et des esters d'acides gras époxydés: la combinaison de stabilisants selon l'invention peut contenir en outre au moins un ester d'acide gras époxydé. A cet effet, on prend surtout en considération des esters d'acides gras d'origine naturelle
25 comme l'huile de soja ou l'huile de colza.

On utilise les composés époxydés en des quantités par exemple supérieures à 0,1 partie pour 100 parties en masse de composition, avantageusement de 0,1 à 30, de préférence de 0,5 à 25 parties en masse. D'autres exemples sont du polybutadiène époxydé, de l'huile de lin époxydée, de l'huile de poisson époxydée, du
30 suif époxydé, de l'époxystéarate de méthylbutyle ou de 2-éthylhexyle, du tris(époxypropyl)isocyanurate, de l'huile de ricin époxydée, de l'huile de tournesol époxydée, le 3-phénoxy-1,2-époxypropane, l'éther diglycidyle du bisphénol A, le diépoxyde de vinylcyclohexène, le diépoxyde de dicyclopentadiène et le 3,4-époxy-cyclohexanecarboxylate de 3,4-époxy-cyclohexylméthyle.

35 On peut aussi prendre en considération, comme époxydes, les dérivés de bisphénol A et de bisphénol F tels que décrits par exemple dans le document de

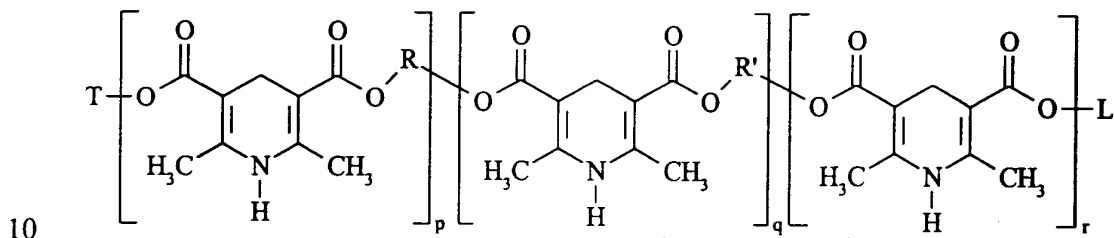
brevet d'Afrique du Sud ZA-2600/94.

des dihydropyridines et des polydihydropyridines: Comme dihydropyridines monomères, on peut prendre en compte des composés comme ceux décrits dans les documents de brevets FR 2039496, EP 2007, EP 362012 et EP 24754. On préfère



CO₂ⁿC₁₂H₂₅, ou -CO₂C₂H₄-S-ⁿC₁₂H₂₅.

Comme polydihydropyridines, on prend surtout en compte les composés de formule générale



dans laquelle T représente un reste alkyle en C₁-C₁₂ non substitué,

L a la même signification que T,

p et q sont des nombres de 0 à 20,

15 r est égal à 0 ou 1,

R et R' représentent indépendamment l'un de l'autre un reste éthylène, propylène, butylène ou un groupe alkylène- ou cycloalkylènebisméthylène du type -(C_sH_{2s}-X)_tC_sH_{2s}-,

s est un nombre de 2 à 8,

20 t est un nombre de 0 à 10, et

X est l'oxygène ou le soufre.

De tels composés sont décrits de façon plus détaillée dans le document de brevet EP 0286887. On peut utiliser les (poly)dihydropyridines dans le polymère chloré en une quantité comprise avantageusement entre 0,001 et 5 et en particulier 25 entre 0,005 et 1 partie en masse par rapport au polymère.

Le bis(5-méthoxycarbonyl-2,6-diméthyl-1,4-dihydropyridine-3-carboxylate) de thiodiéthylène est particulièrement préféré.

des composés de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux: par ces composés, on entend surtout les carboxylates des acides décrits ci-dessus, mais aussi 30 des oxydes ou hydroxydes, carbonates ou carbonates basiques correspondants. On

prend aussi en considération leurs mélanges avec des acides organiques. Des exemples sont NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, CaCO₃, MgCO₃, la dolomite, la huntite, ainsi que des sels de Na, de K, de Ca ou de Mg d'acides gras.

5 Dans le cas de carboxylates de métaux alcalino-terreux et de Zn, on peut aussi utiliser leurs produits d'addition avec MO ou M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr ou Zn), des composés dits "surbasiques".

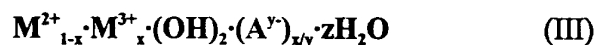
On ajoute de préférence aux combinaisons de stabilisants selon l'invention des carboxylates de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux et/ou d'aluminium comme, par exemple, des stéarates de Na, K, Ca ou Al. On ajoute de
10 préférence des carboxylates de calcium.

des sels de type perchlorate: des exemples sont ceux de formule M(ClO₄)_n dans lesquels M est Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Ce ou La. L'indice n est, selon la valence de M, égal à 1, 2 ou 3. Les perchlorates peuvent être complexés avec des alcools ou des éther-alcools. On peut en outre utiliser les différents perchlorates sous
15 différentes formes de préparation courantes, par exemple sous forme d'un sel ou d'une solution aqueuse fixé(e) sur un support comme le PVC, le silicate de calcium, une zéolite ou une hydrotalcite, ou les obtenir par réaction chimique d'une hydrotalcite avec de l'acide perchlorique.

On peut utiliser les perchlorates en une quantité comprise par exemple
20 entre 0,001 et 5, avantageusement entre 0,01 et 3, de façon particulièrement préférée entre 0,01 et 2 parties en masse pour 100 parties en masse de PVC.

des hydrotalcites et des zéolites: la composition chimique de ces composés est connue de l'homme de l'art, par exemple d'après les documents de brevets DE 3843581, US 4000100, EP 062813, WO 93/20135.

25 Les composés de la série des hydrotalcites peuvent être décrits par la formule générale III,



dans laquelle

M²⁺ représente un ou plusieurs métaux du groupe constitué par Mg, Ca, Sr, Zn et Sn,

30 M³⁺ est Al ou B,

A^y représente un anion de valence y,

y est égal à 1 ou 2,

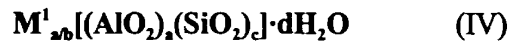
0 < x ≤ 0,5,

z est un nombre de 0 à 20 et

35 A^y représente OH⁻, ClO₄⁻, HCO₃⁻, CH₃COO⁻, C₆H₅COO⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, COO-COO⁻, (CHOHCOO)₂²⁻, (CH₂COO)₂²⁻, CH₃CHOHCOO⁻, HPO₃²⁻ ou HPO₄²⁻.

Des exemples d'hydrotalcites sont $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$; $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$; et $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$.

Les composés de la série des zéolites (aluminosilicates de métaux
 5 alcalins ou de métaux alcalino-terreux) peuvent être représentés par la formule
 générale (IV)



dans laquelle

b est la charge du cation M^{I} ;

10 M^{I} est un élément du premier ou du deuxième groupe principal, comme Li, Na, K,
 Mg, Ca, Sr ou Ba, ou est Zn,

c:a est un nombre de 0,8 à 15, de préférence de 0,8 à 1,2; et

d est un nombre de 0 à 300, de préférence de 0,5 à 30.

On trouvera par exemple des structures dans l'*Atlas of Zeolite Structures*
 15 de W.M. Meier et D.H. Olson, Butterworth-Heinemann, 3^{ème} édition 1992.

Des exemples de zéolites sont des aluminosilicates de sodium ayant les
 formules

$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ [zéolite A], $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2 \text{NaX}' \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{X}' = \text{OH}$,
 halogène, ClO_4 [sodalite]; $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$;
 20 $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$
 [zéolite Y]; $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ [zéolite X];

ou les zéolites pouvant être obtenues par échange de tout ou partie des
 atomes de Na par des atomes de Li, K, Mg, Ca, Sr ou Zn, comme

$(\text{Na},\text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$;
 25 $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

D'autres zéolites appropriées sont:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 \text{ à } 5) \text{SiO}_2 \cdot (3,5 \text{ à } 10) \text{H}_2\text{O}$ [zéolite P]

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot (3,5 \text{ à } 10) \text{H}_2\text{O}$ [zéolite MAP]

ou les zéolites pouvant être obtenues par échange de tout ou partie des
 30 atomes de Na par des atomes de Li, K ou H, comme

$(\text{Li},\text{Na},\text{K},\text{H})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$;

$\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [zéolite K-F], $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ [zéolite D], telles que
 décrites par Barrer et coll., *J. Chem. Soc.* 1952, 1561-71, et dans le brevet US
 2 950 952.

35 On peut en outre prendre en considération les zéolites suivantes: la K-
 offrétite, décrite dans le document de brevet EP-A-400 961; la zéolite R, décrite dans

le document de brevet GB 841812; la zéolite LZ-217, décrite dans le document de brevet US 4 503 023; la zéolite LZ-218 sans calcium, décrite dans le document de brevet US 4 333 869; la zéolite T, la zéolite LZ-220, décrites dans le document de brevet US 4 503 023; $\text{Na}_3\text{K}_6\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ [zéolite L]; la zéolite LZ-211, décrite dans le document de brevet US 4 503 023; la zéolite LZ-212, décrite dans le document de brevet US 4 503 023; la zéolite O, la zéolite LZ-217, décrites dans le document de brevet US 4 503 023; la zéolite LZ-219, décrite dans le document de brevet US 4 503 023; la zéolite Rho, la zéolite LZ-214, décrites dans le document de brevet US 4 503 023; la zéolite ZK-19, décrite dans *Am. Mineral.* 54 1607 (1969); la zéolite W (K-M), décrite par Barrer et coll. *J. Chem. Soc.* 1956, 2882; $\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192} \cdot 98 \text{H}_2\text{O}$ [zéolite ZK-5, zéolite Q].

On préfère en particulier les types de zéolite P de formule i



dans laquelle v est un nombre de 2 à 5 et w est un nombre de 3,5 à 10, et tout particulièrement la zéolite MAP de formule i dans laquelle v est égal à 2 et w est un nombre de 3,5 à 10. Il s'agit en particulier de zéolites NaP, c'est-à-dire que M' est Na. Cette zéolite se trouve en général sous forme des variantes NaP-1, NaP-2 et NaP-3, qui se distinguent par leur structure cubique, tétragonale ou orthorhombique (R.M. Barrer, B.M. Munday, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2909-14). Dans la littérature que l'on vient de citer, on décrit aussi la préparation des zéolites P-1 et P-2. La zéolite P-3 est, d'après cette littérature, assez rare et présente donc peu d'intérêt pratique. La structure de la zéolite P-1 correspond à la structure de gismondite connue d'après l'*Atlas of Zeolite Structures* précité. Dans la littérature récente (document de brevet EP-A-384 070), on fait la distinction entre les zéolites de type P cubiques (zéolite B ou P_c) et tétragonales (zéolite P_t). On y cite aussi des zéolites plus récentes de type P ayant des rapports Si:Al inférieurs à 1,07:1. Il s'agit dans ce cas de zéolites appelées MAP ou MA-P pour "*Maximum Aluminium P*". Selon le procédé de préparation, la zéolite P peut contenir de petites quantités d'autres zéolites. Une zéolite P très pure a été décrite dans le document de brevet WO 94/26662.

Dans le cadre de l'invention, on peut aussi utiliser des aluminosilicates de sodium à l'état finement divisé, insolubles dans l'eau, qui ont été précipités et cristallisés en présence d'agents dispersants inorganiques ou organiques solubles dans l'eau. On peut les incorporer dans le mélange réactionnel indifféremment avant ou après la précipitation ou la cristallisation.

La zéolite Na-A et la zéolite Na-P sont préférées.

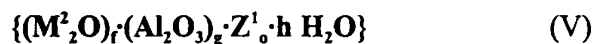
Les hydrotalcites et les zéolites peuvent être des produits minéraux

naturels ou des composés préparés par synthèse.

On peut utiliser les hydrotalcites et/ou les zéolites en des quantités comprises par exemple entre 0,1 et 50, avantageusement entre 0,1 et 10 et en particulier entre 0,1 et 5 parties en masse pour 100 parties en masse de polymère halogéné.

des aluminocarbonates de métaux alcalins (dawsonites)

Ces composés peuvent être représentés par la formule V



dans laquelle M^2 est H, Li, Na, K, $Mg_{1/2}$, $Ca_{1/2}$, $Sr_{1/2}$ ou $Zn_{1/2}$; Z est CO_2 , SO_2 , $(Cl_2O)_{1/2}$, B_4O_6 , S_2O_2 (thiosulfate), ou C_2O_2 (oxalate); lorsque M^2 est $Mg_{1/2}$ ou $Ca_{1/2}$, f est un nombre compris entre 1 et 2, et, dans les autres cas, f est un nombre compris entre 1 et 3; g est un nombre compris entre 1 et 4; o est un nombre compris entre 2 et 4; et h est un nombre compris entre 0 et 30.

Les composés d'aluminosels de formule (V) peuvent être des produits minéraux naturels ou des composés préparés par synthèse. Les métaux peuvent être partiellement échangés entre eux. Les composés d'aluminosels cités sont cristallins, partiellement cristallins ou amorphes, ou peuvent se trouver sous forme de gels séchés. Les composés d'aluminosels peuvent aussi exister sous forme de modifications cristallines rares. Un procédé de préparation de tels composés est décrit dans le document de brevet EP 394670. Des exemples de composés d'aluminosels naturels sont l'indigirite, la tunisite, l'alumohydrocalcite, la para-alumohydrocalcite, la strontiodressérite et l'hydrostrontiodressérite. D'autres exemples de composés d'aluminosels sont

l'aluminocarbonate de potassium $\{(K_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_2 \cdot 2H_2O\}$,

l'aluminothiosulfate de sodium $\{(Na_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (S_2O_2)_2 \cdot 2H_2O\}$,

l'aluminosulfite de potassium $\{(K_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (SO_2)_2 \cdot 2H_2O\}$,

l'alumino-oxalate de calcium $\{(CaO) \cdot (Al_2O_3) \cdot (C_2O_2)_2 \cdot 5H_2O\}$,

l'aluminotétraborate de magnésium $\{(MgO) \cdot (Al_2O_3) \cdot (B_4O_6)_2 \cdot 5H_2O\}$,

$\{([Mg_{0,2}Na_{0,6}]_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_2 \cdot 4,1H_2O\}$,

$\{([Mg_{0,2}Na_{0,6}]_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_2 \cdot 4,3H_2O\}$, et

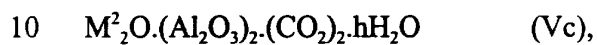
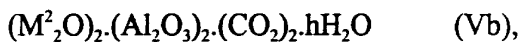
$\{([Mg_{0,3}Na_{0,4}]_2O) \cdot (Al_2O_3) \cdot (CO_2)_{2,2} \cdot 4,9H_2O\}$.

Les composés d'aluminosels mixtes peuvent être obtenus par des procédés connus en soi par échange de cations, de préférence à partir des composés d'aluminosels de métaux alcalins ou par précipitation combinée (voir par exemple le

document de brevet US 5 055 284).

On préfère les composés d'aluminosels de la formule ci-dessus dans laquelle M^2 est Na ou K; Z^1 est CO_2 , SO_2 ou $(Cl_2O_7)_{1/2}$; f est un nombre de 1 à 3, g est un nombre de 1 à 4; o est un nombre de 2 à 4 et h est un nombre de 0 à 20. Z^1 est de
5 façon particulièrement préférée CO_2 .

On préfère en outre les composés pouvant être représentés par les formules suivantes:



dans lesquelles M^2 est un métal comme Na, K, $Mg_{1/2}$, $Ca_{1/2}$, $Sr_{1/2}$ ou $Zn_{1/2}$, et h est un nombre de 0 à 12.

L'aluminodihydroxycarbonate de sodium (DASC) et le composé de potassium homologue (DAPC) sont particulièrement préférés.

15 On peut utiliser les dawsonites en une quantité comprise par exemple entre 0,01 et 50, avantageusement entre 0,1 et 10, de façon particulièrement préférée entre 0,1 et 5 parties en masse pour 100 parties en masse de polymère halogéné.

La combinaison de stabilisants selon l'invention peut être utilisée avec d'autres additifs courants pour la mise en forme et la stabilisation de polymères
20 chlorés, comme, par exemple:

Des antioxydants: comme antioxydants, on prend en considération par exemple:

1. des monophénols alkylés, par exemple le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, le 2-butyl-4,6-diméthylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphénol, le 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, le 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, le 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, le 2,4,6-tricyclohexylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyméthylphénol, le 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et leurs mélanges.

2. des alkylthiométhylphénols, par exemple le 2,4-dioctylthiométhyl-6-tert-butylphénol, le 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, le 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, le 2,6-didodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

3. des hydroquinones et des hydroquinones alkylées, par exemple le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol, la 2,5-di-tert-butylhydroquinone, la 2,5-di-tert-amylhydroquinone, le 2,6-diphényl-4-octadécyloxyphénol, la 2,6-di-tert-butylhydroquinone, le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, le stéarate de 3,5-
35

- di-tert-butyl-4-hydroxyphényle, l'adipate de bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle).
4. des tocophérols, par exemple l' α -tocophérol, le β -tocophérol, le γ -tocophérol, le δ -tocophérol et leurs mélanges (vitamine E).
5. des thiodiphényléthers hydroxylés, par exemple le 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-méthylphénol), le 2,2'-thiobis(4-octylphénol), le 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-méthylphénol), le 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-méthylphénol), le 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylphénol), le disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).
- 10 6. des alkylidènebisphénols, par exemple le 2,2'-méthylènebis(6-tert-butyl-4-méthylphénol), le 2,2'-méthylènebis(6-tert-butyl-4-éthylphénol), le 2,2'-méthylènebis[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], le 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), le 2,2'-méthylènebis(6-nonyl-4-méthylphénol), le 2,2'-méthylènebis(4,6-di-tert-butylphénol), le 2,2'-éthylidènebis(4,6-di-tert-butylphénol), le 2,2'-éthylidènebis(6-tert-butyl-4-isobutylphénol), le 2,2'-méthylènebis[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], le 2,2'-méthylènebis[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], le 4,4'-méthylènebis(2,6-di-tert-butylphénol), le 4,4'-méthylènebis(6-tert-butyl-2-méthylphénol), le 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, le 2,6-bis(3-tert-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, le 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, le 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-n-dodécylmercaptobutane, le bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylèneglycol, le bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)-dicyclopentadiène, le téréphtalate de bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-tert-butyl-4-méthylphényle], le 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, le 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propane, le 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-n-dodécylmercaptobutane, le 1,1,5,5-tétra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.
- 15 20 25 7. des composés O-, N- et S-benzylés, par exemple l'oxyde de 3,5,3',5'-tétra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyle, le 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylmercaptoacétate d'octadécyle, la tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, le dithiotéréphtalate de bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), le sulfure de bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle), le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacétate d'isooctyle.
- 30 8. des malonates hydroxybenzylés, par exemple le 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, le 2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, le 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de didodécylmercaptoéthyle, le 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de di[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle].
- 35 9. des composés aromatiques hydroxybenzylés, par exemple le 1,3,5-tris(3,5-di-tert-

butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène, le 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, le 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.

10. des composés triaziniques, par exemple la 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, la 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, la 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, la 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, le 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, le 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)isocyanurate, la 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényléthyl)-1,3,5-triazine, la 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, le 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate.

11. des benzylphosphonates, par exemple le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, le 5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle; le sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.

12. des acylaminophénols, par exemple le 4-hydroxyanilide de l'acide laurique, le 4-hydroxyanilide de l'acide stéarique, le N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-carbamate d'octyle.

13. des esters de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou des polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le pentaérythritol, le tris(hydroxyéthyl)isocyanurate, le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

14. des esters de l'acide β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des mono- ou des polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le pentaérythritol, le tris(hydroxyéthyl)isocyanurate, le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

15. des esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou des polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le pentaérythritol, le tris(hydroxyéthyl)isocyanurate, le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

16. des esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylacétique avec des mono- ou des polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le pentaérythritol, le tris(hydroxyéthyl)isocyanurate, le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

17. des amides de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple la N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamine, la N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)triméthylènediamine, la N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine.

20 On peut aussi utiliser éventuellement un mélange d'antioxydants de différentes structures.

On peut utiliser les antioxydants en une quantité comprise par exemple entre 0,01 et 10, avantageusement entre 0,05 et 10 et en particulier entre 0,05 et 5 parties en masse pour 100 parties en masse de PVC.

25 **Des absorbants d'UV et des agents stabilisants à la lumière:** des exemples en sont:

1. des 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-bis(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, un mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-

hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, de 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole, le 2,2'-méthylènebis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-(benzotriazole-2-yl)phénol]; le produit de trans-estérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]benzotriazole avec le polyéthylèneglycol 300; $[R''-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ avec $R'' = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-(2H-benzotriazole-2-yl)phényle.

2. des 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octyloxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

3. des esters d'acides benzoïques éventuellement substitués, par exemple le salicylate de 4-tert-butylphényle, le salicylate de phényle, le salicylate d'octylphényle, le dibenzoylrésorcinol, le bis(4-tert-butylbenzoyl)résorcinol, le benzoylrésorcinol, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butylphényle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

4. des acrylates, par exemple l' α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle ou d'isooctyle, l' α -carbométhoxycinnamate de méthyle, l' α -cyano- β -méthyl-p-méthoxycinnamate de méthyle ou de butyle, l' α -carbométhoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle, la N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

5. des composés du nickel, par exemple des complexes du nickel avec le 2,2'-thiobis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol], comme le complexe 1:1 ou le complexe 1:2, avec éventuellement des ligands supplémentaires comme la n-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, le dithiocarbamate de dibutylnickel, les sels de nickel d'esters monoalkyliques de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonique, comme les esters de méthyle ou d'éthyle, les complexes du nickel avec des cétoximes comme la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, les complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, éventuellement avec d'autres ligands.

6. des amines stériquement encombrées, par exemple le sébaçate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle),

le sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, le nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), le 1,2,3,4-butane-tétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), la 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, le 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), la 3-n-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, le sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, la 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, la 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione.

7. des diamides de l'acide oxalique, par exemple le 4,4'-dioctyloxyoxanilide, le 2,2'-diéthoxyoxanilide, le 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, le 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, le 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, le N,N'-bis(3-diméthyl-aminopropyl)oxamide, le 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthylloxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butylloxanilide, des mélanges d'oxanilides disubstitués par méthoxy en o et p, et par éthoxy en o et p.

8. des 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple la 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

Le mélange de stabilisants selon l'invention contient de préférence des carboxylates de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, en particulier des carboxylates de calcium, des carboxylates d'aluminium, des composés 1,3-dicarbonyles, des dihydropyridines, des phosphites ou des combinaisons de ces produits.

5

Des plastifiants: comme plastifiants organiques, on prend par exemple en considération ceux des groupes suivants:

A) des esters de l'acide phtalique:

Des exemples de tels plastifiants sont les phtalates de diméthyle, de diéthyle, de dibutyle, de dihexyle, de di(2-éthylhexyle), de di-n-octyle, de diisooctyle, de di-isononyle, de di-isodécyle, de di-isotridécyle, de dicyclohexyle, de di(méthylcyclohexyle), de diméthylglycol, de dibutylglycol, de benzylbutyle et de diphényle et des mélanges de phtalates comme des phtalates d'alkyle en C₇-C₉, et en C₉-C₁₁ obtenus à partir d'alcools essentiellement linéaires, des phtalates de n-alkyle en C₆-C₁₀ et des phtalates de n-alkyle en C₈-C₁₀. Parmi ceux-ci, on préfère les phtalates de dibutyle, de dihexyle, de di(2-éthylhexyle), de di-n-octyle, de diisooctyle, de di-isononyle, de di-isodécyle, de di-isotridécyle et de benzyle et butyle, ainsi que les mélanges de phtalates d'alkyle précités. Les phtalates de di(2-éthylhexyle), de di-isononyle et de di-isodécyle, connus aussi les abréviations usuelles DOP (phtalate de dioctyle, phtalate de di-(2-éthylhexyle)), DINP (phtalate de di-isononyle), DIDP (phtalate de di-isodécyle), sont particulièrement préférés.

10

15

20

B) des esters d'acides dicarboxyliques aliphatiques, en particulier des esters de l'acide adipique, de l'acide azélaïque et de l'acide sébacique.

Des exemples de tels plastifiants sont l'adipate de di(2-éthylhexyle), l'adipate de diisooctyle (mélange), l'adipate de di-isononyle (mélange), l'adipate de di-isodécyle (mélange), l'adipate de benzyle et butyle, l'adipate de benzyle et octyle, l'azélate de di(2-éthylhexyle), le sébaçate de di(2-éthylhexyle) et le sébaçate de di-isodécyle (mélange). On préfère l'adipate de di(2-éthylhexyle) et l'adipate de diisooctyle.

25

30

35

C) des esters de l'acide trimellitique, par exemple le trimellitate de tri(2-éthylhexyle), le trimellitate de tri-isodécyle (mélange), le trimellitate de tri-isotridécyle, le trimellitate de triisooctyle (mélange) et les trimellitates de trialkyle en C₆-C₈, de trialkyle en C₆-C₁₀, de trialkyle en C₇-C₉, et de trialkyle en C₉-C₁₁. Ces derniers trimellitates se forment par estérification de l'acide trimellitique avec les mélanges d'alcanols correspondants. Les trimellitates préférés sont le trimellitate de tri(2-éthylhexyle) et les trimellitates obtenus à partir des mélanges d'alcanols indiqués.

Des abréviations usuelles sont le TOTM (trimellitate de trioctyle, trimellitate de tri(2-éthylhexyle)), TIDTM (trimellitate de tri-isodécyle) et TITDTM (trimellitate de tri-isotridécyle).

D) des plastifiants époxy

5 Ce sont essentiellement des acides gras insaturés époxydés comme, par exemple, l'huile de soja époxydée.

E) des plastifiants polymères

Les matières premières les plus utilisées pour la préparation de plastifiants polymères sont: des acides dicarboxyliques comme l'acide adipique, l'acide phtalique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique; des diols comme le 1,2-
10 propanediol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentylglycol et le diéthylèneglycol.

F) des esters de l'acide phosphorique

Des exemples de tels esters d'acide phosphorique sont le phosphate de tributyle, le phosphate de tri(2-éthylbutyle), le phosphate de tri(2-éthylhexyle), le
15 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 le [®]Reofos 50 et 95 (ex FMC).

20 G) des hydrocarbures chlorés (paraffines)

H) des hydrocarbures

I) des monoesters, par exemple l'oléate de butyle, l'oléate de phénoxyéthyle, l'oléate de tétrahydrofurfuryle et des esters d'acides alkylsulfoniques.

J) des esters glycoliques, par exemple des benzoates de diglycol.

25 On trouvera des définitions et des exemples de plastifiants des groupes A) à J) dans les manuels suivants:

Taschenbuch der Kunststoffadditive, publié par R. Gächter et H. Müller, Editions Carl Hanser, 1989, chapitre 5, pages 341-442.

30 *PVC Technology*, publié par W.V. Titow, 4^{ème} édition, Elsevier Publishers, 1984, chapitre 6, pages 147-180.

On peut aussi utiliser des mélanges de différents plastifiants.

On peut utiliser les plastifiants en une quantité comprise par exemple entre 5 et 120, avantageusement entre 10 et 100 parties en masse pour 100 parties en masse de PVC.

35 **Des lubrifiants:** on prend par exemple en considération la cire de lignite, des esters d'acides gras, des cires de PE, des cires d'amides, des chloroparaffines, des esters de

glycérol ou des savons de métaux alcalino-terreux, ou des lubrifiants à base de silicone tels que décrits dans le document de brevet EP 225261. Des lubrifiants utilisables sont aussi décrits dans *Taschenbuch der Kunststoffadditive*, publié par R. Gächter et H. Müller, Editions Carl Hanser, 3^{ème} édition, 1989, pages 478-488.

5 **Des charges:** les charges (*Handbook of PVC-Formulating* de E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993, pages 393-449) et des agents renforçants (*Taschenbuch der Kunststoffadditive*, publié par R. Gächter et H. Müller, Editions Carl Hanser, 3^{ème} édition, 1989, pages 549-615) peuvent être par exemple: du carbonate de calcium, de la dolomite, de la wollastonite, de l'oxyde de magnésium,
10 de l'hydroxyde de magnésium, des silicates, des fibres de verre, du talc, du kaolin, de la craie, du mica, des oxydes et hydroxydes métalliques, du noir de carbone ou du graphite). On préfère la craie.

Des pigments: des produits appropriés sont connus de l'homme de l'art. Des exemples de pigments inorganiques sont TiO_2 , le noir de carbone, Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , (Ti,
15 Ba, Sb) O_2 , Cr_2O_3 , des spinelles comme le bleu de cobalt et le vert de cobalt, Cd(S, Se), le bleu d'outremer. On préfère TiO_2 , également sous forme micronisée. Des pigments organiques sont par exemple des pigments azoïques, des pigments de type phtalocyanine, des pigments de type quinacridone, des pigments de type pérylène, des pigments de type pyrrolopyrrole et des pigments de type anthraquinone.
20 On trouvera d'autres détails dans *Handbook of PVC-Formulating* de E.J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993, pages 449-474.

Des exemples des polymères chlorés à stabiliser ou de leurs produits recyclés sont: les polymères du chlorure de vinyle, les résines vinyliques contenant dans leur structure des unités chlorure de vinyle, comme des copolymères du
25 chlorure de vinyle et d'esters vinyliques d'acides aliphatiques, en particulier d'acétate de vinyle, des copolymères du chlorure de vinyle avec des esters de l'acide acrylique et méthacrylique et avec l'acrylonitrile, des copolymères du chlorure de vinyle avec des composés diéniques et des acides dicarboxyliques insaturés ou leurs anhydrides, comme des copolymères du chlorure de vinyle avec le maléate de diéthyle, le
30 fumarate de diéthyle ou l'anhydride maléique, des polymères et copolymères du chlorure de vinyle surchlorés, des copolymères du chlorure de vinyle et du chlorure de vinylidène avec des aldéhydes, des cétones et autres produits insaturés, comme l'acroléine, le crotonaldéhyde, la vinylméthylcétone, le vinylméthyléther, le vinylisobutyléther et analogues; des polymères du chlorure de vinylidène et les
35 copolymères de ce dernier avec le chlorure de vinyle et d'autres composés polymérisables; des polymères du chloracétate de vinyle et du dichlorodivinyléther;

des polymères chlorés de l'acétate de vinyle, des esters polymères chlorés de l'acide acrylique et de l'acide acrylique α -substitué; des polymères de styrènes chlorés, par exemple du dichlorostyrène; des caoutchoucs chlorés; des polymères chlorés de l'éthylène; des polymères et des polymères surchlorés du chlorobutadiène et ses
5 copolymères avec du chlorure de vinyle, des caoutchoucs naturels et synthétiques chlorés; et des mélanges de ces polymères entre eux ou avec d'autres composés polymérisables.

Dans le cadre de l'invention, il faut aussi comprendre par PVC des copolymères avec des composés polymérisables comme l'acrylonitrile, l'acétate de
10 vinyle ou l'ABS, ces polymères pouvant être des polymères en suspension, en masse ou en émulsion. On préfère un homopolymère de PVC, également en combinaison avec des polyacrylates.

Sont également compris les polymères greffés de PVC avec de l'EVA, de l'ABS et du MBS. Des substrats préférés sont aussi des mélanges des homo- et
15 copolymères précités, en particulier des homopolymères de chlorure de vinyle, avec d'autres polymères thermoplastiques et/ou élastomères, en particulier des mélanges avec de l'ABS, du MBS, du NBR, du SAN, de l'EVA, du CPE, du MBAS, du PMA, du PMMA, de l'EPDM et des polylactones.

On préfère des polymères en suspension et des polymères en masse, ainsi
20 que des polymères en émulsion.

Comme polymère chloré, on préfère particulièrement le poly(chlorure de vinyle), en particulier sous forme de polymère en suspension ou de polymère en masse.

En outre, dans le cadre de cette invention, on prend aussi en
25 considération en particulier des produits recyclés de polymères chlorés, qui sont les mêmes polymères que ceux décrits plus précisément ci-dessus, et qui ont subi une altération lors de la mise en forme, de l'usage ou du stockage. On préfère particulièrement le PVC recyclé. Les produits recyclés peuvent aussi contenir de petites quantités de substances étrangères comme, par exemple, du papier, des
30 pigments, des colles, qui sont souvent difficiles à éliminer. Ces substances étrangères peuvent aussi provenir du contact avec différentes matières pendant l'utilisation ou la mise en forme, comme, par exemple, des restes d'agents soufflants, des portions de peinture, des traces métalliques et des restes d'amorceur.

L'utilisation du mélange de stabilisants s'effectue de manière connue de
35 l'homme de l'art.

On peut par exemple transformer le mélange de stabilisants, également

avec des additifs classiques, avant l'utilisation proprement dite en le mettant par exemple sous forme de granulés ou d'un produit d'extrusion ou d'une pâte.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation du mélange de stabilisants que l'on vient de décrire - également sous forme de granulés, de produit
5 d'extrusion ou de pâte et aussi en liaison avec des lubrifiants - pour la stabilisation d'un polymère halogéné ou d'un produit de recyclage de polymères halogénés. Pour les différents stabilisants et pour le polymère halogéné lui-même, les préférences indiquées précédemment sont valables, et on peut aussi utiliser en plus l'un des autres constituants décrits ci-dessus.

10 On peut ajouter le mélange de stabilisants au polymère par un moyen connu en mélangeant les stabilisants cités et éventuellement d'autres additifs avec le polymère halogéné à l'aide d'appareils connus comme des mélangeurs, des malaxeurs, des extrudeuses, des broyeurs et analogues. A cet effet, on peut ajouter les stabilisants isolément ou en mélange, ou encore sous forme d'un mélange dit mélange
15 maître. L'invention concerne donc aussi un procédé de stabilisation d'un polymère halogéné, caractérisé en ce que l'on mélange les constituants stabilisants et éventuellement d'autres additifs avec le PVC à l'aide d'appareils comme des calendres, des mélangeurs, des malaxeurs, des extrudeuses et analogues.

L'invention concerne aussi les compositions de polymères ainsi
20 stabilisées, contenant le mélange de stabilisants selon l'invention. On peut les mettre sous la forme désirée par des moyens connus. De tels procédés sont par exemple le calandrage, l'extrusion, la moulage par injection, le frittage ou le filage, ainsi que l'extrusion-soufflage ou une mise en forme par le procédé de moulage en plastisol. On peut aussi transformer les composition de polymères en mousses.

25 L'invention concerne aussi l'utilisation des compositions de polymères stabilisées pour la fabrication de corps moulés pouvant être obtenus à partir de polymères halogénés. Les compositions de polymères selon l'invention conviennent pour des formulations semi-rigides et souples, par exemple pour des formulations souples pour des guipages par fils et des isolations de câbles. Sous forme de
30 formulations semi-rigides, les compositions de polymères selon l'invention conviennent pour des feuilles décoratives, des mousses, des feuilles pour l'agriculture, des tuyaux, des joints d'étanchéité profilés, des feuilles de bureau, des profilés et des plaques extrudés, des feuilles et des plaques pour les sols, des revêtements et des cuirs artificiels, ainsi que pour des feuilles pour des coussins de
35 collision (à utiliser dans le domaine de l'automobile).

Sous forme de formulations dures, les compositions de polymères selon

l'invention conviennent pour des corps creux (bouteilles), des feuilles d'emballage (feuilles d'emboutissage), des feuilles soufflées, des feuilles pour coussins de collision (automobile), des tubes, des mousses, des profilés lourds (cadres de fenêtres), des profilés de parois à ouvertures, des profilés de construction, des revêtements extérieurs, de la plomberie et des habillages d'appareils (ordinateurs, appareils ménagers) ainsi que pour d'autres articles moulés par injection.

Des exemples d'utilisation des compositions de polymères stabilisées selon l'invention comme plastisols sont des cuirs artificiels, des revêtements de sols, des revêtements textiles, des tapis, des couchages sur bande et la protection de dessous de caisse pour les véhicules automobiles.

Des exemples d'utilisation de frittage des compositions de polymères stabilisées selon l'invention sont la préparation de pâtes, le moulage de pâtes et le couchage sur bande.

La préparation des N-pipéridinyltriazines est connue dans la littérature (voir par exemple Houben-Weyl *Methoden der organischen Chemie* volume VIII, pp. 233-237, *Sauerstoffverbindungen III*, Editions Thieme Stuttgart 1952). Comme produit de départ pour la réaction avec différentes N-pipéridinylamines, on peut utiliser du chlorure de cyanuryle, la diamino-chloro-1,3,5-triazine ou des bis-dialkylamino-chloro-1,3,5-triazines ou dialkylamino- ou alkylamino-dichloro-1,3,5-triazines diversement substituées.

Les exemples suivants expliquent l'invention de façon plus détaillée, sans l'y limiter. Comme dans le reste de la description, les parties et les pourcentages se rapportent à la masse, sauf indication contraire.

Exemple 1: N-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)mélatamine

On dissout 246,2 g (1,575 mol) de 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 2 l d'eau et, après avoir ajouté 218,4 g (1,50 mol) de diaminochloro-1,3,5-triazine (DACT), on chauffe la suspension obtenue à 95-98°C en agitant fortement. On ajoute ensuite goutte à goutte, en l'espace d'environ 2 heures, une solution de 60 g de NaOH dans 500 ml d'eau. On continue à agiter la solution légèrement opalescente pendant 2 heures à environ 100°C.

Après une filtration clarifiante en présence d'un auxiliaire de filtration (PRIMISIL®), on concentre la solution sous vide à environ 50 % du volume initial. On filtre à la trompe les cristaux précipités, on les lave avec de l'eau glacée jusqu'à ce qu'ils ne contiennent plus de chlorure et on les sèche sous vide à 140°C.

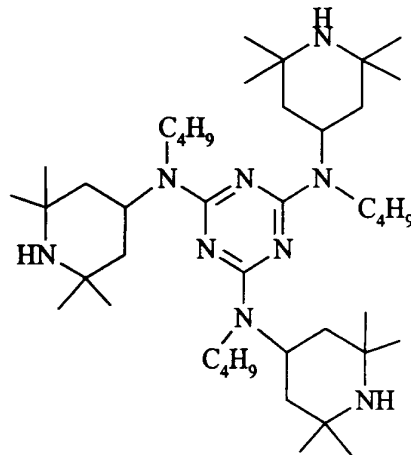
Rendement: 302 g (76 % de la théorie). Point de fusion: 210-215°C.

Analyse élémentaire: trouvé (calculé):

C: 54,32 (53,96); H: 8,74 (8,92); N: 36,95 (36,23).

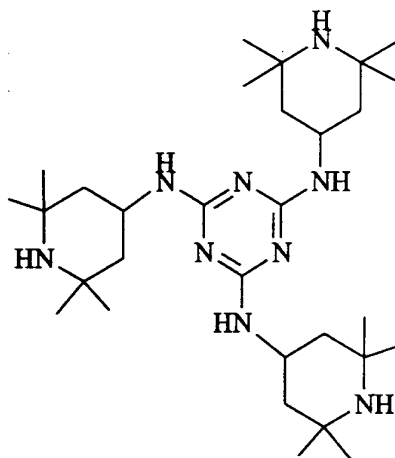
De manière analogue à l'exemple 1, on prépare les composés suivants, en travaillant parfois aussi dans des conditions anhydres, dans des solvants non polaires, en présence d'une base tertiaire ou de NaOH solide.

5 **Exemple 2**



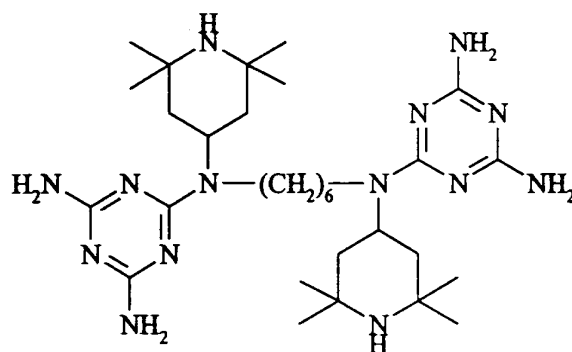
point de fusion: 165-166°C

Exemple 3



point de fusion: 217-219°C

10 **Exemple 4**



point de fusion 145°C

Exemple 5

Pour préparer les stabilisants I et II, on mélange intensivement pendant 1,5 heure, dans un mélangeur excentrique, un mélange de stéarates de Zn et de Ca avec une 1,3-dicétone courante du commerce (stabilisant I) et en outre avec le composé de pipéridinylmélamine correspondant dans le rapport 8:2:1,5 (stabilisants II, III). On mélange 1,0 partie (stabilisant I) ou 1,15 partie (stabilisant II, III) de ces mélanges de stabilisants avec 100 parties de S-PVC (valeur K 70) et 21 parties d'un mélange constitué de phtalate de dioctyle/huile de soja époxydée et d'un phosphite d'alkyle et d'aryle liquide courant du commerce, et on plastifie pendant 5 minutes à 190°C dans un broyeur mélangeur. Dans les feuilles ainsi obtenues (épaisseur de 0,2 mm), on découpe des échantillons et on les soumet à une contrainte thermique dans un appareil Mathis Thermo-Takter à 180°C pendant la durée indiquée dans le tableau 2 ci-dessous. On détermine ensuite l'indice de jaunissement (YI) selon la norme ASTM-1925-70.

Plus la valeur de l'indice de jaunissement est faible, plus le système stabilisant est efficace pour empêcher le jaunissement et donc l'altération du matériau. La stabilité thermique de longue durée du polymère stabilisé se reconnaît à l'apparition soudaine d'une coloration massive. Un stabilisant est d'autant plus actif que cette coloration est retardée plus longtemps sous l'effet d'une contrainte thermique.

Tableau 2

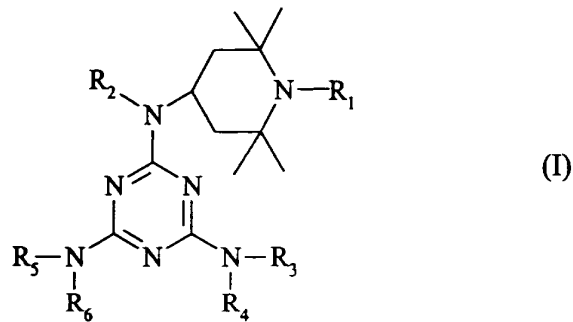
Essai thermique: YI des échantillons à 180°C

stabilisant	composé de l'exemple	durée de l'essai [minutes]					temps de rupture [minutes]
		0	6	12	24	48	
I	-	3,3	4,1	5,0	noir	noir	14
II	1	3,7	4,2	4,7	6,7	24,3	59
III	3	3,9	4,4	4,8	6,7	13,5	71

REVENDICATIONS

1. Combinaison de stabilisants contenant des composés organiques du zinc et des composés de formule I

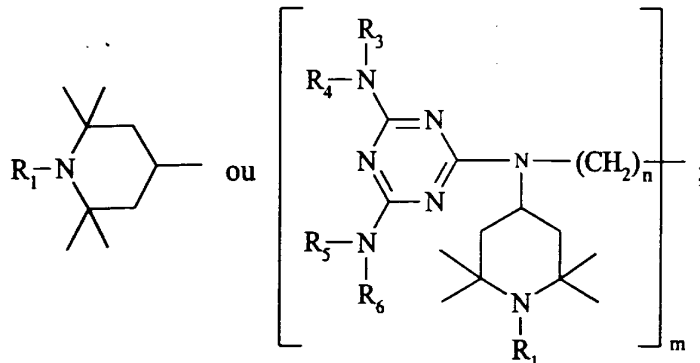
5



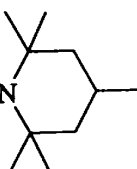
dans laquelle

R_1 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 , alcényle en C_3-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 ou phénylalkyle en C_7-C_9 ;

10 R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 , alcényle en C_3-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 , $HO-C_2H_4-$, $HO-C_3H_6-$, $(alkyl\ en\ C_1-C_4)_2N-(CH_2)_k-$,



15 R_3, R_4, R_5, R_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 , phénylalkyle en C_7-C_9 , alcényle en C_3-C_8 , $HO-C_2H_4-$, $HO-C_3H_6-$, $(alkyl\ en\ C_1-C_4)_2N-(CH_2)_k$, phényle ou phényle substitué par OH, NH_2 , alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , ou R_3, R_4, R_5, R_6

représentent R_1-N , et R_3 et R_4 , ou R_5 et R_6 , peuvent aussi être liés l'un

à l'autre par l'intermédiaire de groupes méthylène qui peuvent éventuellement être interrompus par des atomes d'oxygène ou de soufre ou par des groupes $>N$ -alkyle en C_1-C_4 ; et

20

n est un nombre de 2 à 12;

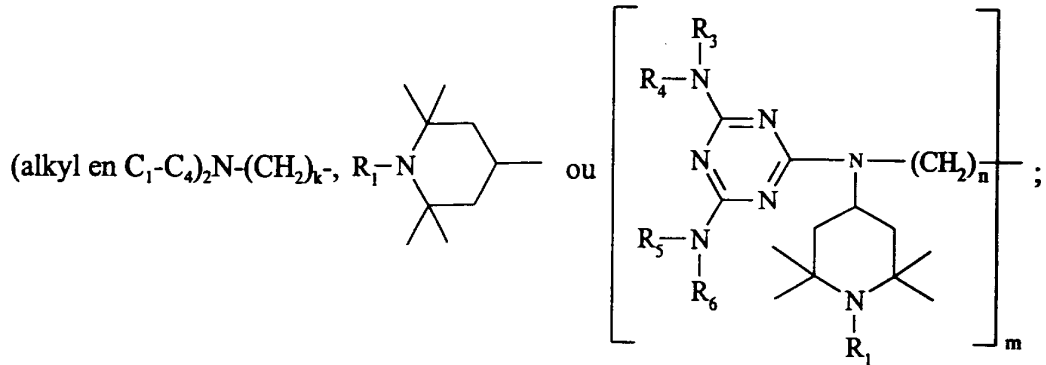
k est un nombre de 2 à 6; et

m est égal à 0 ou 1.

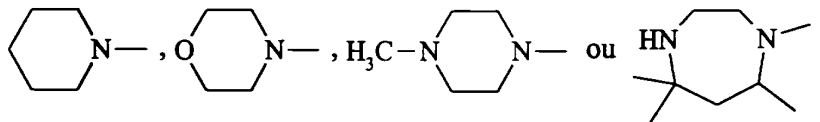
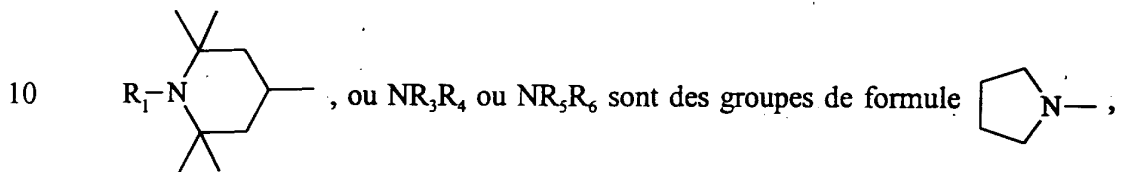
2. Combinaison de stabilisants selon la revendication 1, dans laquelle

5 R_1 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 ;

R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 , $HO-C_2H_4-$, $HO-C_3H_6-$,



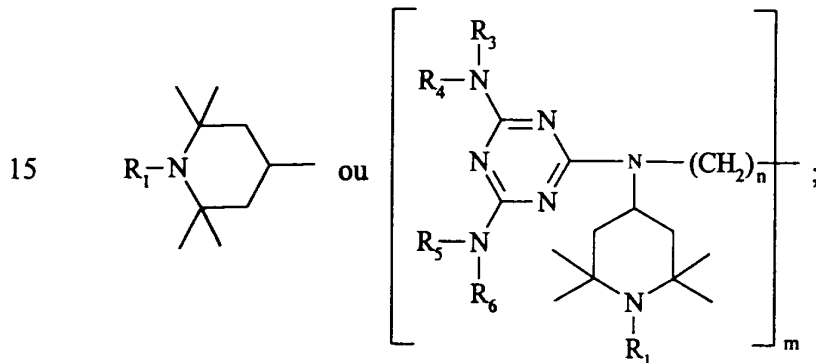
R_3 , R_4 , R_5 , R_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_8 , $HO-C_2H_4-$, $HO-C_3H_6-$, (alkyl en C_1-C_4) $_2N-(CH_2)_k$ ou



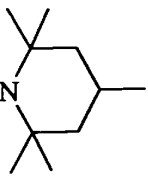
3. Combinaison de stabilisants selon la revendication 2, dans laquelle

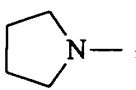
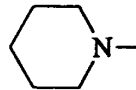
R_1 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ;

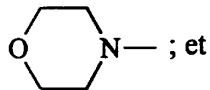
R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 , (alkyl en C_1-C_4) $_2N-(CH_2)_k-$,



R_3 , R_4 , R_5 , R_6 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène

ou un reste alkyle en C₁-C₄, (alkyl en C₁-C₄)₂N-(CH₂)_k ou  , ou

NR₃R₄ ou NR₅R₆ sont des groupes de formule  ,  ou

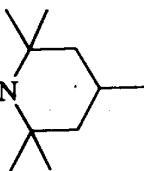
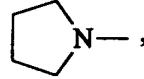


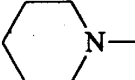
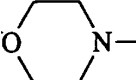
n est un nombre compris entre 2 et 6;

5 k est égal à 2 ou 3; et

m est égal à 0 ou 1.

4. Combinaison de stabilisants selon la revendication 3, dans laquelle R₃, R₄, R₅, R₆ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène

ou  , ou NR₃R₄ ou NR₅R₆ sont des groupes de formule  ,

10  ou  .

5. Combinaison de stabilisants selon la revendication 1, qui contient en outre des carboxylates de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux.

6. Combinaison de stabilisants selon la revendication 1, qui contient en outre des carboxylates de calcium.

15 7. Combinaison de stabilisants selon la revendication 1, qui contient en outre des carboxylates ou des énolates d'aluminium.

8. Combinaison de stabilisants selon la revendication 1, qui contient en outre au moins une autre substance du groupe constitué par des époxydes et des esters d'acides gras époxydés, des phosphites, des thiophosphites et des thiophosphates, des polyols, des composés 1,3-dicarbonylés, des esters d'acides mercaptocarboxyliques, des dihydropyridines, des antioxydants, des stabilisants à la lumière et des absorbants d'UV, des composés de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux, des perchlorates, des zéolites, des hydrotalcites ou des dawsonites.

25 9. Composition contenant un polymère chloré et la combinaison de stabilisants selon la revendication 1.

10. Procédé de stabilisation de polymères chlorés, caractérisé en ce que

l'on leur ajoute une combinaison de stabilisants selon la revendication 1.

11. Composés de formule I tels que décrits dans la revendication 1, caractérisés en ce qu'au moins l'un des restes R_2 à R_6 représente un reste (alkyl en C_1-C_4) $_2N-(CH_2)_k$.

5 12. Composés de formule I, tels que décrits dans la revendication 1, caractérisés en ce que R_3 à R_6 représentent des atomes d'hydrogène et les autres restes ont la signification donnée dans la revendication 1.