

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 12344

(54) Mélange stabilisant non toxique destiné à des polymères halogénés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 K 5/58; C 08 L 27/06.

(22) Date de dépôt..... 15 juillet 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *US, 17 juillet 1981, n° 284 196.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 3 du 21-1-1983.

(71) Déposant : Société dite : SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, société par actions. — DE.

(72) Invention de : Max Buschhoff, Karl Heinz Müller et Hans Plum.

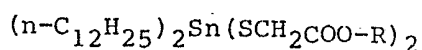
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne un mélange stabilisant dépourvu de toxicité, pour des matières à mouler à base de polymères halogénés, plus particulièrement de polymères de ce genre devant servir à la fabrication d'emballages pour des produits alimentaires ainsi que pour des produits médicaux ou pharmaceutiques.

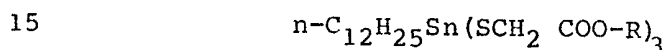
Le mélange stabilisant conforme à l'invention est constitué :

d'environ 40% en poids d'un ester de l'acide didodécyl-étain-bis-thioglycolique de formule



et

d'environ 60% en poids d'un ester de l'acide dodécyl-étain-tris-thioglycolique de formule



formules dans lesquelles R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 20 atomes de carbone, plus spécialement le radical éthyl-2 hexyle (parfois nommé "iso-octyle").

L'emploi de stabilisants organostanniques pour la stabilisation à la lumière et à la chaleur de polymères halogénés, plus particulièrement du poly-chlorure de vinyle et de copolymères à base de chlorure de vinyle, est connu depuis déjà longtemps.

Les stabilisants usuels, tels que les dibutyl-étain-thioglycolates et les dioctyl-étain-thioglycolates, surtout lorsqu'ils sont en mélange avec les composés mono-alkyl-stanniques correspondants, font preuve, lorsque la proportion de ces derniers est d'environ 25 à 30% en poids, d'un effet de synergie particulièrement favorable en ce qui concerne l'action stabilisante.

Par contre, dans le cas de mélanges de bis-dodécyl-étain-thioglycolates avec les composés mono-dodécyl-liqués correspondants on observe, ainsi que les présents inventeurs l'ont trouvé, une amélioration de l'action stabilisante lorsque la proportion du composé mono-dodécyl-

stannique est beaucoup plus élevée, et le mélange conforme à l'invention fait alors preuve de l'activité optimale, comme le montrent les résultats consignés dans le tableau (vide infra).

5 On voit sur ce tableau que l'action stabilisante du mélange synergique conforme à l'invention est bien meilleure, sur le polychlorure de vinyle E (c'est-à-dire préparé par polymérisation en émulsion), que celle du stabilisant de comparaison ; il en est de même sur le poly-
10 chlorure de vinyle S (suspension).

L'excellente action thermostabilisante des mélanges stabilisants conformes à l'invention est d'autant plus étonnante que la teneur en étain, qui est par exemple de 13,4% dans le cas du mélange stabilisant comportant le
15 radical du thioglycolate d'iso-octyle, est bien inférieure à celle du stabilisant de comparaison, laquelle est de 17,5%. Lorsque la chaîne alkylique du groupement ester s'allonge l'action stabilisante des mélanges stabilisants dodécylstanniques conformes à l'invention ne subit qu'une baisse
20 négligeable bien que la teneur en étain diminue encore (11,5% pour le thioglycolate de dodécyle et 9% pour le thioglycolate de tétradécyle). On considérerait jusqu'à présent que pour tous les stabilisants organo-stanniques connus l'action stabilisante dépendait beaucoup de la teneur en étain du
25 produit, plus précisément que l'action diminuait nettement lorsque la teneur en étain baissait.

Le mélange stabilisant conforme à l'invention présente en outre l'avantage d'avoir des valeurs de toxicité plus faibles que celles des stabilisants organo-stanniques
30 usuels, au point de pouvoir être qualifié de "non toxique".

Ainsi, les doses létales (DL_{50}) pour le rat sont les suivantes :

$(C_4H_9)_2SnTh_2$	
produit commercial à 25% du composé	
35 mono-butylique	= environ 750 mg/kg
$(C_8H_{17})_2SnTh_2$	
produit commercial à 20% du composé	
mono-octylique	= environ 2500 mg/kg

40% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ +
60% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$ = 4500 mg/kg

(Th = radical thioglycolate d'iso-octyle).

5 Dans une étude portant sur la tolérance systématique chez le rat après 12 semaines d'administration dans la nourriture on a trouvé une dose d'effet zéro très favorable, à savoir 600 ppm. Par contre, la dose d'effet zéro est d'environ 10 ppm pour les di-butyl-étain-thioglycolates et
10 de 25 ppm pour les composés di-octyliques.

Même aux doses les plus élevées il n'a pas été possible de déceler la moindre influence sur le système lymphatique chez les homéothermes.

Dans des essais d'inhalation effectués sur
15 le rat avec les mélanges stabilisants conformes à l'invention on n'a constaté aucun risque aigu.

Il est bon que la toxicité pour les homéothermes soit faibles mais il faut aussi, cela est bien évident, que la migration du stabilisant hors du polychlorure de
20 vinyle soit aussi faible que possible. Or on a trouvé que la migration du mélange stabilisant conforme à l'invention est beaucoup plus faible que celle d'autres stabilisants organo-stanniques. Elle est inférieure à 0,2 μg d'étain par dm_2 de feuille d'essai (contre 5 μg d'étain/ dm_2 dans
25 le cas de dioctyl-étain-thioglycolates). Dans les deux cas la teneur du polychlorure de vinyle en stabilisant était de 1,5 % en poids.

Le mélange stabilisant conforme à l'invention est donc particulièrement approprié, à plusieurs points de
30 vue, pour des matériaux d'emballage à base de polychlorure de vinyle ou de copolymères du chlorure de vinyle qui doivent être utilisés pour l'emballage de produits alimentaires et de produits pharmaceutiques ou dans le domaine médical, par exemple pour des récipients devant recevoir du sang à
35 conserver ou pour des tuyaux en matière plastique utilisables pour les perfusions, applications dans lesquelles il est obligatoire que les valeurs de toxicité soient particulièrement faibles.

Le mélange stabilisant conforme à l'invention

n'est pas toxique et, en raison de sa migration extrêmement faible par rapport à d'autres stabilisants organo-stanniques, il ne risque de parvenir dans le produit emballé qu'en des quantités beaucoup plus faibles. Du fait
5 de sa grande efficacité le stabilisant peut être mis en jeu d'emblée en de petites quantités.

Le mélange stabilisant conforme à l'invention n'a par ailleurs qu'une très faible odeur et il est peu volatil. Avec nombre des stabilisants organo-stanniques
10 dont on se sert couramment aujourd'hui il peut arriver, au cours d'opérations de mise en oeuvre effectuées à chaud, que le personnel soit gravement incommodé par le stabilisant libéré. Le mélange stabilisant qui fait l'objet de l'invention n'a pas cet inconvénient car il a un point
15 d'ébullition élevé et une faible pression de vapeur.

Les composés dodécyl-stanniques présents dans le mélange stabilisant conforme à l'invention peuvent être préparés par des procédés connus, à partir des chlorures ou des oxydes de dodécyl-étains et des esters thioglycoliques correspondants.
20

Le mélange stabilisant conforme à l'invention est utilisé éventuellement en association avec d'autres stabilisants connus, des adjuvants stabilisants, des anti-oxydants, des stabilisants aux U.V., des lubrifiants, des
25 plastifiants etc.... Ils sont mis en jeu en des quantités de 0,1 à 3% en poids, plus particulièrement de 1 à 2% en poids, par rapport au polymère.

Action stabilisante

30 On étudie l'action thermo-stabilisante des dodécyl-étain-thioglycolates sur un PCV préparé en suspension (VESTOLIT[®] S 7054) et sur un PCV préparé en émulsion (VESTOLIT[®] E 7003) au moyen d'un stabilimètre à avancement automatique.

35 La température d'essai est de 185°C. Comme lubrifiant on ajoute 2% de NAFTOLUBE[®] FOL.

Comme stabilisant de comparaison on utilise un stabilisant usuel jusqu'à présent, à savoir un di-n-

butyl-étain-bis-(thioglycolate d'iso-octyle) à 25% de mono-n-butyl-étain-tris-(thioglycolate d'iso-octyle). La teneur en étain de ce stabilisant est de 17,5%.

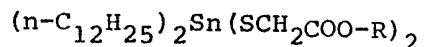
T A B L E A U

5	STABILISANT	VESTOLIT® E 7003 Temps en minutes au bout duquel apparaît une co- loration foncée	VESTOLIT® S 7054 Temps en minutes au bout duquel apparaît une co- loration foncée
10	1% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ *)	60	50
	1% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$	60	50
15	0,8% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ + 0,2% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$	65	55
	0,6% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ + 0,4% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$	70	55
20	0,4% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ + 0,6% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$ (mé- lange) stabilisant conforme à l'invention)	80	65
25	0,2% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ + 0,8% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$	65	55
	0,75% de $(nC_4H_9)_2SnTh_2$ + 0,25% de $nC_4H_9SnTh_3$ (stabilisant de comparaison)	65	55
30	0,4% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ ¹⁾ + 0,6% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$ ¹⁾	75	60
	0,4% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ ²⁾ + 0,6% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$ ²⁾	75	60
35	0,4% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ ³⁾ + 0,6% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$ ³⁾	70	60
	0,4% de $(C_{12}H_{25})_2SnTh_2$ ⁴⁾ + 0,6% de $C_{12}H_{25}SnTh_3$ ⁴⁾	70	60

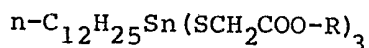
- *) Th = Thioglycolate d'iso-octyle
Th 1) = Thioglycolate de tétradécyle
Th 2) = Thioglycolate d'hexadécyle
Th 3) = Thioglycolate de décyle
5 Th 4) = Thioglycolate de dodécyle.

RE V E N D I C A T I O N

Mélange stabilisant non toxique destiné à des matières à mouler à base de polymères halogénés, mélange qui est constitué d'environ 40% en poids d'un ester de l'acide di-dodécyl-étain-bis-thioglycolique répondant à la
5 formule :



et d'environ 60% en poids d'un ester dodécyl-étain-tris-thioglycolique répondant à la formule :



10 formules dans lesquelles R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 8 à 20 atomes de carbone, plus spécialement le radical éthyl-2 hexyle.