

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 488 267

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26675

(54) Compositions synergiques à base de composés organiques sulfurés d'antimoine, de carboxylates alcalino-terreux et de carbonates de métaux alcalins pour la stabilisation de résines d'halogénures vinyliques et résines stabilisées par ces compositions.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 K 5/59; B 29 D 23/04; C 08 K 3/26, 5/09;
C 08 L 27/06.

(22) Date de dépôt 16 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 8 août 1980, n° 06/176 473.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 12-2-1982.

(71) Déposant : Société dite : DART INDUSTRIES INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Dale J. Dieckmann et Charles W. Fletcher.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

L'utilisation de mercaptides d'antimoine comme agents de stabilisation de résines du type d'halogénures de vinyle a été proposée en vue de protéger ces résines contre la dégradation par la chaleur au cours du moulage et de la transformation en articles utiles. Des brevets antérieurs qui révèlent de tels composés organiques sulfurés d'antimoine et leur utilisation comme agents stabilisants comprennent les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 680 726, N° 2 684 956, N° 3 340 285, N° 3 399 220, N° 3 466 261 et N° 3 530 158. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 887 508 concerne des améliorations apportées à l'utilisation de composés organiques sulfurés d'antimoine en association avec des carboxylates de métaux. Comme décrit également dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 919 168, certains phosphates métalliques peuvent être associés avec des composés d'antimoine en vue du perfectionnement de la stabilité à la chaleur à long terme de résines du type d'halogénures vinyliques. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 029 618 et N° 4 158 640 révèlent en outre des compositions synergiques de stabilisation à la chaleur contenant de tels composés d'antimoine comme agents stabilisants et des ortho-diphénols.

La présente invention a pour objectif de perfectionner davantage la stabilisation dynamique vis-à-vis du traitement de résines, notamment de compositions à base de résines du type d'halogénures de vinyle. Conformément aux principes de la présente invention, des systèmes à base de composés organiques sulfurés d'antimoine et d'autres composants pour la stabilisation de résines du type d'halogénures de vinyle améliorent de façon synergique la stabilité aux traitements de résines du type d'halogénures de vinyle contre la dégradation par des efforts de cisaillement et par la chaleur. Il a été démontré qu'un tel comportement synergique dépasse de loin la somme attendue des composants individuels agissant seuls ou en associations avec des combinaisons synergiques autres que celles qui sont décrites, conformément aux particularités de la présente invention.

L'invention est basée en partie sur la stabilisation dynamique inattendue de résines du type d'halogénures de vinyle dans le traitement par des composés organiques sulfurés d'antimoine en association avec des carboxylates de métaux alcalino-terreux et des carbonates de métaux alcalins. On a trouvé que des stabilisations synergiques vis-à-vis des traitements sont offertes par l'association des trois composants essentiels du système stabilisant dans le traitement de matières plastiques ou résineuses dans les conditions de taux de cisaillement et de température d'un traitement normal. En d'autres termes, la somme des effets stabilisants exercés sur la résine d'une quantité de chacun des composants considéré seul ou même de deux des composants en association, est en fait dépassée lorsque la même quantité des trois composants est utilisée en association dans la formule d'une résine du type d'un halogénure de vinyle. Ces résultats inattendus ainsi que d'autres avantages sont illustrés de façon empirique dans les nombreux exemples pratiques de l'invention et une meilleure compréhension de l'invention résultera de la description détaillée ci-après.

Les agents stabilisants à base d'antimoine conformes à l'invention conviennent particulièrement à la stabilisation de résines à base d'halogénures de vinyle telles que le chlorure de polyvinyle dans des conditions dynamiques de traitement. Selon un autre aspect particulier, lorsque ces résines à base d'halogénures de vinyle sont rigides, y compris le cas où ces résines renferment des quantités dominantes d'une charge telle que, par exemple, le carbonate de calcium, on a constaté que ces systèmes rigides sont efficacement stabilisés par les associations synergiques de composants dans les compositions stabilisantes à base d'antimoine de l'invention. De plus, selon d'autres aspects, on a découvert que des quantités secondaires d'un surfactant, notamment de la classe anionique, en association avec le système stabilisant de l'invention, contribuent également à l'aptitude au traitement de résines du type d'halogénures de vinyle. Ainsi,

l'association de composants conformes aux principes de l'invention permet d'obtenir d'une manière très efficace des compositions stabilisantes très actives pour le traitement de résines du type d'halogénures vinyliques.

Des plages larges de composants peuvent être utilisées dans les compositions stabilisantes conformément à l'invention. Des compositions stabilisantes particulièrement utiles selon l'invention sont obtenues avec un nombre total de parties en poids de l'ordre d'environ 0,2 à environ 10 parties en poids pour 100 parties en poids (PCR) de la résine du type halogénure de vinyle. Il existe aussi certains rapports en poids généralement préférés des composés organiques sulfurés d'antimoine au carboxylate de métal alcalino-terreux et au carbonate de métal alcalin. Cela ressortira des exemples pratiques détaillés qui suivent. Toutefois, on doit insister sur le fait que les rapports en poids les plus avantageux de chacun des composants essentiels de la composition de l'invention pour une application particulière dans un système à base de résine peuvent être obtenus conformément aux enseignements de l'invention. Ainsi, considérée sous des aspects plus larges, l'invention n'est pas limitée à des rapports en poids des composants. On a trouvé que les niveaux de stabilisation synergique d'un composé organique sulfuré d'antimoine, d'un carboxylate métallique ou d'un carbonate de métal alcalin particuliers varient de la manière illustrée dans le présent mémoire. Mais la quantité relative du composé organique sulfuré d'antimoine est très avantageusement et d'une manière générale comprise entre environ 0,1 et environ 3 parties en poids pour 100 parties de résine. En outre, la quantité relative de carboxylate de métal alcalino-terreux est d'environ 0,1 à environ 3 parties en poids pour 100 parties de résine et la quantité de carbonate de métal alcalin est d'environ 0,1 à environ 2 parties en poids pour 100 parties de résine. Lorsque la composition renferme en outre une charge telle que du carbonate de calcium, cette charge peut être présente en quantités d'environ 5 à environ 50 parties en poids pour 100 parties de résine. On a déterminé que d'autres composants

5 tels que des cires ou des surfactants pouvaient être inclus dans les compositions de résines du type d'halogénures de vinyle en vue d'améliorer la compatibilité ou la dispersibilité des composants. Une cire représentative serait une
10 cire paraffinique utilisée comme véhicule pour la dispersion des ingrédients de stabilisation en vue d'améliorer la dispersibilité et la compatibilité d'ingrédients stabilisants. Des surfactants, en particulier du type anionique, seront utilisés avec des résines du type d'halogénures de vinyle en vue d'améliorer la compatibilité de composants et le traitement. Pour une meilleure compréhension de chacun des composants de compositions stabilisantes formées d'un composé organique sulfuré d'antimoine, d'un carboxylate de métal alcalino-terreux et
15 d'un carbonate de métal alcalin, ainsi que d'autres composants, on renvoie à la description détaillée qui suit.

Les composés organiques sulfurés d'antimoine qui sont utilisés dans la présente invention sont caractérisés d'une manière générale comme présentant le groupe ou la liaison Sb - S. Généralement, la plupart des composés organiques d'antimoine qui peuvent être utilisés avantageusement dans la présente invention sont dérivés de l'antimoine trivalent et comprennent des mercaptides qui peuvent être caractérisés par la formule suivante :

25 Formule I $\text{Sb}(\text{SR})_3$

30 dans laquelle R représente des radicaux hydrocarbonés ou hydrocarbonés substitués tels que ceux qui sont choisis dans le groupe des radicaux alkyle, aryle ou aralkyle. Des exemples de ces radicaux comprennent des radicaux alkyle tels que les radicaux éthyle, propyle, butyle, octyle, nonyle, lauryle et octadécyle ; des radicaux aryle et aralkyle tels que phényle, benzyle, naphtyle, xylyle ou phényl-éthyle, etc.

35 Le groupe SR de la formule I, par exemple, peut être le reste d'un mercaptan ou mercapto-alcool. Comme indiqué, on peut utiliser des mercaptans aliphatiques et aromatiques pour former le groupe SR. Dans le cas de mercaptans aliphatiques, ceux qui ont 8 à 18 atomes de carbone, par exemple le décyl-

mercaptan ou le dodécyl-mercaptan, sont habituellement préférables, parce que les mercaptans inférieurs sont indésirables pour la préparation et l'utilisation des compositions stabilisantes, compte tenu de leur odeur agressive. Des mercaptans aromatiques convenables sont, par exemple, le thionaphtol, l'alcool thiobenzylque, le phénoxyéthyl-mercaptan, etc. A titre d'exemples de mercapto-alcools convenables, on peut mentionner, entre autres, le monothio-éthylène-glycol, le monothiopropylène-glycol, le thioglycérol, le thiodiéthylène-glycol. Des exemples représentatifs de ces mercaptides d'antimoine sont le trilauryl-mercaptide d'antimoine, le triphényl-mercaptide d'antimoine et le tribenzyl-mercaptide d'antimoine. Des brevets illustrant ces composés de formule $Sb(SR)_3$ ou d'une formule similaire et donnant une définition de composés représentés par ces formules comprennent, entre autres, les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 684 956 et N° 3 466 261.

Des composés organiques sulfurés d'antimoine autres que les mercaptides d'antimoine de la formule I ci-dessus sont avantageux à utiliser conformément à l'invention. Ces composés sont en général appelés esters d'antimoine de mercapto-acides que l'on peut en outre définir par la formule suivante :

25



dans laquelle R est choisi entre des radicaux alkylène, arylène et aralkylène et R' est un groupe alkyle, aryle ou aralkyle substitué ou non substitué. Ainsi, R peut être dérivé de l'acide mercapto-acétique, de l'acide β -mercaptopropionique, de l'acide thio-malique, d'acides thiosalicyliques, etc. De même, R' peut être dérivé de décanols, du glycérol, du glycol, de mono-esters, d'alcool dihydroabiétylique, de phénoxyéthanol, de pentaérythritol, etc. Des esters de mercapto-acides faciles à obtenir sont les esters de l'acide thioglycolique tels que le thioglycolate d'éthyle, le thioglycolate d'iso-octyle et, d'une manière générale, les esters de mercapto-acides aliphatiques et aromatiques

monofonctionnels et difonctionnels tels que des esters d'acide β -thiopropionique, d'acide thiolactique, d'acide thiobutyrique et d'acide mercapto-laurique. Des exemples représentatifs d'esters d'antimoine de mercapto-acides 5 comprennent le tris-(iso-octyl-thioglycolate) d'antimoine, le tris-(glycol-dimercapto-acétate) d'antimoine, le tris-(dodécyl-thioglycolate) d'antimoine, le bis-(iso-octyl-thioglycolate) de dodécyl-mercaptop-antimoine et le tris-(iso-octyl- β -mercaptopropionate) d'antimoine.

10 Des composés particulièrement appréciés sont les esters de mercapto-alcools qui répondent à la formule générale ci-dessus et qui sont définis d'une manière plus détaillée par la formule plus explicite $Sb-S-(CH_2)_x-OOCR$ dans laquelle x est un nombre entier, par exemple des thioglycols, 15 dont les groupes hydroxyle sont estérifiés par un acide monocarboxylique ou dicarboxylique aliphatique, aromatique ou alicyclique saturé ou insaturé. Des brevets illustrant des composés de formule II, à savoir la formule spécifique donnée ci-dessus, ou d'une autre formule similaire, et une 20 définition des composés répondant à ces formules, comprennent, entre autres, les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 680 726 et N° 3 530 158.

Les composés organiques sulfurés d'antimoine portant le groupe Sb-S qui répondent aux formules I et II 25 entrent dans le cadre d'une caractérisation plus large illustrée par la formule suivante :



30 dans laquelle R est choisi entre des groupes alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, cycloalkyle, cycloalcényle et aralkyle et leurs formes substituées, X est choisi entre l'ion sulfure (soufre) et l'ion mercaptide et n est un nombre entier ayant une valeur de 0 à 2. Naturellement, d'autres 35 groupes X sont des groupes SR et SRCOOR' définis par les formules I et II ci-dessus dans lesquelles R du groupe SR est choisi entre des radicaux alkyle, aryle, aralkyle et leurs formes substituées, R du groupe SRCOOR' est choisi entre des groupes alkylène, arylène, aralkylène et leurs formes

substituées, R' du groupe SRCOOR' est choisi entre des groupes alkyle, aryle, aralkyle et leurs formes substituées. On constate également, en référence au brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 530 158 précité, que lorsque X est divalent, par exemple l'ion sulfure, le composé peut être représenté par la formule RSbX illustrée ci-après par le sulfure de n-butyl-antimoine pour lequel n de R_n dans la formule III est égal à 1 et n de X_{3-n} est égal à 2. Il y a donc lieu de remarquer que les formules données dans le présent mémoire ne sont que des indices représentatifs de la classe des composés d'antimoine qui répondent aux enseignements de l'invention. Dans les composés de formule R_nSbX_{3-n} que l'on peut utiliser dans la mise en oeuvre de l'invention, R peut être un groupe alkyle, cycloalkyle, alcényle, cycloalcényle, alcynyle ou aryle, y compris les cas où ces groupes portent des substituants inertes. Lorsque R est un groupe alkyle, il peut s'agir d'un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, n-amyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, etc., de même que de groupes alkyle substitués comprenant les groupes phénylethyle, benzyle, etc. Des exemples représentatifs de groupes alcényle qui peuvent être utilisés peuvent comprendre les groupes vinyle, 2-propényle (c'est-à-dire allyle), 1-propényle, 1-butényle, 2-butényle, etc., de même que des groupes alcényle portant des substituants inertes illustrés par les groupes 4-phényle, butén-1-yile, etc. Des exemples représentatifs de groupes cycloalkyle peuvent comprendre les groupes cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, ainsi que des groupes cycloalkyle à substituants inertes comprenant les groupes 2-méthylcycloheptyle, 3-butylcyclohexyle, 3-méthylcyclohexyle, etc. Des exemples représentatifs de groupes alcynyle que l'on peut utiliser comprennent les groupes propyn-1-yile, propyn-2-yile, butyn-1-yile, phénylethyne, éthynyle, etc. Des exemples représentatifs de groupes aryle qui peuvent être utilisés peuvent comprendre les groupes phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, diméthylaminophényle, etc. Lorsque plus d'un groupe R ou X est présent dans la formule III, ces groupes peuvent être identiques ou différents. Des mercaptides représen-

tatifs comprennent le mercaptide de phényle, le mercaptide de lauryle, le mercaptide de butyle ou des dimercaptides comprenant des dimercaptans aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques des groupes R indiqués dans le présent 5 mémoire, etc. Des composés représentatifs dans lesquels n est égal à 1 ou 2 comprennent le dilaurylmercaptide de n-butyl-antimoine, le sulfure de n-butyl-antimoine, le laurylmercaptide de di-n-butyl-antimoine, le laurylmercaptide de diphenyl-antimoine, le n-amylmercaptide de ditolyl- 10 antimoine, le benzylmercaptide de dibenzyl-antimoine, le cyclohexylmercaptide de diallyl-antimoine, l'allylmercaptide de diphenyl-antimoine, le n-hexylmercaptide de dicyclohexyl-antimoine, le phénylmercaptide de ditolyl-antimoine, le 2-éthylhexylmercaptide de diisopropyl-antimoine, le n-butyl- 15 mercaptide de di-p-chlorophényl-antimoine, l'éthylmercapto-acétate de diphenyl-antimoine. Des brevets illustrant ces composés d'antimoine comprennent les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 530 158 et N° 3 399 220. Lorsque le groupe R est un groupe aryloxy, alkyloxy, alkaryloxy, acyloxy, etc., 20 des exemples représentatifs de composés desquels ce groupe est dérivé peuvent comprendre le 2-éthylhexanol, le phénol, le nonylphénol, le xylénol, l'acide 2-éthylhexoïque, l'acide oléique, l'acide laurique, l'acide benzoïque, etc. Naturellement, il y a lieu de remarquer que des mercaptides 25 d'antimoine, des mercapto-acides dérivés d'antimoine, des esters de mercapto-acides dérivés d'antimoine, etc., ne constituent pas d'eux-mêmes un objet de la présente invention et que les brevets mentionnés enseignent clairement par leur description ces composés et leurs procédés de production en permettant ainsi à l'homme de l'art de les utiliser pour la 30 mise en oeuvre de l'invention.

Les sels de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques comprenant des acides monocarboxyliques de même que des acides dicarboxyliques, qui sont utilisés dans 35 la présente invention, sont caractérisés par la formule :

Formule IV $(RCXX)_n M$

dans laquelle le groupe RCXX est le groupe carboxylate et/ou

thiocarboxylate d'un acide aliphatique ou aromatique mono-fonctionnel ou polyfonctionnel renfermant par exemple environ 2 à 54 atomes de carbone ; R est un radical hydrocarboné ou hydrocarboné substitué ; X est de l'oxygène et/ou du soufre ; n est égal à 2 et M est un métal alcalino-terreux, par exemple magnésium, calcium, strontium et baryum. Ces sels de métaux alcalino-terreux ou "carboxylates" comme il convient parfois de les appeler, ont été largement étudiés dans l'art antérieur et sont habituellement préparés par une réaction de fusion ou une réaction de double décomposition. Dans la réaction directe de fusion, on fait réagir un équivalent de l'acide organique avec un équivalent d'un oxyde ou hydroxyde de métal alcalino-terreux à des températures élevées. Dans la réaction de double décomposition ou réaction de précipitation, le sel de métal alcalin ou de sodium de l'acide organique carboxylique est amené à réagir avec une quantité équivalente de chlorure ou sulfate de métal alcalino-terreux dans un milieu aqueux. On trouve dans la littérature des procédés de préparation et d'autres exemples de ces sels d'acides organiques ; voir, par exemple S. B. Elliott, "The Alkaline Earth and Heavy Metal Soaps", Reinhold Publishing Co., New York, 1946, McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, page 393, volume 12, 1960 ; "Fatty Acids and Their Derivatives", A. W. Ralson, pages 887-903, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1948 ; "Fatty Acids and Their Industrial Applications", E. Scott Pattison, pages 209-220, Marcel Dekker, Inc., New York 1968 ; "The Stabilization of Polyvinyl Chloride", Fernand Chevassus, pages 108-117, 137, St. Martin's Press, Inc., New York, 1968 et Mod. Chem., Avril-Mai pages 1, 4, 6, 12 et 13 (1967).

Les sels de métaux d'acides organiques les plus utiles conformément aux principes de l'invention sont ceux qui sont doués de caractéristiques lubrifiantes, tels que les sels métalliques d'acides gras, plus particulièrement d'acides monocarboxyliques en C₈ à C₃₂ tels que les acides laurique et stéarique ; des acides gras synthétiques saponifiés d'environ 24 à 54 atomes de carbone tels que les acides dimères et trimères en C₃₆ ou C₅₄ ; et des cires

consistant en esters partiellement saponifiés, telles que la cire "Hoechst OP" qui est un ester de cire montane partiellement saponifié avec de la chaux, par exemple d'acides carboxyliques en C₂₈ à C₃₂ qui sont partiellement 5 estérifiés avec un alcool dihydroxylique, puis saponifiés avec de la chaux pour produire des cires consistant en esters partiellement saponifiés. Une plage d'environ 2 à 54 atomes de carbone est donc établie pour l'acide par la description ci-dessus.

10 Les références bibliographiques précitées démontrent que des sels de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques ou thiocarboxyliques et leurs procédés de préparation ont été très étudiés dans l'art antérieur. Naturellement, ces composés en eux-mêmes ainsi que leurs 15 procédés de préparation n'entrent pas dans le cadre de l'invention, et l'utilisation de ces composés comme agents lubrifiants dans des formulations à base d'halogénures de vinyle est déjà établie. Des exemples représentatifs de carboxylates métalliques qui peuvent être utilisés dans la 20 présente invention comprennent le stéarate de calcium, l'octoate de calcium, le laurate de calcium, le laurate de baryum, le stéarate de baryum, le stéarate de magnésium, l'octoate de baryum et le stéarate de strontium. Naturellement, on peut utiliser des associations de divers métaux 25 cationiques avec les groupes carboxylate organiques, par exemple carboxylates de baryum/magnésium, carboxylates de baryum/calcium, et il en est de même de tous les ions carboxylate mentionnés. De même, on peut utiliser des carboxylates aromatiques. Ces acides organiques peuvent 30 porter des substituants non hydrocarbonés tels qu'hydroxyle, mercapto, thioglycol, alkoxy, etc.

Carbonate de métal alcalin

Le carbonate de métal alcalin peut être le 35 carbonate de sodium, le carbonate de potassium ou le carbonate de lithium. Le carbonate de sodium et le carbonate de potassium se sont tous deux montrés aptes, conformément à l'invention, à donner des résultats synergiques en association avec les carboxylates d'antimoine et de métaux

alcalino-terreux. Ces résultats synergiques ainsi que d'autres avantages sont démontrés empiriquement dans plusieurs exemples pratiques de l'invention, et une meilleure compréhension ressortira de la lecture de ces exemples.

- 5 Des surfactants, comme mentionné ci-dessus, qui se sont montrés aptes à améliorer l'aptitude au traitement et la compatibilité de composants sont choisis dans la classe des agents anioniques ou de leurs mélanges. Ces surfactants sont solubles ou dispersibles dans la masse fonduة de résine.
- 10 Un surfactant anionique renferme une portion comprenant un ion chargé négativement et la molécule de surfactant comprend une portion cationique dispersible dans l'huile, comme cela est bien connu. Le surfactant du type anionique peut être (1) du groupe d'acides gras saponifiés ou de savons ou (2) du
- 15 groupe d'une huile de pétrole saponifiée, par exemple des sels de sodium de sulfonates ou de sulfates organiques ou (3) du type d'esters saponifiés, d'alcools ou de glycols, ces derniers constituant des surfactants anioniques synthétiques bien connus. Des exemples de ces surfactants anioniques
- 20 comprennent les sulfonates d'alkaryle ou leurs sels d'amines tels que des sulfonates de dodécylbénzène ou le sel de diéthanolamine de l'acide dodécylbénzènesulfonique. La plupart de ces sulfonates comprennent de nombreuses espèces chimiques. La classe à laquelle la plupart d'entre eux
- 25 appartiennent porte le nom de "sulfonate d'alkylaryle". Cela signifie simplement qu'un hydrocarbure paraffinique est lié à un noyau aromatique ou benzénique et que la portion aromatique a été sulfonée. Des exemples d'acides gras saponifiés (C_6-C_{24}) comprennent les sels de sodium ou de
- 30 potassium des acides myristique, palmitique, stéarique, oléique ou linoléique ou leurs mélanges. On a constaté que les sels de métaux alcalins de sulfates d'acides gras constituent des surfactants très convenables, comme c'est le cas du laurylsulfate de sodium.
- 35 Les principes de l'invention et les paramètres opératoires ressortent des exemples détaillés suivants qui ont pour but d'illustrer les types de matières spécifiques et les quantités en lesquelles on les utilise dans des

formulations représentatives de résines du type d'halogénures de vinyle et les synergismes que présente l'association essentielle de composants dans la composition stabilisante conforme à l'invention. Ces exemples sont donnés
5 à titre non limitatif.

Dans les exemples qui suivent, on utilise une formule normale de résine qui comprend 100 PCR d'un homopolymère de chlorure de vinyle qui est caractérisé comme étant une poudre blanche ("Conoco 5385"). La formule normale
10 de résine renferme également 25 parties de carbonate de calcium sous forme de poudre ("Atomite"). Elle renferme aussi 1,2 partie de pétrolatum qui est un lubrifiant. Finalement,
la formule normale renferme 0,4 partie de laurylsulfate de sodium. On ajoute à cette formule normale des carbonates de
15 métaux alcalins, des carboxylates de métaux alcalino-terreux et des composés organiques sulfurés d'antimoine seuls et en association avec les autres composants des compositions stabilisantes, les quantités étant exprimées en parties en poids. Ces mélanges de résines sont ensuite traités sur un
20 appareil "Plasti-Corder" Brabender. Le "Plasti-Corder" est décrit dans "Predicting the Processability of Plastics", Walter T. Balke, C. W. Brabender Instruments, Inc., bibliographie N° 222 présentée à l'assemblée de la Materials Division of the American Ordnance Association, Plastics
25 Section, Dayton, Ohio, les 23-24 Septembre 1964. Les conditions particulières de traitement sont les suivantes : tête de cylindre du type 6 ; température de 195°C pour le bol mélangeur ; vitesse des aubes de 80 tr/min et chargement de 60 g de formule de résine dans le bol
30 mélangeur.

La figure unique du dessin annexé représente la courbe de stabilité dynamique obtenue dans le traitement d'une résine du type halogénure de vinyle. Cette courbe correspond à un enregistrement typique de la viscosité à l'état fondu de la formule de résine rigide de chlorure de polyvinyle directement à l'aide de l'appareil "Plasti-Corder", pendant un laps de temps au cours duquel cette formule est traitée dans des conditions constantes. Confor-

mément au dessin, un stade de compactage apparaît avant le point de fusion de la formule de résine et ce stade est représentatif de ce que l'on observe dans des procédés industriels d'extrusion. Il y a ensuite un régime constant de viscosité qui s'établit à mesure que le temps s'écoule entre le temps de fusion (T_f) et la fusion jusqu'au temps de rupture (T_{fb}). La longueur de ce régime constant est une indication du temps de stabilité au traitement. Après la rupture, qui représente le point de dégradation, on observe un couple croissant qui est indiqué sur le dessin.

En utilisant l'appareil Brabender et les conditions indiquées ci-dessus, on a exécuté une série d'exemples de traitement et tracé des courbes dans le cas de systèmes simples (exemples 1-8), de systèmes binaires (exemples 9-21) et de systèmes ternaires (exemples 22-27). On note les résultats obtenus pour chacun de ces exemples lors du traitement sur l'appareil Brabender par exposition aux conditions de cisaillement et de température. Pour chacun des systèmes uniques, binaires ou tertiaires, on enregistre un "temps de stabilité", c'est-à-dire le temps écoulé entre la fusion et le temps de rupture, tel que compensé par le blanc. Le "blanc" signifie le temps de stabilité (T_{fb}) de la formule normale non stabilisée, comme définie ci-dessus. Tous ces résultats sont reproduits sur le tableau I qui suit.

TABLEAU I

Additifs (PCR)	T_{fb} -blanc (minutes)
5 Néant	0,0
<u>Composants simples</u>	
1) 0,6 Na ₂ CO ₃	0,5
2) 0,6 K ₂ CO ₃	0,0
10 3) 2,2 CaSt ₂	17,3
4) 2,2 CaLau ₂	7,3
5) 2,2 MgSt ₂	6,5
6) 0,6 Sb(IOTG) ₃	1,0
7) 0,6 Sb(IOMP) ₃	0,8
15 8) 0,6 Sb(LM) ₃	1,5
<u>Systèmes binaires</u>	
9) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 CaSt ₂	23,6
10) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 CaLau ₂	11,0
20 11) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 MgSt ₂	13,1
12) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 0,6 Sb(IOTG) ₃	0,5
13) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 0,6 Sb(IOMP) ₃	1,5
14) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 0,6 Sb(LM) ₃	2,1
15) 0,6 K ₂ CO ₃ + 2,2 CaSt ₂	7,6
25 16) 0,6 K ₂ CO ₃ + 0,6 Sb(IOTG) ₃	-0,1
17) 0,6 Sb(IOTG) ₃ + 2,2 CaSt ₂	22,4
18) 0,6 Sb(IOTG) ₃ + 2,2 CaLau ₂	7,8
19) 0,6 Sb(IOTG) ₃ + 2,2 MgSt ₂	7,6
20) 0,6 Sb(IOMP) ₃ + 2,2 CaSt ₂	22,1
30 21) 0,6 Sb(LM) ₃ + 2,2 CaSt ₂	24,5
<u>Systèmes ternaires</u>	
22) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 CaSt ₂ + 0,6 Sb(IOTG) ₃	41,7
23) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 CaLau ₂ + 0,6 Sb(IOTG) ₃	15,1
35 24) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 MgSt ₂ + 0,6 Sb(IOTG) ₃	25,6
25) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 CaSt ₂ + 0,6 Sb(IOMP) ₃	61,1
26) 0,6 Na ₂ CO ₃ + 2,2 CaSt ₂ + 0,6 Sb(LM) ₃	69,0
27) 0,6 K ₂ CO ₃ + 2,2 CaSt ₂ + 0,6 Sb(IOTG) ₃	23,3

CLE RELATIVE AUX ABREVIATIONS DU TABLEAU

	<u>Substance chimique</u>	<u>Abréviation</u>
	Na_2CO_3	Néant
	K_2CO_3	Néant
5	Stéarate de calcium	CaSt_2
	Laurate de calcium	CaLau_2
	Stéarate de magnésium	MgSt_2
	bis(isooctylthioglycolate) d'antimoine	Sb(IOTG)_3
	bis(isooctylmercaptopropionate d'antimoine	Sb(IOMP)_3
10	bis(laurylmercaptide) d'antimoine	Sb(LM)_3

Le tableau I démontre clairement l'activité synergique des trois composants essentiels de l'invention, à savoir le composé organique sulfuré d'antimoine en association avec le carbonate de métal alcalin et le carboxylate de métal alcalino-terreux. Par exemple, il est démontré que dans le cas d'un carbonate de métal alcalin utilisé seul, par exemple le carbonate de potassium et le carbonate de sodium, la formule normale de résine acquiert une faible stabilité. En ce qui concerne l'utilisation des carboxylates de métaux alcalino-terreux tels que le stéarate de calcium ou le stéarate de magnésium ou le laurate de calcium, un plus haut degré de stabilité est conféré à la formule normale de résine entre environ 7 et environ 17 minutes, par exemple. De même, lorsque le dérivé d'antimoine est utilisé seul, qu'il s'agisse du bis(isooctylthioglycolate) d'antimoine, du bis(isooctylmercaptopropionate) d'antimoine ou du bis(laurylmercaptide) d'antimoine, la stabilité conférée est faible, à savoir environ 1 minute lorsque le dérivé est utilisé seul. Lorsque les résultats des composants individuels sont comparés à ceux des systèmes binaires, on peut observer qu'une amélioration par rapport au carboxylate de métal alcalino-terreux apparaît lorsque le carbonate de métal alcalin lui est associé. On peut ainsi comparer les exemples 9-11 et 15 avec les exemples 1-5. Le temps de stabilité, comme on peut le voir, est amélioré par rapport aux composants individuels seuls.

Si l'on compare les systèmes binaires du carbonate de métal alcalin plus les composés d'antimoine avec les systèmes individuels de chacun des composants seuls, on peut observer qu'il n'y a essentiellement pas d'amélioration réelle pour le système binaire par rapport aux composants individuels seuls. Toutefois, lorsque les systèmes binaires du composé d'antimoine et des carboxylates de métaux alcalino-terreux sont comparés aux composants individuels seuls, on observe là encore une légère amélioration du système binaire par rapport à l'effet additif des composants individuels.

Toutefois, si l'on compare les résultats du tableau I pour les systèmes individuels et pour les systèmes binaires avec les systèmes ternaires de l'invention, on constate que le temps de stabilité qui est reproduit, comme cela apparaît clairement, dépasse de loin la somme algébrique des composants individuels. Ces indications sont récapitulées sur le tableau II.

TABLEAU II
Récapitulation

**Stabilité de systèmes ternaires par rapport
à des systèmes binaires et aux composants individuels**

5	Systèmes ternaires	Composants (abréviations)	T _{fb} -blanc (minutes)
10	<u>Exemple 22</u>	(Na/Ca/Sb)	41,7
	Na ₂ CO ₃	(Na) + (Ca) + (Sb)	18,8
	CaSt ₂	(Sb) + (Na/Ca)	24,6
	Sb(IOTG) ₃	(Na) + (Ca/Sb)	22,9
		(Ca) + (Na/Sb)	17,8
15	<u>Exemple 23</u>	(Na/Ca/Sb)	15,1
	Na ₂ CO ₃	(Na) + (Ca) + (Sb)	9,8
	CaLa ₂	(Sb) + (Na/Ca)	12,0
	Sb(IOTG) ₃	(Na) + (Ca/Sb)	8,3
		(Ca) + (Na/Sb)	7,8
20	<u>Exemple 24</u>	(Na/Mg/Sb)	25,6
	Na ₂ CO ₃	(Na) + (Mg) + (Sb)	8,0
	MgSt ₂	(Sb) + (Na/Mg)	14,1
	Sb(IOTG) ₃	(Na) + (Mg/Sb)	8,1
		(Mg) + (Na/Sb)	7,0
25	<u>Exemple 25</u>	(Na/Ca/Sb)	61,1
	Na ₂ CO ₃	(Na) + (Ca) + (Sb)	18,6
	CaSt ₂	(Na/Ca) + (Sb)	24,4
	Sb(IOMP) ₃	(Na) + (Ca/Sb)	22,6
		(Na/Sb) + (Ca)	18,8
30	<u>Exemple 26</u>	(Na/Ca/Sb)	69,0
	Na ₂ CO ₃	(Na) + (Ca) + (Sb)	19,3
	CaSt ₂	(Sb) + (Na/Ca)	25,1
	Sb(LM) ₃	(Na) + (Ca/Sb)	25,0
		(Ca) + (Na/Sb)	19,4
35	<u>Exemple 27</u>	(K/Ca/Sb)	23,3
	K ₂ CO ₃	(K) + (Ca) + (Sb)	18,3
	CaSt ₂	(Sb) + (K/Ca)	8,6
	Sb(IOTG) ₃	(K) + (Ca/Sb)	-0,1
		(Ca) + (K/Sb)	17,8

Pour une bonne compréhension du synergisme impliqué dans des systèmes ternaires utilisés conformément à l'invention en référence à la récapitulation de résultats donnée sur le tableau II, on renvoie notamment à l'exemple 22. Cet exemple utilise un système ternaire formé de Na_2CO_3 , CaSt_2 et Sb(IOTG)_3 , pour obtenir une stabilité totale de 41,7 minutes. A titre comparatif, si l'on se réfère aux stabilités des composants individuels du tableau I, on doit s'attendre à la somme algébrique de 18,1 minutes parce qu'il s'agit là de la somme des périodes obtenues pour chacun de ces composants individuels, comme représenté par les exemples 1, 3 et 6. Toutefois, en contraste total, on obtient une stabilité de 41,7 minutes pour le système ternaire de l'invention. Par conséquent, cela représente un cas classique de synergisme selon lequel le résultat obtenu pour le système ternaire dépasse de loin la somme algébrique à laquelle on devrait s'attendre comme effet combiné des composants individuels, c'est-à-dire $(\text{Na}) + (\text{Ca}) + (\text{Sb})$ selon l'abréviation donnée sur le tableau II. On a également effectué des comparaisons de composants individuels du tableau I avec les systèmes ternaires des exemples 23-27 dans la récapitulation des résultats du tableau II. Comme cela se conçoit, lorsque la somme algébrique de l'activité individuelle est comparée à la stabilité obtenue avec les systèmes ternaires de l'invention, on voit également apparaître un synergisme.

Lorsque la stabilité de 41,7 minutes du système ternaire est comparée même aux stabilités des composants binaires du système, à savoir les exemples 9, 12 et 17, on constate qu'une stabilité d'environ 22-24 minutes est obtenue pour les associations, comparativement à la stabilité de 41,7 minutes que l'on obtient pour l'exemple 22. Il s'agit en effet d'un résultat synergique. En ce qui concerne l'exemple 23, le système ternaire formé de Na_2CO_3 , CaLaU_2 et Sb(IOTG)_3 donne une stabilité de 15,1 minutes qui dépasse de loin la somme des activités des composants individuels seuls. Même les systèmes binaires sont dépassés, comme l'indiquent les exemples 1, 4, 7, 10, 12 et 18. Les mêmes comparaisons détaillées peuvent être faites en ce qui concerne les

systèmes ternaires synergiques des exemples 24-27 dans lesquels ou bien Na_2CO_3 ou bien K_2CO_3 est associé avec du stéarate de magnésium ou de calcium en présence d'un composé d'antimoine, à savoir le bis-isooctylthioglycolate d'antimoine, le bis-isooctylmercaptopropionate d'antimoine et le bis-laurylmercaptide d'antimoine. En fait, dans chaque cas la stabilité du traitement dans des conditions de chaleur et de cisaillement, pour la composition stabilisante conforme à l'invention, dépasse de loin la somme algébrique attendue des activités de chacun des composants individuels utilisé seul.

Les résultats reproduits ci-dessus pour la formule normale de résine ont été reproduits dans les mêmes conditions en utilisant la résine seule sans aucun additif et en ajoutant à la résine le carbonate de sodium, le stéarate de calcium ou l'isooctylthioglycolate d'antimoine. En outre, des systèmes binaires d'antimoine avec du carbonate de sodium et du stéarate de calcium ont été utilisés en même temps que d'autres systèmes binaires formés de carbonate de sodium et de stéarate de calcium. Lorsque les systèmes ternaires formés de carbonate de sodium, de stéarate de calcium et d'isooctylthioglycolate d'antimoine ont été utilisés même avec la résine seule, on a obtenu des stabilités dépassant de loin les résultats attendus basés sur l'activité des composants individuels seuls. Par conséquent, ces résultats confirment ceux qui sont reproduits sur le tableau I. Les exemples ci-dessus ne font donc qu'illustrer les associations synergiques d'ingrédients dans les systèmes stabilisants conformément aux principes de l'invention. Il y a lieu de remarquer également que les compositions stabilisantes de l'invention et les résines à base d'halogénures de vinyle peuvent renfermer d'autres ingrédients qui ne modifient pas notablement les caractéristiques nouvelles et avantageuses de l'invention.

Dans chacun des exemples ci-dessus, la résine d'halogénure vinylique qui a été utilisée est un homopolymère de chlorure de vinyle, c'est-à-dire un chlorure de polyvinyle. Toutefois, il y a lieu de remarquer que

l'invention n'est pas limitée à une résine d'halogénure de vinyle particulière telle que le chlorure de polyvinyle. D'autres résines contenant un halogène qui sont utilisées et qui illustrent les principes de l'invention comprennent le 5 polyéthylène chloré, le chlorure de polyvinyle chloré et les résines du type d'halogénures de vinyle. L'expression "résine d'halogénure de vinyle", au sens du présent mémoire et comme cela est connu dans l'art antérieur, est l'expression usuelle utilisée pour définir des résines ou des polymères 10 normalement obtenus par polymérisation ou copolymérisation de monomères vinyliques comprenant le chlorure de vinyle avec ou sans autres comonomères tels que l'éthylène, le propylène, l'acétate de vinyle, des éthers de vinyle, le chlorure de vinylidène, un méthacrylate, le styrène, etc. Un cas simple 15 est la transformation du chlorure de vinyle $H_2C=CHCl$ en chlorure de polyvinyle $(CH_2-CHCl-)_n$ où l'halogène est lié aux atomes de carbone de la chaîne carbonée du polymère. D'autres exemples de ces résines d'halogénures de vinyle comprendraient des polymères de chlorure de vinylidène, des 20 copolymères chlorure de vinyle-ester de vinyle, des copolymères chlorure de vinyle-éther de vinyle, des copolymères chlorure de vinyle-propylène, etc. Naturellement, l'halogénure de vinyle couramment utilisé dans l'industrie 25 est le chlorure, bien qu'on puisse en utiliser d'autres tels que le bromure et le fluorure. Des exemples de ces derniers polymères comprennent le bromure de polyvinyle, le fluorure de polyvinyle et leurs copolymères.

Il y a lieu de remarquer que les ingrédients 30 essentiels, à savoir le composé organique sulfuré d'antimoine, le carboxylate métallique et le carbonate de métal alcalin, peuvent être ajoutés séparément. On doit remarquer en outre que d'autres composants tels que des lubrifiants, des auxiliaires de traitement, des 35 plastifiants, des charges, des pigments, d'autres agents stabilisants, d'autres résines non halogénées, etc., peuvent être incorporés aux compositions de résine et que les avantages de l'invention peuvent encore être obtenus.

2488267

21

D'autres modifications peuvent d'ailleurs être apportées aux formes de réalisation décrites en détail sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition de stabilisation d'une résine, caractérisée en ce qu'elle est essentiellement formée

5 portant un groupe Sb-S et de mélanges de tels composés,

d'un carboxylate métallique choisi entre un sel de métal alcalino-terreux d'un acide carboxylique ou d'un acide thiocarboxylique, et leurs mélanges, et

10 d'un carbonate de métal alcalin, le composé d'antimoine, les carboxylates métalliques et le carbonate étant présents en quantités relatives aptes à exercer sur ladite résine un effet stabilisant synergique.

2. Composition de résine d'halogénure vinylique, caractérisée en ce qu'elle comprend une résine d'halogénure 15 vinylique et, comme stabilisant de traitement, une quantité efficace d'une composition comprenant essentiellement

un composé organique sulfuré d'antimoine portant un groupe Sb-S et des mélanges de tels composés,

20 un carboxylate métallique choisi entre un sel de métal alcalino-terreux d'un acide carboxylique ou d'un acide thiocarboxylique et des mélanges de ces sels, et

25 un carbonate de métal alcalin, le composé d'antimoine, le carboxylate métallique et le carbonate étant présents en des quantités relatives aptes à produire sur ladite résine un effet stabilisant synergique.

3. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le composé d'antimoine est choisi entre un mercaptide d'antimoine, un dérivé d'antimoine de mercapto-acide, un ester de dérivé d'antimoine de mercapto-acide, un dérivé d'antimoine de mercapto-alcool et un ester de dérivé d'antimoine de mercapto-alcool, et leurs mélanges.

35 4. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le carboxylate métallique est un sel d'un acide carboxylique, de préférence un acide gras contenant 2 à 54 atomes de carbone, notamment un acide mono-carboxylique aliphatique renfermant environ 8 à 32 atomes de carbone.

5. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le carbonate de métal alcalin est choisi entre le carbonate de sodium et le carbonate de potassium.

5 6. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un surfactant anionique.

10 7. Composition suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle contient un lubrifiant hydrocarboné.

8. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que la résine d'halogénure de vinyle est une résine contenant du chlorure de vinyle.

15 9. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que la quantité efficace est de l'ordre d'environ 0,1 à environ 10 parties en poids pour 100 parties de résine.

20 10. Composition suivant la revendication 2, caractérisée en ce que la quantité relative de composé d'antimoine est d'environ 0,1 à environ 3 parties en poids pour 100 parties de résine et la quantité relative de carboxylate est d'environ 0,1 à environ 3 parties en poids pour 100 parties de résine et la quantité de carbonate est d'environ 0,1 à environ 2,0 parties en poids pour 100 parties de résine.

25 11. Composition destinée à la stabilisation d'une résine, de préférence un chlorure de polyvinyle, caractérisée en ce qu'elle comprend essentiellement un composé organique sulfuré d'antimoine de formule :



30 dans laquelle R est choisi entre des groupes alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, cycloalkyle, cycloalcényle, aryl-alkyle mixtes et leurs formes substituées, X est choisi entre le soufre, un groupe SR et un groupe SRCOOR', R du groupe SR est un radical alkyle, aryle, aryl-alkyle mixte et leurs formes substituées, R du groupe SRCOOR' est un groupe

alkylène, arylène, aralkylène et leurs formes substituées, R' du groupe SRCOOR' est un groupe alkyle, aryle, aryl-alkyle mixte et leurs formes substituées et n est un nombre entier ayant une valeur de 0 à 2,

5 un carboxylate de métal alcalino-terreux d'un acide gras, et

10 un carbonate de métal alcalin, le composé d'antimoine, le carboxylate métallique et le carbonate étant présents en quantités relatives aptes à exercer sur ladite résine un effet stabilisant synergique.

12. Stabilisant de traitement pour résine d'halogénure vinylique rigide, contre la dégradation par la chaleur et le cisaillement, caractérisé en ce qu'il est essentiellement formé

15 d'un composé organique sulfuré d'antimoine choisi entre le tris-(isoctylthioglycolate) d'antimoine, le tris-(laurylmercaptide) d'antimoine, le tris-(isoctylmercaptopropionate) d'antimoine, le bis-(isoctylthioglycolate) de dodécylmercapto-antimoine, le tris-(glycoldimercapto-acétate) d'antimoine, le tris-(dodécylthioglycolate) d'antimoine et leurs mélanges,

de stéarate de calcium, et

25 de carbonate de sodium, le composé d'antimoine, le carboxylate métallique et le carbonate étant présents en quantités relatives capables d'exercer ensemble sur ladite résine un effet synergique stabilisant.

13. Stabilisant suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'il contient un surfactant anionique, de préférence le laurylsulfate de sodium.

30 14. Stabilisant suivant la revendication 12, caractérisé en ce qu'il contient du carbonate de calcium.

35 15. Une composition d'halogénure vinylique rigide comprenant le stabilisant suivant la revendication 12 en une quantité efficace et du chlorure de polyvinyle, la quantité relative dudit composé d'antimoine étant égale à environ 0,1-3 parties en poids pour 100 parties de résine et la quantité relative de carboxylate étant d'environ 0,1 à environ 3 parties en poids pour 100 parties de résine, le

carbonate étant présent en quantité d'environ 0,1 à environ 2,0 parties en poids pour 100 parties de résine.

16. Composition suivant la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle contient du carbonate de calcium 5 en une quantité d'environ 3 à environ 50 parties en poids pour 100 parties de résine.

17. Un article produit à partir de la composition suivant l'une quelconque des revendications 2, 15 et 16.

18. Un tuyau produit à partir de la composition 10 suivant la revendication 15 ou 16.

2488267

1/1

