

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 23677**

(54) Compositions à base de polymères du chlorure de vinyle stabilisées à la chaleur.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 27/06; C 08 K 5/09, 5/34, 5/52.

(22) Date de dépôt..... 5 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 7-5-1982.

(71) Déposant : SOLVAY & CIE, société anonyme, résidant en Belgique.

(72) Invention de : Jean Guyaux.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Solvay et Cie (SA), direction nationale pour la France,
12, cours Albert I^{er}, 75383 Paris Cedex 08.

- 1 -

Compositions à base de polymères du chlorure de vinyle
stabilisées à la chaleur

Cas S.80/11SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention concerne des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle stabilisées à la chaleur, et plus particulièrement, de telles compositions comprenant un stabilisant thermique primaire usuel et un diphosphite cyclique tertiaire dérivé de pentaérythritol.

La stabilité thermique d'une composition polymérique s'évalue généralement à court terme et à long terme. La stabilité thermique à court terme, ou stabilité thermique initiale, est l'aptitude de la composition à résister à la dégradation provoquée par l'élévation de température à laquelle il faut soumettre la composition pour la mettre en oeuvre et obtenir des objets façonnés. La stabilité thermique à long terme est l'aptitude de la composition à résister à la dégradation dans les conditions d'utilisation des objets façonnés à partir de la composition.

Une mauvaise stabilité thermique initiale se marque par une altération de la coloration des objets façonnés qui est d'autant plus importante que la stabilité est faible et que les compositions ont été maintenues à température élevée plus longtemps.

Pour de nombreuses applications des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle, telles que la fabrication de corps creux et de feuilles calandrées destinés à l'emballage, il

est impérieux de disposer de compositions qui présentent, non seulement une excellente stabilité thermique à long terme, mais également une bonne stabilité thermique initiale.

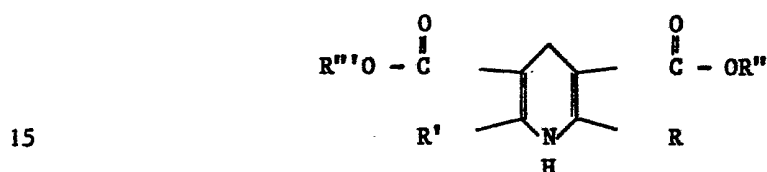
Dans le brevet britannique 1 526 603, déposé le 10 février 1977
5 au nom de Borg Warner Corporation, on décrit l'utilisation de diphosphites de bis(alkylphényl)pentaérythritol pour accroître l'effet stabilisant de stabilisants thermiques primaires usuels mis en oeuvre dans des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle. Dans le brevet canadien 809 230, déposé le 20 juillet 1962
10 au nom de Hooker Chemical Corporation, on divulguait d'ailleurs déjà des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle dans lesquelles sont associés des stabilisants thermiques primaires usuels avec des diphosphites de bis(alkyl)pentaérythritol.

De fait, les diphosphites cycliques tertiaires précités
15 constituent de bons stabilisants thermiques secondaires des polymères du chlorure de vinyle dans la mesure où ils améliorent la stabilité thermique initiale des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle contenant des stabilisants thermiques primaires usuels, et donc la coloration des objets façonnés, sans
20 affecter défavorablement et même en améliorant la stabilité thermique à long terme.

De plus, les diphosphites cycliques tertiaires dérivés de pentaérythritol présentent une résistance à la dégradation thermique et à l'hydrolyse élevée. Dès lors, ils devraient très bien
25 convenir pour être mis en oeuvre comme stabilisant thermique secondaire dans des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle destinées à la fabrication d'objets servant à l'emballage. Malheureusement, pareilles compositions présentent un inconvénient sérieux. En effet, leur stabilité thermique initiale n'est bonne
30 que seulement si elles sont portées à température élevée pendant une durée limitée, de quelques minutes au plus. Il en résulte que les possibilités de recyclage de ces compositions, qui impliquent nécessairement des durées totales de mise en oeuvre relativement longues, sont limitées et que ces compositions ne peuvent pas
35 être mises en oeuvre dans des conditions impliquant leur maintien prolongé à température élevée.

La présente invention a pour but de procurer des compositions à base de polymères du chlorure de vinyle stabilisées à la chaleur qui présentent une bonne stabilité thermique initiale même lorsqu'elles sont portées à une température élevée pendant une durée relativement importante et qui possèdent les qualités des compositions connues. Selon l'invention, ces compositions comprennent, en plus d'un stabilisant thermique primaire usuel et d'un diphosphate cyclique tertiaire dérivé du pentaérythritol, une 2,6-dialkyl, 3,5-dicarboxy, 1,4-dihydropyridine.

10 Les 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridines
utilisées dans les compositions selon l'invention répondent à la
formule générale



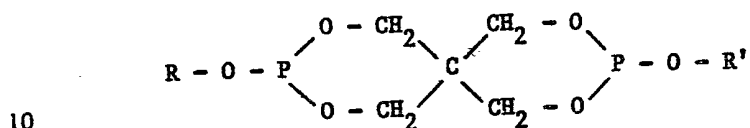
dans laquelle R, R', R'', R''' représentent des groupements alkyles, identiques ou différents, contenant de 1 à 18 atomes de carbone.

On donne la préférence aux produits dont les substituants R
20 et R' représentent un radical méthyle et les substituants R'' et
R''' un radical alkyle linéaire en C₈ à C₁₈. Un dérivé de dihydro-
pyridine tout particulièrement préféré est la 2,6-diméthyl,
3,5-dicarbododécyloxy, 1,4-dihydropyridine.

La quantité de dérivé de dihydropyridine présente dans les compositions selon l'invention n'est pas critique. L'utilisation de quantités aussi faibles que 0,01 partie de dérivé de 1,4-dihydropyridine pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle conduit généralement déjà à une amélioration appréciable. L'utilisation de quantités plus élevées de dérivé de dihydropyridine accentue les effets observés. Habituellement, il est sans intérêt de dépasser une teneur de 1 partie de dérivé de dihydropyridine pour 100 parties de polymère du chlorure de vinyle. A l'intérieur de cette zone de concentrations (0,01 à 1 partie), la concentration optimale peut être avantageusement déterminée par voie expérimentale.

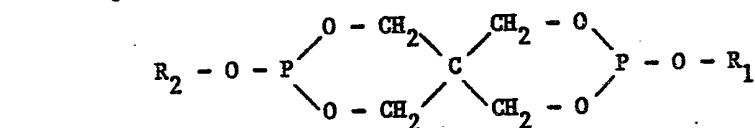
dans chaque cas particulier. Cette concentration dépend, entre autres, du polymère du chlorure de vinyle utilisé, du type de formulation et du domaine d'application envisagé. En général, on utilise de 0,01 à 0,2 partie, et, de préférence, de 0,02 à 0,1 partie de dérivé de dihydropyridine.

Par diphosphite cyclique tertiaire dérivé de pentaérythritol, on entend désigner les produits répondant à la formule générale



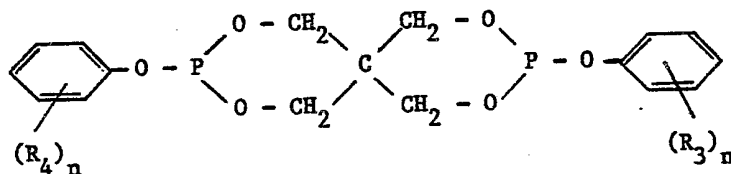
dans laquelle R et R' représentent des substituants hydrocarbonés. A titre d'exemple de pareils substituants, on peut mentionner les groupements alkyles et les groupements alkylphényles.

Des diphosphites de bis(alkyl)pentaérythritol utilisés avantageusement dans les compositions conformes à l'invention répondent à la formule générale



dans laquelle R₁ et R₂ représentent un groupement alkyle comprenant de 6 à 20 atomes de carbone. On donne la préférence aux produits dont les groupements alkyles R₁ et R₂ comprennent de 8 à 18 atomes de carbone. A titre d'exemples de pareils diphosphites, on peut citer les produits dont les substituants R₁ et R₂ représentent un groupement éthylhexyle, isodécyle, lauryle ou stéaryle. Un diphosphite de ce type préféré est le diphosphite de bis(stéaryl)-pentaérythritol.

Les diphosphites de bis(alkylphényl)pentaérythritol utilisés avantageusement dans les compositions conformes à l'invention répondent à la formule générale



dans laquelle R_3 et R_4 représentent un groupement alkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone et n représente un nombre entier allant de 1 à 3.

Ont la préférence les produits dont les groupements alkyles R_3 et R_4 sont tertiaires et pour lesquels n est égal à 2, c'est-à-dire les diphosphites de bis(dialkylphényl)pentaérythritol à substituants alkyles tertiaires. A titre d'exemples de pareils produits, on peut citer les diphosphites de bis(2,4-di-tert-amylphényl)-, de bis(2,4-di-tert-butylphényl)- et de bis(2,6-di-tert-butylphényl)pentaérythritol. Un produit préféré est le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butylphényl)pentaérythritol.

Les diphosphites cycliques tertiaires des compositions selon l'invention qui sont les plus particulièrement préférés sont les diphosphites de bis(alkylphényl)pentaérythritol.

La quantité de diphosphite cyclique tertiaire présente dans les compositions suivant l'invention n'est pas critique. Habituellement, on utilise de 0,1 à 2 partie de diphosphite cyclique tertiaire pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle. De préférence, on en utilise de 0,25 à 1 partie.

Par ailleurs, tous les stabilisants thermiques primaires usuels des polymères du chlorure de vinyle conviennent généralement à la réalisation de compositions selon l'invention. A titre d'exemples de pareils stabilisants primaires, on peut citer les sels organiques et inorganiques de plomb, les organo-étains, ainsi que les systèmes baryum-cadmium et calcium-zinc. Une liste non limitative de stabilisants thermiques primaires usuels des polymères du chlorure de vinyle utilisables est reprise dans l'ouvrage de H.A.Sarvetnick, Reinhold Plastics Application Series, 1969 (p.98-99).

Des compositions préférées selon la présente invention contiennent comme stabilisant thermique primaire un système calcium-zinc comprenant un composé de calcium associé à un composé de zinc. Ces compositions conviennent tout particulièrement pour la fabrication d'emballages tels que des feuilles calandrées ou des corps creux transparents présentant une excellente coloration initiale.

A titre d'exemples de systèmes calcium-zinc, on peut citer ceux à base de savons de calcium et de zinc. Avantageusement, on utilise des sels de zinc et de calcium d'acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 6 à 30 atomes de carbone tels que par
5 exemple les acides stéarique, palmitique, 2-éthylhexanoïque etc. La proportion relative du calcium au zinc est généralement comprise entre 1 et 5 atomes de calcium pour 1 atome de zinc.

Les doses des stabilisants thermiques primaires sont celles utilisées usuellement. On incorpore donc généralement de 0,1 à
10 10 parties en poids de stabilisant thermique primaire dans 100 parties de polymère et, de préférence, de 0,2 à 1 partie en poids de stabilisant thermique primaire dans 100 parties de polymères.

Des compositions tout particulièrement préférées selon la présente invention contiennent donc suivant le domaine d'application,
15 de 0,02 à 0,1 partie de 2,6-dialkyl, 3,5-dicarboxy, 1,4-dihydro-pyridine telle que définie ci-dessus, ainsi que de 0,25 à 1 partie de diphosphite de bis(alkylphényl)pentaérythritol tel que défini ci-dessus et de 0,2 à 1 partie pour 100 parties de polymère du chlorure de vinyle d'un stabilisant thermique primaire du type
20 des systèmes calcium-zinc.

Il est entendu que les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres ingrédients tels que par exemple, des agents facilitant la mise en oeuvre, des agents renforçants, des pigments ou des lubrifiants usuels des polymères du chlorure de vinyle.

25 Par polymères du chlorure de vinyle, on entend désigner tous les polymères contenant au moins 50 % molaires, et de préférence au moins 70 % molaires, d'unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle. Les polymères du chlorure de vinyle qui conviennent à la réalisation des compositions selon l'invention comprennent
30 donc aussi bien les homopolymères du chlorure de vinyle que ses copolymères contenant des unités monomériques dérivées d'un ou de plusieurs comonomères. Ces copolymères peuvent être des copolymères statistiques, des copolymères à blocs ou encore des copolymères greffés sur un tronc quelconque. A titre d'exemples de comonomères
35 du chlorure de vinyle, on peut citer les oléfines telles que

l'éthylène, le propylène et le styrène, les esters tels que l'acétate de vinyle et les acrylates et les méthacrylates d'alkyle, les dérivés vinyliidéniques tels que le chlorure et le fluorure de vinyliidène.

5 De préférence, les compositions suivant l'invention sont à base d'homopolymères du chlorure de vinyle.

Le mode de fabrication des polymères du chlorure de vinyle mis en oeuvre peut être quelconque. On peut donc utiliser indifféremment pour la fabrication de compositions selon l'invention
10 des polymères du chlorure de vinyle obtenus par polymérisation en masse, en phase gazeuse, en solution ou encore en émulsion ou en suspension aqueuses.

L'incorporation des stabilisants thermiques dans le polymère du chlorure de vinyle ne pose aucun problème particulier.
15 Ceux-ci sont mélangés avec le polymère, de manière connue en soi, par exemple au moment de la fabrication du prémélange. Un mode opératoire particulièrement avantageux pour la fabrication de compositions selon l'invention consiste à mélanger sur mélangeur rapide le polymère du chlorure de vinyle avec les ingrédients
20 solides de la composition (comprenant notamment le diphosphite cyclique tertiaire et le dérivé de dihydropyridine) et à incorporer à ce mélange, lorsque sa température a atteint 60°C environ, les ingrédients liquides de la composition. On continue alors à faire tourner le mélangeur rapide jusqu'à ce que le mélange final
25 ait atteint une température de 100 à 125°C environ avant de le décharger dans un mélangeur lent pour le refroidir jusqu'à 30°C environ.

Les compositions stabilisées à la chaleur conformes à l'invention sont aptes à la mise en oeuvre par tous les procédés classiques
30 de transformation des matières plastiques. Ces compositions conviennent tout particulièrement pour la fabrication de feuilles et de corps creux - flacons, bouteilles et autres récipients - destinés à l'emballage de liquides et de solides.

Dans le cas où le stabilisant primaire est un système calcium-
35 zinc, elles conviennent tout particulièrement pour la fabrication

de bouteilles transparentes et peu ou pas colorées pour le conditionnement de liquides alimentaires, tels que le vinaigre, l'huile et l'eau, par extrusion-soufflage à l'aide de machines fonctionnant à cadence élevée.

5 Exemple

L'exemple qui suit a été réalisé en utilisant comme polymère du chlorure de vinyle un polychlorure de vinyle de nombre K (mesuré dans la cyclohexanone à 25°C) égal à 58 obtenu par polymérisation en suspension aqueuse.

10 La composition a été fabriquée suivant le mode opératoire décrit plus haut.

On a évalué la composition suivante :

	- polychlorure de vinyle	100	parties en poids	
	- modifiant acrylique	7,35	"	" "
15	- huile de soya époxydée	5	"	" "
	- cire de polyéthylène	0,2	"	" "
	- ester de glycérol	2	"	" "
	- stéarate de calcium	0,30	"	" "
	- éthylhexanoate de zinc (à 23% de zinc)	0,11	"	" "
20	- mélange maître contenant un pigment d'azurage	1	"	" "
	- diphosphite de bis(2,4-di-tert-butylphényl)pentaérythritol	0,50	"	" "
	- 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbododécyloxy, 1,4-dihydropyridine	0,05	"	" "
25				

La stabilité thermique initiale et son évolution au cours du temps sont évaluées sur des crêpes obtenus par malaxage des compositions à 200°C sur un malaxeur à deux cylindres. On a déterminé l'indice de jaune (IJ) de ces crêpes à divers intervalles au moyen d'un photomètre de marque "Elrepho".

30 L'indice de jaune se définit comme suit :

$$IJ = \frac{R-B}{V}$$

R représentant la réflectance en lumière rouge de l'échantillon, exprimée en %, par rapport à l'oxyde de magnésium,

- 9 -

B représentant la réflectance en lumière bleue de l'échantillon, exprimée en %, par rapport à l'oxyde de magnésium, et
 V représentant la réflectance en lumière verte de l'échantillon, exprimée en %, par rapport à l'oxyde de magnésium.

5 La stabilité thermique à long terme, également évaluée sur malaxeur à 200°C, est déterminée par la mesure du temps qui s'écoule avant que le crêpe noircisse.

Les résultats de l'évaluation des stabilités thermiques de la composition sont consignés dans le Tableau suivant.

10

TABLEAU

Stabilité thermique à court terme -	
Indice de jaune LJ mesuré après malaxage de la composition à 200°C pendant	
2 min.	: - 34,5
3 min.	: - 30,1
4 min.	: - 30,4
5 min.	: - 21,4
7 min.	: + 30,8
10 min.	: + 76,1
Stabilité thermique à long terme :	
22 min. 38 sec.	

REVENDICATIONS

1 - Compositions à base de polymères du chlorure de vinyle stabilisées à la chaleur comprenant un stabilisant thermique primaire usuel et un diphosphite cyclique tertiaire dérivé du pentaérythritol, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre une 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridine.

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que la 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridine est une 2,6-diméthyl-, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridine dont les groupements alkyles des groupements substituants carbalcoxy comprennent de 8 à 18 atomes de carbone.

3 - Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce que la 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridine est la 2,6-diméthyl, 3,5-dicarbododécyloxy, 1,4-dihydropyridine.

4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,02 à 0,1 partie de 2,6-dialkyl, 3,5-dicarbalcoxy, 1,4-dihydropyridine pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle.

5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le diphosphite cyclique tertiaire est un diphosphite de bis(alkyl)pentaérythritol dont les groupements alkyles comprennent de 8 à 18 atomes de carbone et est utilisé à raison de 0,25 à 1 partie pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle.

6 - Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que le diphosphite de bis(alkyl)pentaérythritol est le diphosphite de bis(stéaryl)pentaérythritol.

7 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le diphosphite cyclique tertiaire est un diphosphite de bis(dialkylphényl)pentaérythritol dont les groupements alkyles comprennent de 3 à 10 atomes de carbone et est utilisé à raison de 0,25 à 1 partie pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle.

- 11 -

8 - Compositions selon la revendication 7, caractérisées en ce que le diphosphite de bis(dialkylphényl)pentaérythritol est le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butylphényl)pentaérythritol.

5 9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que le stabilisant thermique primaire comprend un composé de calcium associé à un composé de zinc.

10 10 - Compositions selon la revendication 9, caractérisées en ce que le stabilisant thermique primaire est un système à base de sels de calcium et de zinc d'acides aliphatiques monocarboxyliques ayant de 6 à 30 atomes de carbone et est utilisé à raison de 0,2 à 1 partie pour 100 parties en poids de polymère du chlorure de vinyle.