



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011938A3

NUMERO DE DEPOT : 09800406

Classif. Internat. : C07D C08K C09K

Date de délivrance le : 07 Mars 2000

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Mai 1998 à 14H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
Klybeckstrasse 141, CH-4057 BASEL(SUISSE)

représenté(e)(s) par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes) S.c.A.,
Avenue Gabrielle Petit 2 - B 7940 BRUGELETTE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PRODUITS ET MELANGES STABILISANTS, COMPOSITION LES CONTENANT ET PROCEDE LES UTILISANT.

PRIORITE(S) 27.05.97 EP EPA97810329 27.05.97 EP EPA97810325

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Mars 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

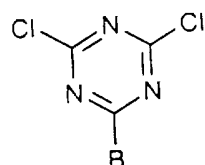
"Produits et mélanges stabilisants, composition
les contenant et procédé les utilisant"

La présente invention concerne des oligomères
séquencés spécifiques contenant des groupes 1-hydrocarbyloxy-
5 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle, leur utilisation comme
stabilisants à la lumière, stabilisants à la chaleur et
stabilisants contre l'oxydation pour des matières organiques,
notamment des polymères synthétiques, et les matières
organiques ainsi stabilisées. L'invention concerne en outre
10 des produits intermédiaires.

La stabilisation de polymères synthétiques avec
des dérivés de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine a été décrite,
par exemple, dans les documents US-A-4 086 204, US-A-
4 331 586, US-A-4 335 242, US-A-4 234 707, US-A-4 459 395,
15 US-A-4 492 791, US-A-5 204 473, EP-A-53 775, EP-A-357 223,
EP-A-377 324, EP-A-462 069, EP-A-782 994 et GB-A-2 301 106.

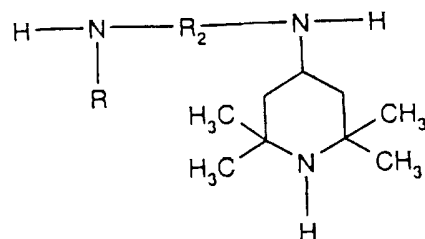
La présente invention concerne en particulier un
produit pouvant être obtenu

1) en faisant réagir un composé de formule (α)



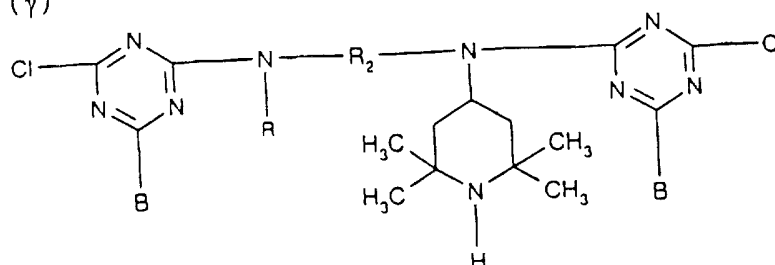
(α)

20 avec un composé de formule (β)



(β)

en un rapport stoechiométrique pour obtenir un composé de
formule (γ)



(γ)

2) en faisant réagir le composé de formule (β) avec le composé de formule (γ) en un rapport molaire de 0,4:1 à 0,75:1, de préférence 0,5:1 à 0,75:1, notamment 0,5:1 ;

3) en faisant réagir les groupes terminaux de
5 formule (δ)

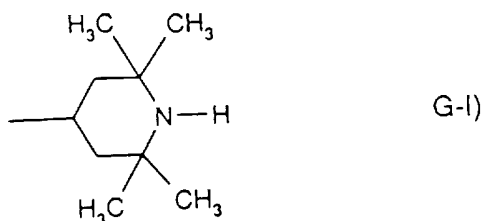


présents dans le produit de la réaction 2) avec un composé de formule (ε)

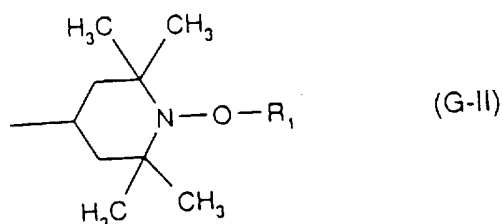
A-H (ε)

en un rapport molaire de 2 (groupe terminal):1,7 à 2:3,
10 de préférence 2:2 à 2:2,6, notamment 2:2 à 2:2,4 ;
les réactions 1) à 3) étant effectuées dans un solvant organique en présence d'une base minérale ; et

4) en convertissant les groupes de formule (G-I)

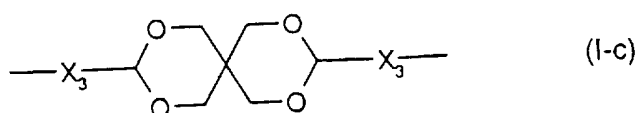
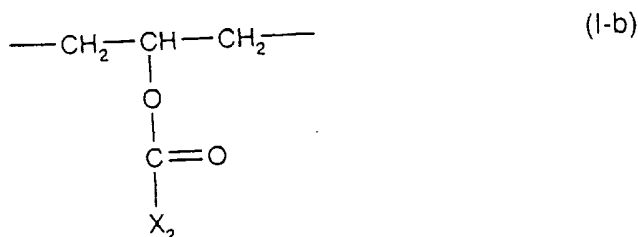
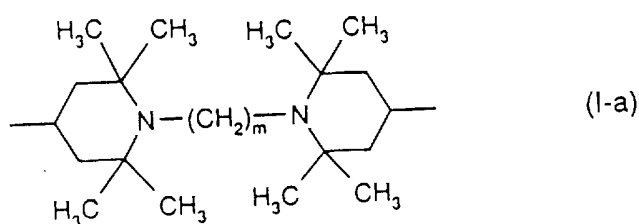


15 présents dans le produit de la réaction 3) en groupes de
formule (G-II)



ladite conversion étant effectuée en faisant réagir le produit de la réaction 3) avec un hydroperoxyde dans un solvant hydrocarboné en présence d'un catalyseur décomposant les peroxydes ; et, dans les formules ci-dessus,
20 R₁ est un groupe hydrocarbyle, ou bien -O-R₁ est le groupe oxyle ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alcénylène en C_4-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)-di(cycloalkylène en C_5-C_7), phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ou alkylène en C_4-C_{12} interrompu par un groupe pipérazine-1,4-diyle, par -O- ou par $>N-X_1$, X_1 étant un groupe acyle en C_1-C_{12} ou (alcoxy en C_1-C_{12})carbonyle ou ayant l'une des significations données pour R_4 ci-dessous ; ou bien R_2 est un groupe de formule (I-a), (I-b) ou (I-c)

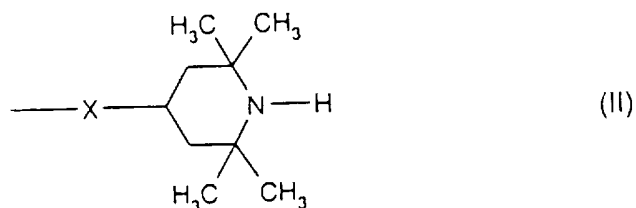


10 m étant 2 ou 3,

X_2 étant un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ; et

15 les radicaux X_3 étant chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkylène en C_2-C_{12} ;

A est $-OR_3$, $-N(R_4)(R_5)$ ou un groupe de formule (II)



R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe alcényle en C_3-C_{18} , un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe tétrahydrofurfuryle ou un groupe alkyle en C_2-C_4 substitué à la position 2, 3 ou 4 par $-OH$, par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino ou par un groupe de formule (III)



Y étant $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ ou $>N-CH_3$;
 et R_3 peut aussi être l'hydrogène, ou $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe de formule (III) ;

X est $-O-$ ou $>N-R_6$;

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe alcényle en C_3-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe tétrahydrofurfuryle, un groupe de formule (G-I) ou un groupe alkyle en C_2-C_4 substitué à la position 2, 3 ou 4 par $-OH$, par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino ou par un groupe de formule (III) ;

R a l'une des significations données pour R_6 ; et

B a l'une des significations données pour A.

La conversion des groupes de formule (G-I) en groupes de formule (G-II) peut être effectuée, par exemple, d'une façon analogue au procédé décrit dans le document US-A-4 921 962 qui est inclus ici par référence.

5 La signification de R_1 dépend du solvant hydrocarboné utilisé dans la réaction 4). R_1 est de préférence un groupe hydrocarbyle ayant 5 à 18 atomes de carbone.

En particulier, R_1 est un groupe alkyle en C_5-C_{18} , un groupe alcényle en C_5-C_{18} , un groupe alcynyle en C_5-C_{18} ,
10 un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe cycloalcényle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe hydrocarbyle bicyclique ou tricyclique ayant 6 à 10 atomes de carbone ou
15 un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ; et le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est par conséquent, selon R_1 , un alcane en C_5-C_{18} , un alcène en C_5-C_{18} , un alcyne en C_5-C_{18} , un cycloalcane en C_5-C_{12} non
20 substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , un cycloalcène en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , un hydrocarbure bicyclique ou tricyclique ayant 6 à 10 atomes de carbone ou
un phénylalcane en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le
25 noyau phénylique par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 .

Selon une forme de réalisation encore préférée, R_1 est un groupe heptyle, octyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, cyclooctyle, cyclohexényle, α -méthylbenzyle ou
30 1,2,3,4-tétrahydronaphtényle, et le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est, selon R_1 , l'heptane, l'octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le cyclooctane, le cyclohexène, l'éthylbenzène ou la Tétraline.

Selon une forme de réalisation particulièrement
35 préférée, R_1 est un groupe octyle ou cyclohexyle, et le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est, selon R_1 , l'octane ou le cyclohexane.

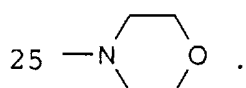
Des exemples de groupe alkyle ne contenant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, 2-butyle, isobutyle, *t*-butyle, pentyle, 2-pentyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, *t*-octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle et octadécyle. R_1 est de préférence un groupe alkyle en C_6-C_{12} , notamment heptyle ou octyle. R_4 , R_5 et R_6 sont chacun de préférence un groupe alkyle en C_1-C_8 , notamment alkyle en C_1-C_4 .

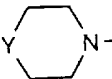
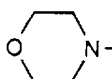
Un exemple de groupe alkyle en C_2-C_4 substitué par -OH est un groupe 2-hydroxyéthyle.

Des exemples de groupe alkyle en C_2-C_4 substitué par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , de préférence par un groupe alcoxy en C_1-C_4 , notamment méthoxy ou éthoxy, sont les groupes 2-méthoxyéthyle, 2-éthoxyéthyle, 3-méthoxypropyle, 3-éthoxypropyle, 3-butoxypropyle, 3-octoxypropyle et 4-méthoxybutyle.

Des exemples de groupe alkyle en C_2-C_4 substitué par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino, de préférence par un groupe diméthylamino ou diéthylamino, sont les groupes 2-diméthylaminoéthyle, 2-diéthylaminoéthyle, 3-diméthylaminopropyle, 3-diéthylaminopropyle, 3-dibutylaminopropyle et 4-diéthylaminobutyle.

Le groupe de formule (III) est de préférence



Des exemples préférés de groupe alkyle en C_2-C_4 substitué par un groupe de formule (III) sont les groupes de formule  $N-(CH_2)_{2-4}$. Un groupe  $N-(CH_2)_{2-4}$ est particulièrement préféré.

Des exemples de groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 sont les groupes cyclopentyle, méthylcyclopentyle, diméthylcyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, diméthylcyclohexyle, triméthylcyclohexyle, *t*-butylcyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle et cyclododécyle. Un groupe cyclohexyle substitué ou non substitué est préféré.

Un exemple préféré de groupe hydrocarbyle bicyclique ou tricyclique ayant 6 à 10 atomes de carbone est un groupe 1,2,3,4-tétrahydronaphtényle.

Un exemple préféré de groupe cycloalcényle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 est un groupe cyclohexényle.

Des exemples de groupe alcényle n'ayant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes allyle, 2-méthylallyle, butényle, hexényle, undécényle et octadécényle. Des groupes alcényle préférés sont ceux dans lesquels l'atome de carbone à la position 1 est saturé, et le groupe allyle est particulièrement préféré.

Des exemples préférés de groupe alcynyle sont les groupes pentynyle et octynyle.

Des exemples de groupe phényle substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 sont les groupes méthylphényle, diméthylphényle, triméthylphényle, *t*-butylphényle, di-*t*-butylphényle, 3,5-di-*t*-butyl-4-méthylphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle et butoxyphényle.

Des exemples de groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 sont les groupes benzyle, méthylbenzyle, diméthylbenzyle, triméthylbenzyle, *t*-butylbenzyle et 2-phényléthyle. Le groupe benzyle est préféré.

Des exemples de groupe acyle (aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique) n'ayant pas plus de 12 atomes de carbone sont les groupes formyle, acétyle, propionyle, butyryle, pentanoyle, hexanoyle, heptanoyle, octanoyle et benzoyle. Les groupes alcanoyale en C_1-C_8 et benzoyle sont préférés. Le groupe acétyle est particulièrement préféré.

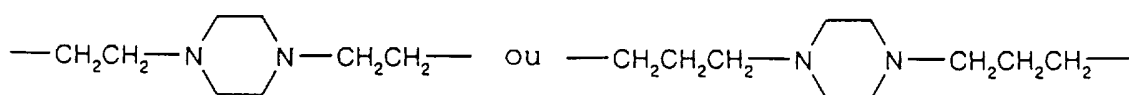
Des exemples de groupe (alcoxy en C_1-C_{12})carbonyle sont les groupes méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, propoxycarbonyle, butoxycarbonyle, pentoxycarbonyle, hexoxycarbonyle, heptoxycarbonyle, octoxycarbonyle, nonyloxycarbonyle, décylloxycarbonyle, undécylloxycarbonyle et dodécylloxycarbonyle.

Des exemples de groupe alkylène n'ayant pas plus de 12 atomes de carbone sont les groupes éthylène, propylène, triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène et dodécaméthylène. R₂ est, par exemple, un groupe alkylène en C₂-C₈ ou alkylène en C₄-C₈, en particulier alkylène en C₂-C₆, de préférence hexaméthylène.

Un exemple de groupe alcénylène en C₄-C₁₂ est le groupe 3-hexénylène.

Un exemple de groupe cycloalkylène en C₅-C₇ est le groupe cyclohexylène.

Des exemples de groupe alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par un groupe pipérazine-1,4-diyle sont



Des exemples de groupe alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par -O-, par exemple 1, 2 ou 3 -O-, sont les groupes 3-oxapentane-1,5-diyle, 4-oxaheptane-1,7-diyle, 3,6-dioxaoctane-1,8-diyle, 4,7-dioxadécane-1,10-diyle, 4,9-dioxadodécane-1,12-diyle, 3,6,9-trioxaundécane-1,11-diyle et 4,7,10-trioxatridécane-1,13-diyle.

Des exemples de groupe alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par >N-X₁ sont -CH₂CH₂CH₂-N(X₁)-CH₂CH₂-N(X₁)-CH₂CH₂CH₂-, en particulier -CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂CH₂-.

Un exemple de groupe (cycloalkylène en C₅-C₇)-di(alkylène en C₁-C₄) est un groupe cyclohexylène-diméthylène.

Des exemples de groupe (alkylène en C₁-C₄)-di(cycloalkylène en C₅-C₇) sont les groupes méthylène-dicyclohexylène et isopropylidène-dicyclohexylène.

Un exemple de groupe phénylène-di(alkylène en C₁-C₄) est un groupe phénylène-diméthylène.

Dans le composé de formule (γ), R est de préférence un groupe de formule (G-I).

Un produit préféré est celui dans lequel

R₂ est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, cycloalkylène en C₅-C₇, (cycloalkylène en C₅-C₇)-di(alkylène en C₁-C₄),

(alkylène en C_1-C_4)-di(cycloalkylène en C_5-C_7), phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ou alkylène en C_4-C_{12} interrompu par -O- ou par $>N-X_1$, X_1 étant un groupe acyle en C_1-C_{12} ou (alcoxy en C_1-C_{12})carbonyle ou ayant l'une des significations
5 données pour R_4 ; ou bien R_2 est un groupe de formule (I-b) ;

R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phényle non substitué
10 ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , ou un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ; et

R_3 peut aussi être l'hydrogène, ou $-N(R_4)(R_5)$ peut
15 être un groupe de formule (III) ; et

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2
20 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe de formule (G-I).

Un produit préféré également est celui dans lequel

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{10} , cyclohexylène, cyclohexylène-di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)-dicyclohexylène ou phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ;

25 R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C_1-C_{12} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_7 non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe
30 benzyle non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ; ou bien $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe de formule (III) ; et

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_7 non substitué ou substitué par 1, 2 ou
35 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe benzyle non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe de formule (G-I).

Un produit encore préféré est celui dans lequel

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_8 ;

R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C_1-C_8 , un groupe cyclohexyle
5 non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe benzyle, ou bien $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe 4-morpholinyle ; et

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_8 , un groupe cyclo-
10 hexyle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe benzyle ou un groupe de formule (G-I).

Un produit particulièrement préféré est celui dans lequel

R_1 est un groupe octyle ou cyclohexyle, et
15 le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est, selon R_1 , l'octane ou le cyclohexane ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_6 ;

A est $-N(R_4)(R_5)$ ou un groupe de formule (II) ;

R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont
20 des groupes alkyle en C_1-C_8 ;
ou bien $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe 4-morpho-
linyle ;

X est $>N-R_6$;

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_8 ; et

25 B a l'une des significations données pour A.

Un produit particulièrement préféré également est celui dans lequel

R_1 est un groupe octyle ou cyclohexyle, et
le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est,
30 selon R_1 , l'octane ou le cyclohexane ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_6 ;

R est un groupe de formule (G-I) ;

A est $-N(R_4)(R_5)$;

R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont
35 des groupes alkyle en C_1-C_8 ;

B est un groupe de formule (II) ;

X est $>N-R_6$; et

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_8 .

Le solvant organique utilisé dans les réactions 1), 2) et 3) est notamment un hydrocarbure aromatique ou une cétone aliphatique.

Des exemples d'hydrocarbure aromatique sont le
5 toluène, le xylène, le triméthylbenzène, l'isopropylbenzène, le diisopropylbenzène et le *t*-butylbenzène.

Des exemples de cétone aliphatique sont la méthyl-
éthylcétone, la méthylbutylcétone, la méthylisobutylcétone,
la méthylamylcétone, l'éthylbutylcétone, la di-*n*-propyl-
10 cétone, la méthylhexylcétone et l'éthylamylcétone.
Les cétones essentiellement insolubles dans l'eau sont préférées.

Des solvants préférés sont le toluène, le xylène,
la méthylbutylcétone et la méthylisobutylcétone. Le xylène
15 et la méthylisobutylcétone sont particulièrement préférés.

Des exemples de la base minérale utilisée dans
le présent procédé sont l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde
de potassium, le carbonate de sodium et le carbonate de
potassium. L'hydroxyde de sodium est préféré.

20 Les réactions 1) à 3) sont conduites de préférence
dans une atmosphère inerte, en particulier sous azote.

Selon le solvant, la réaction 1) est par exemple
conduite à une température de 10° à 90°C, de préférence
20° à 90°C, notamment 50° à 85°C.

25 La réaction 2) est effectuée avantageusement dans
un système fermé à une température de, par exemple, 110° à
200°C, de préférence 130° à 190°C, notamment 150°C à 160°C.
Lors du chauffage du mélange réactionnel à la température
souhaitée, la pression augmente, car la réaction est
30 conduite dans un système fermé. En raison des bas points
d'ébullition des solvants utilisés, une pression de 0,3 à
0,8 MPa, par exemple 0,4 à 0,6 MPa, est généralement mesurée
dans le réacteur.

La réaction 3) est également effectuée avantageuse-
35 ment dans un système fermé à une température de, par exemple,
110° à 180°C, de préférence 130° à 170°C, notamment 140° à
160°C. En raison de la haute température, une pression de

0,3 à 0,8 MPa, par exemple 0,4 à 0,6 MPa, est normalement mesurée ici encore dans le réacteur.

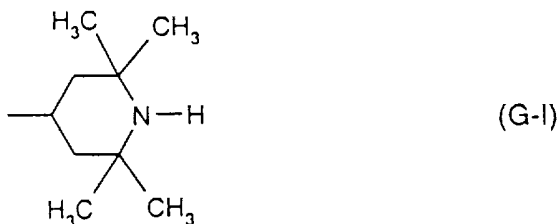
Après la fin de la réaction 3), le composé de formule (ε) et éventuellement les matières de départ n'ayant pas réagi peuvent facultativement être éliminés du mélange final par distillation ou en utilisant les techniques de purification usuelles.

Le produit de la réaction 3) est avantageusement isolé avant la réaction 4).

Le catalyseur décomposant les peroxydes utilisé dans la réaction 4) est, par exemple, un métal-carbonyle, un oxyde métallique, un acétylacétonate métallique ou un alcoolate métallique, dont le métal est choisi dans les Groupes IVb, Vb, VIb, VIIb et VIII du Tableau Périodique, de préférence l'acétylacétonate de vanadium-III, le cobalt-carbonyle, l'oxyde de chrome-VI, l'isopropylate de titane-IV, le tétrabutylate de titane, le molybdène-hexacarbonyle, le trioxyde de molybdène, etc. Le catalyseur le plus apprécié est MoO_3 .

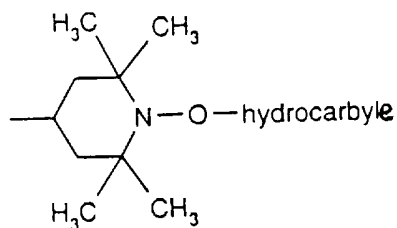
Des hydroperoxydes appropriés sont l'hydroperoxyde de *t*-butyle, l'hydroperoxyde de *t*-amyle, l'hydroperoxyde de *t*-hexyle, l'hydroperoxyde de *t*-octyle, l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, l'hydroperoxyde de Tétraline ou l'hydroperoxyde de cumène (= isopropylbenzène). L'hydroperoxyde le plus apprécié est l'hydroperoxyde de *t*-butyle.

Dans la réaction 4), on applique par exemple 2 à 8 moles, de préférence 3 à 6 moles, de l'hydroperoxyde, 0,001 à 0,1 mole, de préférence 0,005 à 0,05 mole, du catalyseur décomposant les peroxydes et 5 à 30 moles, de préférence 10 à 20 moles, du solvant hydrocarboné par mole du fragment amine à empêchement stérique de formule (G-I)



présent dans le produit de la réaction 3).

La conversion des fragments amine à empêchement stérique de formule (G-I) en groupes de formule



est conduite, par exemple, entre 75° et 160°C, de préférence entre 100° et 150°C.

- 5 Lorsque, dans la réaction 4), les fragments amine à empêchement stérique de formule (G-I) sont d'abord traités avec un hydroperoxyde aqueux en présence du catalyseur décomposant les peroxydes dans un solvant organique inerte (par exemple d'une façon analogue au procédé décrit dans
10 le document US-A-4 691 015), le produit réactionnel initial obtenu en un temps relativement court est le composé intermédiaire N-oxylé correspondant (-OR₁ = oxyle) qui est fortement coloré et qui peut être isolé.

- Une forme de réalisation encore préférée de la
15 présente invention est donc un produit pouvant être obtenu selon les réactions 1) à 4) ci-dessus où le radical -O-R₁ est un groupe oxyle et le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est un solvant organique inerte, de préférence le toluène ou le 1,2-dichloréthane.

- 20 Lorsque le solvant organique utilisé dans la réaction 4) est un hydrocarbure ayant un atome d'hydrogène labile, lorsqu'il reste un excès molaire suffisant d'hydroperoxyde au-delà de ce qui est nécessaire pour la conversion de l'amine en le dérivé N-oxylé correspondant, et lorsque le
25 mélange réactionnel est chauffé à des températures modérées (de préférence 100° à 150°C) pendant une période supplémentaire, une nouvelle réaction se produit entre le composé N-oxylé (préparé *in situ* à partir de l'amine initiale ou utilisé comme composé intermédiaire de départ dans le
30 procédé) et le solvant hydrocarboné pour donner le dérivé à groupes N-hydrocarbyloxy correspondant.

Le mélange réactionnel initial dans la réaction 4) est incolore, mais se colore fortement à mesure que le composé intermédiaire N-oxylé se forme. Cette couleur disparaît à mesure que le composé N-oxylé est converti en le produit à groupes N-hydrocarbyloxy incolore. Ce processus est donc en soi un indicateur coloré intégré indiquant le degré d'avancement de la réaction. Lorsque le mélange réactionnel devient incolore, cela signifie que le composé intermédiaire N-oxylé coloré a été totalement converti en le produit à groupes N-hydrocarbyloxy.

Une forme de réalisation de la présente invention est également un produit pouvant être obtenu en hydrogénant le produit de la réaction 4), où $-OR_1$ dans la formule (G-II) est un groupe oxyle, pour former un produit ayant des groupes de formule (G-III)



L'hydrogénation est effectuée selon des méthodes connues, par exemple dans un solvant organique tel que le méthanol ou l'éthanol, en présence d'un catalyseur d'hydrogénation, de préférence le palladium sur charbon ou PtO_2 , comme décrit par exemple dans le document US-A-4 691 015.

Si cela est souhaité, le produit obtenu dans la réaction 4) peut être purifié par l'une des méthodes suivantes :

a) Le peroxyde résiduel est décomposé et le solvant est évaporé pour laisser un produit solide brut. Le solide est agité avec un solvant inerte tel que le cyclohexane, l'octane, l'hexane, l'éther de pétrole, le xylène, le toluène, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'alcool *t*-butylique, l'alcool *t*-amylique, l'alcool isopropylique, l'éthanol, le méthanol, le chloroforme, le dichlorométhane, l'acétonitrile, l'éther de diéthyle, l'éther de dibutyle et/ou l'eau. Le mélange

peut être chauffé sous agitation. Après l'agitation, le mélange est refroidi et le produit solide est recueilli par filtration et séché.

5 b) Le peroxyde résiduel est décomposé et le solvant est partiellement évaporé. Le résidu est filtré pour donner un solide qui est lavé avec un solvant inerte tel que l'un de ceux mentionnés ci-dessus, qui peut être refroidi, puis séché.

10 c) Le peroxyde résiduel est décomposé et le solvant est évaporé à température élevée pour donner une masse fondue. La masse fondue chaude est mélangée avec un solvant inerte tel que l'un de ceux mentionnés ci-dessus, qui peut être refroidi, et le précipité résultant est recueilli par filtration et séché. Des variantes de cette méthode
15 consistent à mélanger la masse fondue chaude avec le solvant, puis refroidir le mélange pour produire un précipité, ou à mélanger la masse fondue chaude avec un solvant, chauffer pour faire passer tous les solides en solution, puis refroidir pour produire un précipité.

20 d) Le peroxyde résiduel est décomposé et le solvant est évaporé à température élevée pour donner une masse fondue. La masse fondue est dissoute dans un solvant inerte tel que l'un de ceux mentionnés ci-dessus, avec ou sans chauffage, et la solution résultante peut être concentrée en
25 éliminant une partie de l'excès de solvant par distillation. La solution est ensuite mélangée avec un second solvant tel que l'un de ceux mentionnés ci-dessus, à une température telle que le produit précipite. Le solide est recueilli par filtration et séché.

30 Plus particulièrement, le produit obtenu dans la réaction 4) est de préférence purifié comme suit :

Après la fin de la réaction 4), le mélange réactionnel brut est refroidi à 50°C et traité avec une solution aqueuse à 20 % de sulfite de sodium jusqu'à ce que la
35 concentration de peroxyde résiduel tombe au-dessous de 0,5 %. La phase aqueuse est éliminée et la phase organique est concentrée par chauffage de la solution de produit sous

pression réduite. Le produit brut est dissous dans un excès d'alcool *t*-butylique et le solvant est éliminé par chauffage de la solution sous pression réduite jusqu'à ce que la concentration de matière sèche soit de 50 %. Cette solution
 5 est ajoutée lentement à du méthanol froid. Le précipité résultant est séparé par filtration, lavé au méthanol et séché par chauffage sous vide.

En général, les matières de départ utilisées dans le procédé décrit ci-dessus sont connues. Dans le cas où elles
 10 ne sont pas disponibles dans le commerce, il est possible de les préparer par analogie avec des procédés connus.

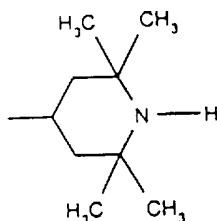
Le composé de formule (α) peut être préparé, par exemple, en faisant réagir le chlorure cyanurique avec un composé B-H en un rapport stoechiométrique en présence
 15 d'un solvant organique et d'une base minérale. Pour la préparation du composé de formule (α), il est approprié d'utiliser le même solvant et la même base minérale que dans les réactions 1) à 3) indiquées ci-dessus.

Si cela est souhaité, après la préparation de la
 20 matière de départ de formule (α), la réaction 1) peut suivre immédiatement sans isolement du composé de formule (α).

Certaines matières de départ de formule (β) sont décrites, par exemple, dans les documents WO-A-95/21 157, US-A-4 316 837 et US-A-4 743 688.

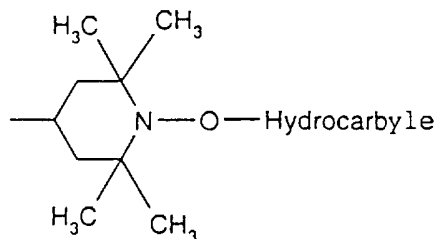
25 Une autre forme de réalisation de la présente invention est un produit pouvant être obtenu par les réactions 1) à 3) ci-dessus.

Les produits dans lesquels l'atome d'azote du groupe



est substitué par un groupe alkyle en C_1-C_8 , hydroxyalkyle
 30 en C_2-C_8 , O^* , $-OH$, hydrocarbyloxy en C_1-C_{18} (par exemple alcoxy en C_1-C_{18} ou cycloalcoxy en C_5-C_{12}), $-CH_2CN$, alcényle en C_3-C_6 , alcynyle en C_3-C_6 , acyle en C_1-C_8 ou phénylalkyle

en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, peuvent être préparés par analogie avec les réactions 1) à 3) ci-dessus en utilisant les matières de départ appropriées. L'atome
 5 d'azote est de préférence substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄, notamment méthyle. Les matières de départ qui contiennent un groupe de formule



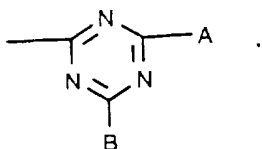
peuvent être préparées, par exemple, d'une façon analogue aux procédés décrits dans les documents US-A-4 921 962,
 10 US-A-5 021 577 et US-A-5 204 473.

Le produit de la réaction 3) n'est pas un composé unique spécifique, mais un composé présentant une distribution de poids moléculaires.

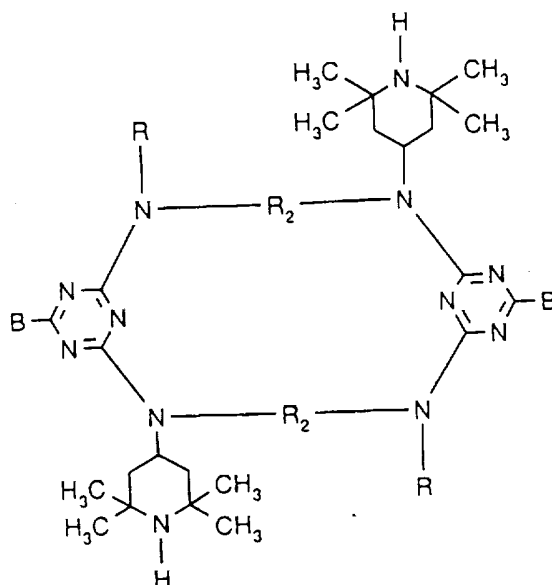
La polydispersité dénote la distribution de poids
 15 moléculaires d'un composé polymère. Dans la présente demande, la polydispersité est le rapport du poids moléculaire moyen en poids ($\bar{M}_p$) au poids moléculaire moyen en nombre ($\bar{M}_n$). Une valeur $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ égale à 1 signifie que le composé est monodispersé et n'a qu'un seul poids moléculaire
 20 et aucune distribution de poids moléculaires. Une distribution étroite de poids moléculaires est caractérisée par une polydispersité $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ proche de 1.

Un produit préféré de la réaction 3) a une polydispersité de 1,1 à 1,7, par exemple 1,1 à 1,6 ou 1,3 à 1,7,
 25 notamment 1,3 à 1,6.

Il est à remarquer que le produit de la réaction 3) contient, par exemple, moins de 5 mol %, en particulier moins de 2 mol % ou moins de 1 mol %, de sous-produits linéaires qui ne sont pas coiffés par un fragment de formule

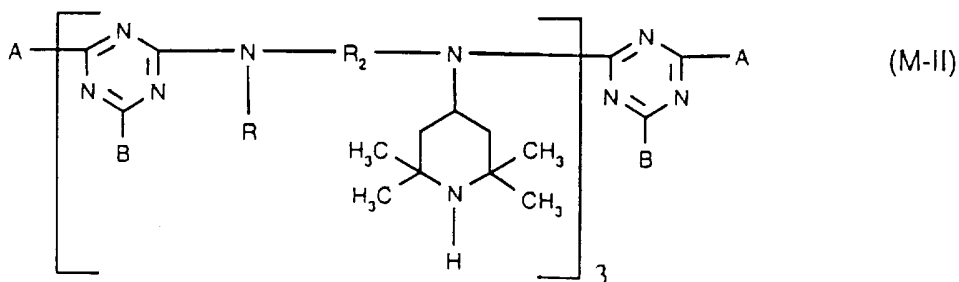
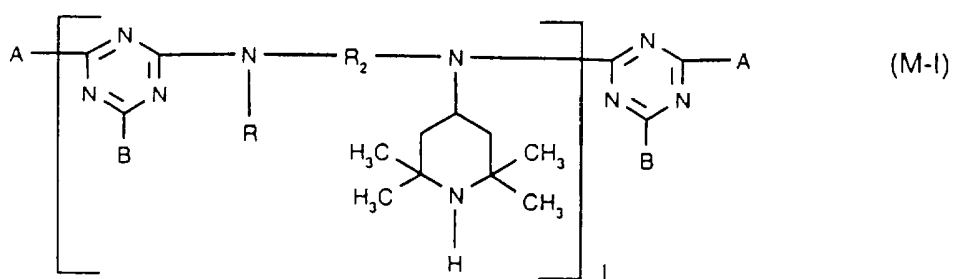


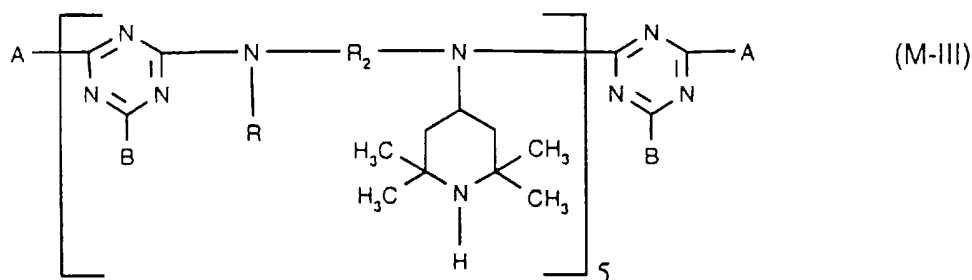
Pendant les réactions 1) et 2), il peut se former comme sous-produit un composé cyclique de formule



Ce composé, qui est connu d'après le document US-A-4 442 250, peut être présent en une quantité, par exemple, inférieure 5 à 15 mol % dans le produit de la réaction 3).

Le produit de la réaction 3) est de préférence un mélange contenant un composé monodispersé de formule (M-I), un composé monodispersé de formule (M-II) et un composé monodispersé de formule (M-III), lesdits composés ne 10 différant que par le nombre de motifs récurrents.





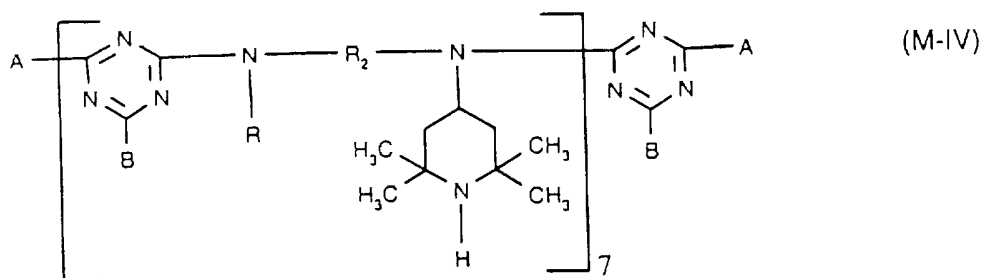
les radicaux A, B, R et R₂ étant tels que définis ci-dessus, et

la quantité totale du composé de formule (M-I) étant de 15 à 45 mol %, par exemple 20 à 45 mol % ou 25 à 45 mol % ou 30 à 45 mol % ou 30 à 40 mol %,

la quantité totale du composé de formule (M-II) étant de 15 à 35 mol %, par exemple 15 à 30 mol % ou 15 à 25 mol % ou 20 à 25 mol %, et

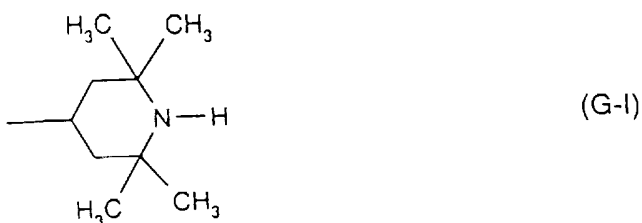
la quantité totale du composé de formule (M-III) étant de 3 à 18 mol %, par exemple 3 à 12 mol % ou 5 à 12 mol %, par rapport au mélange total (= 100 mol %).

Un mélange préféré est celui qui contient, de plus, un composé monodispersé de formule (M-IV)

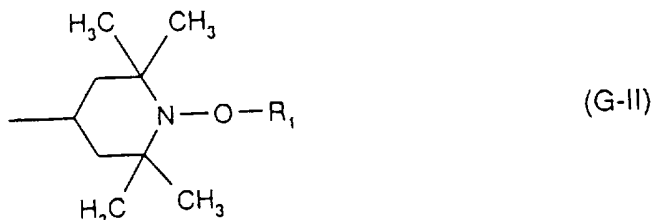


et dans lequel la quantité totale du composé de formule (M-IV) est de 1 à 15 mol %, par exemple 1 à 10 mol % ou 1 à 5 mol %, par rapport au mélange total (= 100 mol %).

La réaction 4) concerne en particulier la conversion des groupes de formule (G-I)

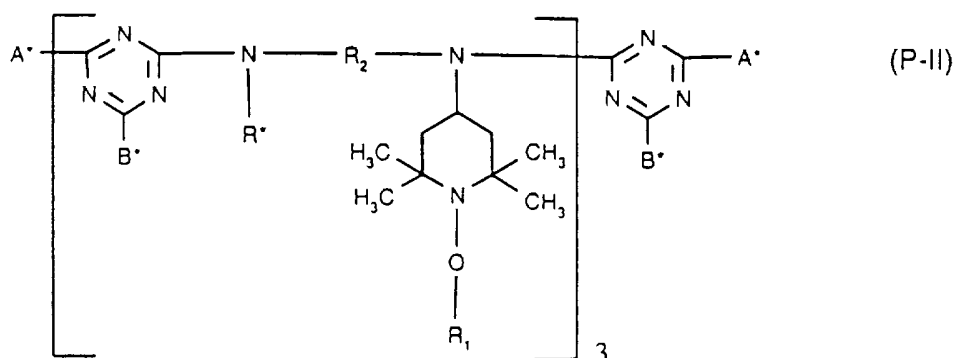
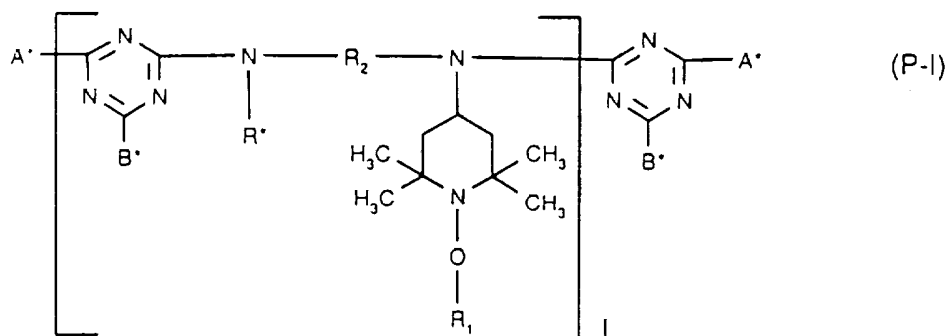


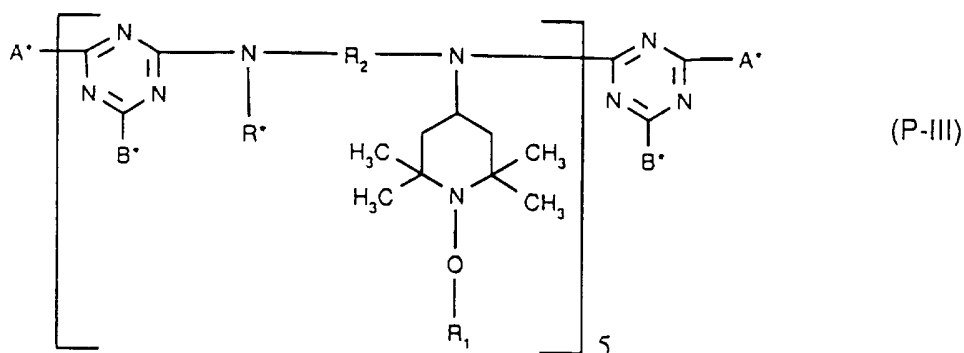
présents dans le mélange contenant les composés de formules (M-I), (M-II), (M-III) et facultativement (M-IV), en groupes de formule (G-II)



Après la conversion, les quantités des composés
 5 représentés ci-dessous de formules (P-I), (P-II), (P-III)
 et facultativement (P-IV) dans le produit de la réaction 4)
 correspondent aux quantités des composés initiaux repré-
 sentés ci-dessus de formules (M-I), (M-II), (M-III) et
 facultativement (M-IV), car le squelette de ces composés
 10 n'est pas modifié pendant la réaction.

Par conséquent, une autre forme de réalisation de
 la présente invention est un mélange contenant un composé
 monodispersé de formule (P-I), un composé monodispersé
 de formule (P-II) et un composé monodispersé de formule
 15 (P-III), lesdits composés ne différant que par le nombre
 de motifs récurrents,





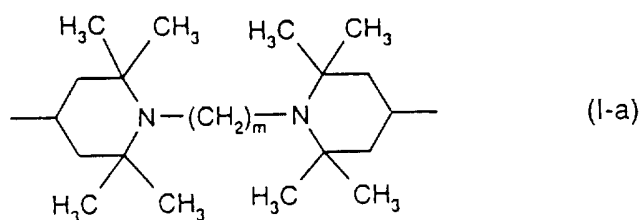
la quantité totale du composé de formule (P-I) étant de 15 à 45 mol %, par exemple 20 à 45 mol % ou 25 à 45 mol % ou 30 à 45 mol % ou 30 à 40 mol %,

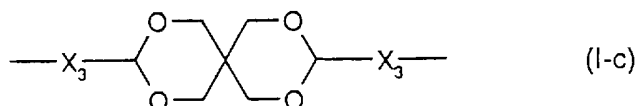
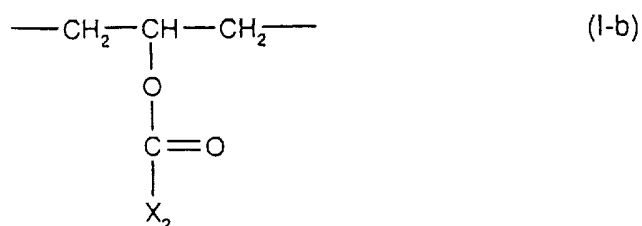
la quantité totale du composé de formule (P-II) étant de 15 à 35 mol %, par exemple 15 à 30 mol % ou 15 à 25 mol % ou 20 à 25 mol % et

la quantité totale du composé de formule (P-III) étant de 3 à 18 mol %, par exemple 3 à 12 mol % ou 5 à 12 mol %, par rapport au mélange total (= 100 mol %) ; et

R_1 est l'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle, ou bien $-O-R_1$ est le groupe oxyde ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alcénylène en C_4-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)-di(cycloalkylène en C_5-C_7), phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ou alkylène en C_4-C_{12} interrompu par un groupe pipérazine-1,4-diyle, par $-O-$ ou par $>N-X_1$, X_1 étant un groupe acyle en C_1-C_{12} ou (alcoxy en C_1-C_{12})carbonyle ou ayant l'une des significations données pour R_4 ci-dessous ; ou bien R_2 est un groupe de formule (I-a), (I-b) ou (I-c)



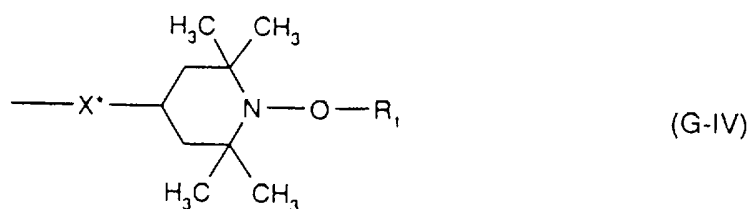


m étant 2 ou 3,

X₂ étant un groupe alkyle en C₁-C₁₈, un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe phényle non substitué
5 ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ; et

les radicaux X₃ étant chacun, indépendamment de
10 l'autre, un groupe alkylène en C₂-C₁₂ ;

A* est -OR₃, -N(R₄)(R₅) ou un groupe de formule
(G-IV)



R₃, R₄ et R₅, qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C₁-C₁₈, un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe alcényle en C₃-C₁₈, un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le
15 noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe tétrahydrofurfuryle ou un groupe alkyle en C₂-C₄ substitué à la position 2, 3 ou 4 par -OH, par un groupe
20

alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino ou par un groupe de formule (III)



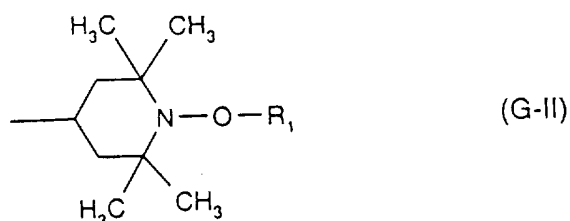
Y étant $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ ou $>N-CH_3$;

et R_3 peut aussi être l'hydrogène, ou $-N(R_4)(R_5)$

5 peut être un groupe de formule (III) ;

X^* est $-O-$ ou $>N-R_6^*$;

R_6^* est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe alcényle en C_3-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en
10 C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe tétrahydrofurfuryle, un groupe de formule (G-II)

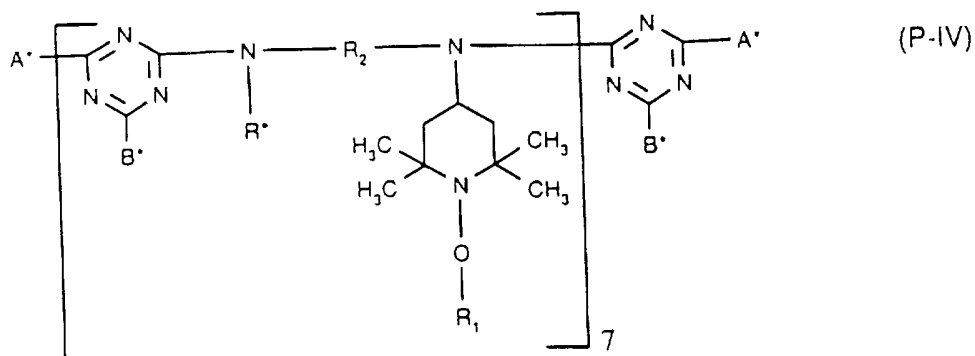


ou un groupe alkyle en C_2-C_4 substitué à la position 2, 3
15 ou 4 par $-OH$, par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino ou par un groupe de formule (III) ;

R^* a l'une des significations données pour R_6^* ; et

B^* a l'une des significations données pour A^* .

Un mélange préféré est celui qui contient, de plus,
20 un composé monodispersé de formule (P-IV)



où les radicaux A^* , B^* , R^* , R_1 et R_2 sont tels que définis

ci-dessus et la quantité totale du composé de formule (P-IV) est de 1 à 15 mol %, par exemple 1 à 10 mol % ou 1 à 5 mol %, par rapport au mélange total (= 100 mol %).

Des mélanges préférés sont ceux dans lesquels

5 R_1 est un groupe octyle ou cyclohexyle ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_6 ;

R^* est un groupe de formule (G-II) ;

A^* est $-N(R_4)(R_5)$;

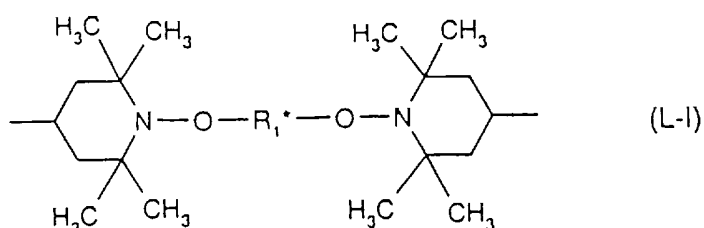
10 R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont des groupes alkyle en C_1-C_8 ;

B^* est un groupe de formule (G-IV) ;

X^* est $>N-R_6^*$; et

R_6^* est un groupe alkyle en C_1-C_8 .

15 Dans les mélanges selon la présente invention, le radical R_1 peut servir de groupe de liaison entre deux ou plusieurs composés de formules (P-I), (P-II), (P-III) et/ou (P-IV). Dans ce cas, des ponts de formule (L-I)



sont formés entre les composés indiqués.

20 La définition de R_1^* peut être déduite de la définition de R_1 . La seule différence entre ces deux radicaux est que R_1^* possède une ou deux valences supplémentaires. Ainsi, à un groupe cyclohexyle pour R_1 correspond un groupe cyclohexane-diyle ou cyclohexane-triyle pour R_1^* , et à un groupe octyle pour R_1 correspond un groupe octane-diyle ou
25 octane-triyle pour R_1^* .

30 Les produits de la présente invention, ainsi que les mélanges décrits, sont très efficaces pour améliorer la résistance à la lumière, à la chaleur et à l'oxydation de matières organiques, notamment de polymères et copolymères synthétiques. En particulier, on observe une faible interaction avec un pigment ainsi qu'une très bonne couleur dans

le polypropylène, tout particulièrement dans les fibres de polypropylène, notamment en présence d'ignifugeants, ainsi que dans les pellicules de polyéthylène basse densité (PEBD) à usage agricole. Il est encore à remarquer que le produit
5 de la présente invention, ainsi que les mélanges décrits, sont eux-mêmes des ignifugeants.

Des exemples de matières organiques qui peuvent être stabilisées sont les suivants :

1. Polymères de monooléfines et dioléfines, par
10 exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le polybut-1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfines telles que le cyclopentène ou le norbornène, le polyéthylène (qui peut facultativement être réticulé), par exemple le
15 polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire élevé (PEHD-PME), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire ultra-élevé (PEHD-PMUE), le polyéthylène moyenne densité (PEMD), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire
20 (PEBDL), le polyéthylène très basse densité (PETBD) et le polyéthylène ultra-basse densité (PEUBD).

Les polyoléfines, c'est-à-dire les polymères de monooléfines illustrés par des exemples dans le paragraphe précédent, de préférence le polyéthylène et le polypropylène,
25 peuvent être préparées par différents procédés, et notamment ceux qui suivent :

- a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).
- b) Polymérisation catalytique en utilisant un
30 catalyseur qui contient normalement un ou plusieurs métaux des Groupes IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, typiquement des oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers,
35 amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryle qui peuvent être coordonnés par des liaisons π ou σ . Ces complexes métalliques

peuvent être sous la forme libre ou être fixés sur des substrats, typiquement sur une forme activée de chlorure de magnésium, chlorure de titane-III, alumine ou oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être utilisés isolément dans la polymérisation ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, typiquement des alkylmétaux, des hydrures métalliques, des halogénures d'alkylmétaux, des oxydes d'alkylmétaux ou des alkylmétaloxanes, lesdits métaux étant des éléments des Groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique. Les activateurs peuvent être modifiés convenablement avec des groupes ester, éther, amine ou éther silylique supplémentaires. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (Du Pont), métal-locènes ou catalyseurs monosites (SSC).

2. Mélanges des polymères mentionnés en 1), par exemple les mélanges de polypropylène et polyisobutylène, de polypropylène et polyéthylène (par exemple PP/PEHD, PP/PEBD) et les mélanges de différents types de polyéthylène (par exemple PEBD/PEHD).

3. Copolymères de monooléfines et dioléfines entre elles ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple les copolymères éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et ses mélanges avec le polyéthylène basse densité (PEBD), les copolymères propylène/but-1-ène, les copolymères propylène/isobutylène, les copolymères éthylène/but-1-ène, les copolymères éthylène/hexène, les copolymères éthylène/méthylpentène, les copolymères éthylène/heptène, les copolymères éthylène/octène, les copolymères propylène/butadiène, les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères éthylène/acrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle,

les copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec l'oxyde de carbone ou les copolymères éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène tel que
5 l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ;
et les mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères mentionnés en 1) ci-dessus, par exemple des mélanges polypropylène/copolymères éthylène-propylène, PEBD/copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), PEBD/
10 copolymères éthylène-acide acrylique (EAA), PEBDL/EVA et PEBDL/EAA, et les copolymères alternés ou statistiques polyalkylène/oxyde de carbone et leurs mélanges avec d'autres polymères, par exemple des polyamides.

4. Résines d'hydrocarbures (par exemple en C_5-C_9),
15 y compris leurs produits de modification hydrogénés (par exemple des agents d'adhésivité), et les mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

5. Polystyrène, poly(*p*-méthylstyrène), poly-
(α -méthylstyrène).

20 6. Copolymères de styrène ou α -méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique,
25 styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; mélanges à grande résistance au choc de copolymères styréniques et d'un autre polymère, par exemple d'un polyacrylate, d'un polymère de diène ou d'un terpolymère éthylène/propylène/diène ; et copolymères séquencés de styrène, par exemple
30 styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène.

7. Copolymères greffés de styrène ou α -méthylstyrène, par exemple styrène sur polybutadiène, styrène sur
35 copolymères polybutadiène-styrène ou polybutadiène-acrylonitrile ; styrène et acrylonitrile (ou méthacrylonitrile) sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et méthacrylate

de méthyle sur polybutadiène ; styrène et anhydride maléique sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et anhydride maléique ou maléimide sur polybutadiène ; styrène et maléimide sur polybutadiène ; styrène et acrylates ou méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène ; styrène et acrylonitrile sur terpolymères éthylène/propylène/diène ; styrène et acrylonitrile sur polyacrylates d'alkyle ou polyméthacrylates d'alkyle, styrène et acrylonitrile sur copolymères acrylate/butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères énumérés en 6), par exemple les mélanges de copolymères connus en tant que polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Polymères halogénés tels que le polychloroprène, les caoutchoucs chlorés, un copolymère chloré et bromé d'isobutylène-isoprène (caoutchouc halogénobutyle), le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné, les copolymères d'éthylène et d'éthylène chloré, les homo- et copolymères d'épichlorhydrine, en particulier les polymères de composés vinyliques halogénés, par exemple le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène, ainsi que leurs copolymères tels que les copolymères chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, chlorure de vinyle/acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène/acétate de vinyle.

9. Polymères qui sont dérivés d'acides insaturés en α, β et de leurs dérivés, tels que les polyacrylates et polyméthacrylates ; les polyméthacrylates de méthyle, polyacrylamides et polyacrylonitriles modifiés par l'acrylate de butyle pour améliorer la résistance au choc.

10. Copolymères des monomères mentionnés en 9) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple les copolymères acrylonitrile/butadiène, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alkyle, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alcoxyalkyle ou acrylonitrile/halogénure de vinyle ou les terpolymères acrylonitrile/méthacrylate d'alkyle/butadiène.

11. Polymères qui sont dérivés d'alcools et amines insaturés, ou leurs dérivés acylés ou leurs acétals, par exemple l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, le stéarate de polyvinyle, le benzoate de polyvinyle, le
5 maléate de polyvinyle, le polyvinylbutyral, le phtalate de polyallyle ou la polyallylmélatamine ; ainsi que leurs copolymères formés avec les oléfines mentionnées en 1) ci-dessus.

12. Homopolymères et copolymères d'éthers cycliques, tels que les polyalkylène-glycols, le poly(oxyde d'éthylène),
10 le poly(oxyde de propylène) ou leurs copolymères formés avec des éthers bisglycidyls.

13. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène et les polyoxyméthylènes qui contiennent de l'oxyde d'éthylène comme comonomère ; polyacétals modifiés par des polyuré-
15 thannes thermoplastiques, des acrylates ou MBS.

14. Polyoxydes et polysulfures de phénylène et mélanges de polyoxydes de phénylène avec des polymères styréniques ou des polyamides.

15. Polyuréthannes qui sont dérivés, d'une part, de
20 polyéthers, polyesters ou polybutadiènes ayant des groupes hydroxyle terminaux, et, d'autre part, de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques, ainsi que leurs précurseurs.

16. Polyamides et copolyamides qui sont dérivés de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'amino-acides
25 carboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple le polyamide 4, le polyamide 6, les polyamides 6-6, 6-10, 6-9, 6-12, 4-6, 12-12, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides aromatiques préparés à partir de *m*-xylènediamine et d'acide adipique ; les polyamides préparés à partir d'hexa-
30 méthylènediamine et d'acide isophtalique et/ou téréphtalique et avec ou sans un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-2,4,4-triméthylhexaméthylène-téréphtalamide ou le poly-*m*-phénylène-isophtalamide ; et également les copolymères séquencés des polyamides susmentionnés avec des
35 polyoléfiniques, des copolymères oléfiniques, des ionomères ou des élastomères chimiquement liés ou greffés, ou avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylène-glycol,

le polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol ; ainsi que les polyamides ou copolyamides modifiés par EPDM ou ABS ; et les polyamides condensés pendant la transformation (systèmes de polyamides pour R.I.M.).

5 17. Polyurées, polyimides, polyamide-imides, polyétherimides, polyesterimides, polyhydantoïnes et polybenzimidazoles.

10 18. Polyesters qui sont dérivés d'acides dicarboxyliques et de diols et/ou d'hydroxy-acides carboxyliques ou des lactones correspondantes, par exemple le polytéréphtalate d'éthylène, le polytéréphtalate de butylène, le polytéréphtalate de 1,4-diméthylolcyclohexane et les polyhydroxybenzoates, ainsi que les copolyétheresters séquencés dérivés de polyéthers ayant des groupes hydroxyle
15 terminaux ; et également les polyesters modifiés par des polycarbonates ou MBS.

19. Polycarbonates et polyestercarbonates.

20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéthercétones.

20 21. Polymères réticulés qui sont dérivés d'aldéhydes, d'une part, et des phénols, urées et mélamines, d'autre part, tels que les résines phénol/formaldéhyde, les résines urée/formaldéhyde et les résines mélamine/formaldéhyde.

25 22. Résines alkydes siccatives et non siccatives.

23. Résines polyesters insaturées qui sont dérivées de copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des polyalcools et des composés vinyliques comme agents de réticulation, et également leurs produits de modification
30 halogénés à faible inflammabilité.

24. Résines acryliques réticulables dérivées d'acrylates substitués, par exemple les époxy-acrylates, les uréthane-acrylates ou les polyester-acrylates.

25. Résines alkydes, résines polyesters et résines
35 acryliques réticulées avec des résines de mélamine, des résines d'urée, des isocyanates, des isocyanurates, des polyisocyanates ou des résines époxy.

26. Résines époxy réticulées qui sont dérivées de composés glycidylés aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques, par exemple les produits d'éthers diglycidyliques de bisphénol A et de bisphénol F, qui sont réticulés par des durcisseurs usuels tels que des anhydrides ou des amines, avec ou sans accélérateurs.

27. Polymères naturels tels que la cellulose, le caoutchouc, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, par exemple les acétates de cellulose, propionates de cellulose et butyrates de cellulose, ou les éthers de cellulose tels que la méthylcellulose ; ainsi que les colophanes et leurs dérivés.

28. Mélanges des polymères susmentionnés, par exemple PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermoplastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6-6 et copolymères, PA/PEHD, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ou PBT/PET/PC.

29. Matières organiques naturelles et synthétiques qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de tels composés, par exemple des huiles minérales, des graisses, huiles et cires animales et végétales, ou des huiles, graisses et cires à base d'esters synthétiques (par exemple phtalates, adipates, phosphates ou trimellates) et également les mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales en tous rapports en poids, typiquement ceux utilisés comme compositions de filature, ainsi que les émulsions aqueuses de telles matières.

30. Émulsions aqueuses de caoutchouc naturel ou synthétique, par exemple le latex naturel ou les latex de copolymères styrène/butadiène carboxylés.

L'invention concerne donc également une composition comprenant une matière organique sujette à une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur ou la lumière et un produit ou un mélange selon la présente invention.

La matière organique est de préférence un polymère synthétique, plus particulièrement un tel polymère choisi

dans les classes susmentionnées. Les polyoléfines sont préférées, et le polyéthylène et le polypropylène sont particulièrement préférés.

Un autre aspect de la présente invention est un
5 procédé pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la lumière, la chaleur ou l'oxydation, qui consiste à incorporer à ladite matière organique un produit ou un mélange selon la présente invention.

Le produit ou le mélange selon la présente invention
10 peut être utilisé en diverses proportions selon la nature de la matière à stabiliser, l'usage final et la présence d'autres additifs.

En général, il est approprié d'utiliser, par exemple, 0,01 à 5 % en poids du produit ou du mélange selon
15 la présente invention par rapport au poids de la matière à stabiliser, de préférence 0,05 à 2 %, notamment 0,05 à 1 %.

Le produit ou le mélange selon la présente invention peut être ajouté, par exemple, aux matières polymères avant, pendant ou après la polymérisation ou la réticulation
20 desdites matières. De plus, il peut être incorporé aux matières polymères sous forme pure ou sous forme encapsulée dans des cires, huiles ou polymères.

En général, le produit ou le mélange selon la présente invention peut être incorporé aux matières polymères par diverses méthodes telles que le mélange à sec
25 sous la forme de poudre, ou le mélange à l'état humide sous la forme de solutions ou suspensions, ou également sous la forme d'un mélange-maître qui contient le produit ou le mélange selon la présente invention à une concentration
30 de 2,5 à 25 % en poids ; dans ces opérations, le polymère peut être utilisé sous la forme de poudre, granulés, solutions, suspensions ou sous forme de latex.

Les matières stabilisées avec le produit ou le mélange selon la présente invention peuvent être utilisées
35 pour la production de pièces moulées, pellicules, bandes, monofilaments, fibres, revêtements de surface, etc.

Si cela est souhaité, d'autres additifs classiques pour polymères synthétiques, par exemple des antioxydants, absorbeurs d'UV, stabilisants au nickel, pigments, charges, plastifiants, inhibiteurs de corrosion et désactivateurs
5 de métaux, peuvent être ajoutés aux matières organiques contenant le produit ou le mélange selon la présente invention.

Des exemples particuliers de ces additifs classiques sont les suivants :

10 1. Antioxydants

1.1. Monophénols alkylés, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, 2-*tert*-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-
15 4-méthylphénol, 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, nonylphénols qui sont linéaires ou ramifiées dans les chaînes latérales, par exemple 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-
20 6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et leurs mélanges.

1.2. Alkylthiométhylphénols, par exemple : 2,4-dioctylthiométhyl-6-*tert*-butylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthyl-
25 phénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, 2,6-didodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

1.3. Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone, 2,6-diphényl-4-octa-
30 décyloxyphénol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, stéarate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle, adipate de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle).

1.4. Tocophérols, par exemple : α -tocophérol, β -tocophérol, γ -tocophérol, δ -tocophérol et leurs mélanges (Vitamine E).
35

1.5. Thioéthers de diphenyle hydroxylés, par exemple : 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis-

(4-octylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis(3,6-di-*sec*-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

5 1.6. Alkylidène-bisphénols, par exemple : 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptobutane, 20 bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène, téréphtalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthylphényle], 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 25 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propane, 2,2-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-*n*-dodécylmercaptobutane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

30 1.7. Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple : 3,5,3',5'-tétra-*tert*-butyl-4,4'-dihydroxy(oxyde de dibenzyle), 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylthioglycolate d'octadécyle, 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylthioglycolate de tridécyle, tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, dithiotéréphtalate de bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 35 sulfure de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylthioglycolate d'isooctyle.

1.8. Malonates hydroxybenzylés, par exemple : 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate
5 de didodécylmercaptoéthyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle].

1.9. Composés hydroxybenzylés aromatiques, par exemple : 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-
10 méthylbenzène, 1,4-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.

1.10. Composés triaziniques, par exemple : 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-
15 triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-
20 benzyle), isocyanurate de 1,3,5-tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényléthyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).

25 1.11. Benzylphosphonates, par exemple : 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, 5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, le sel
30 de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.

1.12. Acylaminophénols, par exemple : 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystéaranilide, N-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)carbamate d'octyle.

35 1.13. Esters de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'isooctanol,

l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate
5 de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.14. Esters de l'acide β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le n-octanol, l'iso-octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol,
15 le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

20 1.15. Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol,
25 le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-
30 [2.2.2]octane.

1.16. Esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylacétique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol,
35 le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle),

le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octane.

- 5 1.17. Amides de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl]propionyloxy)éthyl]oxamide (Naugard®XL-1
10 fourni par Uniroyal).

1.18. Acide ascorbique (vitamine C)

- 1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-
15 *p*-phénylènediamine, N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1-éthyl-3-méthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1-méthylheptyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-dicyclohexyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-diphényl-*p*-phénylènediamine,
20 N,N'-bis(2-naphtyl)-*p*-phénylènediamine, N-isopropyl-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, 4-(*p*-toluène-sulfamoyl)diphénylamine, N,N'-diméthyl-
25 N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine, diphénylamine, N-allyldiphénylamine, 4-isopropoxydiphénylamine, N-phényl-1-naphtylamine, N-(4-*tert*-octylphényl)-1-naphtylamine, N-phényl-2-naphtylamine, diphénylamine octylée telle que la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol,
30 4-butyrylaminophénol, 4-nonanoylaminophénol, 4-dodécanoylaminophénol, 4-octadécanoylaminophénol, bis(4-méthoxyphényl)amine, 2,6-di-*tert*-butyl-4-diméthylaminométhylphénol, 2,4'-diaminodiphénylméthane, 4,4'-diaminodiphénylméthane, N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 1,2-bis-
35 [(2-méthylphényl)aminoléthane, 1,2-bis(phénylamino)propane, (*o*-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-diméthylbutyl)phényl]amine, N-phényl-1-naphtylamine *tert*-octylée, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de

nonyldiphénylamine mono- et dialkylées, mélange de dodécyl-
 diphénylamine mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/
 isohexyldiphénylamine mono- et dialkylées, mélange de
tert-butyldiphénylamine mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-
 5 3,3-diméthyl-4H-1,4-benzothiazine, phénothiazine, mélange
 de *tert*-butyl/*tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées,
 mélange de *tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées,
 N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphtényl-1,4-diamino-
 but-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yl)-
 10 hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-
 pipérid-4-yle), 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one,
 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.

2. Absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière

2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :
 15 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-
tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-*tert*-butyl-
 2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-
 tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-
 butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-
 20 butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole,
 2-(3'-*sec*-butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,
 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-
tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-
 (α,α-diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-
 25 *tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-
 5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyl-
 oxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole,
 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-
 phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-
 30 5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-
 butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzo-
 triazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyl-
 éthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-
 2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-[3'-*tert*-butyl-
 35 2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)phényl]benzo-
 triazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-
 6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-estérification

du 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxy-phényl]-2H-benzotriazole avec le polyéthylène-glycol 300 ;
 $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_n$ où $R = 3'$ -*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle ; 2-[2'-hydroxy-3'-(α,α -diméthylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl]benzotriazole, 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-5'-(α,α -diméthylbenzyl)phényl]benzotriazole.

2.2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octyloxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

2.3. Esters d'acides benzoïques substitués et non substitué, par exemple : salicylate de 4-*tert*-butylphényle, salicylate de phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)résorcinol, benzoylrésorcinol, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-*tert*-butylphényle.

2.4. Acrylates, par exemple : α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle, α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'isooctyle, α -carbométhoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de butyle, α -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que le complexe à 1:1 ou 1:2, avec ou sans ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques, par exemple de l'ester méthylique ou éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes du nickel avec des cétoximes, par exemple avec la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands supplémentaires.

2.6. Amines à empêchement stérique, par exemple : sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), sébacate de
5 bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), *n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), produit de condensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, produits de condensation linéaires
10 ou cycliques 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-triazine, nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), 1,1'-(éthane-1,2-diyl)-
15 bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 2-*n*-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), 3-*n*-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione,
20 sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), produits de condensation linéaires ou cycliques 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, produit
25 de condensation de la 2-chloro-4,6-bis(4-*n*-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, 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-aminopropyl-
30 amino)éthane, 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, mélange de 4-hexadécyloxy- et 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétra-
35 méthylpipéridines, produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, produit de

condensation du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane et de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine ainsi que de la 4-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (CAS Reg. N° [136504-96-6], N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide, 5 N-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide, 2-undécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4.5]décane, produit réactionnel du 7,7,9,9-tétraméthyl-2-cycloundécyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane et de l'épichlorhydrine, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-10 4-pipéridyloxycarbonyl)-2-(4-méthoxyphényl)éthène, N,N'-bisformyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-hexaméthylènediamine, diester de l'acide 4-méthoxyméthylène-malonique avec la 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-hydroxypipéridine, poly[méthylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)]-15 siloxane, produit réactionnel d'un copolymère anhydride maléique/ α -oléfine avec la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-amino-pipéridine ou la 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-aminopipéridine.

2.7. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-20 butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butoxanilide, mélanges d'*ortho*- et *para*-diméthoxy-oxanilides et mélanges 25 de *o*- et *p*-diéthoxy-oxanilides.

2.8. 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple : 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-di-30 méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-35 4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,

2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphényle]-4,6-bis(2,4-diméthylphényle)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxypropoxy)phényle]-4,6-bis(2,4-diméthylphényle)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényle-4,6-diphényle-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényle)-4,6-diphényle-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phényle]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphényle)-4-(4-méthoxyphényle)-6-phényle-1,3,5-triazine, 2-{2-hydroxy-4-[3-(2-éthylhexyle-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phényle}-4,6-bis(2,4-diméthylphényle)-1,3,5-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényle-oxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyle-4-hydroxyphénylepropionyle)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidène)dihydrazide oxalique, oxanilide, dihydrazide isophtalique, bisphénylehydrazide sébacique, N,N'-diacétyldihydrazide adipique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydrazide oxalique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydrazide thiodipropionique.

4. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyle, phosphites de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,6-di-*tert*-butyle-4-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyle-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, triphosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-biphényle-*lène*-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyle-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyle-12-méthyle-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyle-6-méthylphényle) et de méthyle,

phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle, 2,2',2''-nitrilo[tris(phosphite de 3,3',5,5'-tétr-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et d'éthyle)], phosphite de 3,3',5,5'-tétr-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et de 2-éthylhexyle.

5. Hydroxylamines, par exemple : N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditétradécylhydroxylamine, N,N-dihexadécylhydroxylamine, N,N-dioctadécylhydroxylamine, N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitrone, N-éthyl-alpha-méthyl-nitrone, N-octyl-alpha-heptylnitrone, N-lauryl-alpha-undécyl-nitrone, N-tétradécyl-alpha-tridécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-pentadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-pentadécyl-nitrone, N-heptadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-hexadécyl-nitrone, nitrone dérivée de N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

7. Agents de synergie sulfurés, par exemple : thiodipropionate de dilauryle ou thiodipropionate de distéaryle.

8. Composés éliminant les peroxydes, par exemple : esters d'acide β -thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécyle, mercaptobenzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis-(β -dodécylmercapto)propionate de pentaérythritol.

9. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.

10. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, cyanurate de triallyle, dérivés d'urée, dérivés d'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthannes, sels de métaux alcalins et sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que

le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le béhénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatécholates d'antimoine ou pyrocatécholates de zinc.

- 5 11. Agents de nucléation, par exemple : substances minérales telles que le talc, des oxydes métalliques tels que le bioxyde de titane ou l'oxyde de magnésium, des phosphates, carbonates ou sulfates, de préférence de métaux alcalino-terreux ; composés organiques tels que des acides mono- ou
- 10 polycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide 4-*tert*-butylbenzoïque, l'acide adipique, l'acide diphénylacétique, le succinate de sodium ou le benzoate de sodium ; composés polymères tels que des copolymères ioniques (ionomères).
12. Charges et agents de renforcement, par exemple :
- 15 carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, billes de verre creuses, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite, sciure fine de bois et farines ou fibres d'autres produits naturels, fibres synthétiques.
- 20 13. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnants, pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, agents de réglage d'écoulement, agents d'aviage optique, ignifugeants, agents antistatiques et agents gonflants.
- 25 14. Benzofurannones et indolinones, par exemple : composés proposés dans les documents US-4 325 863, US-4 338 244, US-5 175 312, US-5 216 052, US-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 ou EP-A-0 591 102, ou 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-*tert*-
- 30 butylbenzofuranne-2-one, 5,7-di-*tert*-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)phényl]benzofuranne-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)benzofuranne-2-one], 5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-éthoxyphényl)benzofuranne-2-one, 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzo-
- 35 furanne-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,4-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(2,3-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one.

Le rapport en poids du produit ou mélange selon la présente invention aux additifs classiques peut être, par exemple, de 1:0,5 à 1:5.

Les produits ou mélanges de la présente invention
5 peuvent également être utilisés comme stabilisants, notamment comme stabilisants à la lumière, pour presque toutes les matières connues dans la technologie de la reproduction photographique et d'autres techniques de reproduction, comme décrit par exemple dans *Research Disclosure* 1990, 31429
10 (pages 474 à 480).

L'invention est illustrée plus en détail par les Exemples suivants. Les parties et les pourcentages sont tous exprimés en poids, sauf mention contraire.

Dans les formules développées des exemples suivants,
15 n' indique qu'il existe des motifs récurrents dans les molécules et que les produits obtenus ne sont pas uniformes.

La matière de départ présentée dans l'Exemple 1A est caractérisée par le poids moléculaire moyen en nombre $\bar{M}_n$ et la polydispersité $\bar{M}_p/\bar{M}_n$.

20 La CPG (chromatographie par perméation sur gel) est utilisée comme technique analytique pour séparer les molécules par leur différence de taille et obtenir les moyennes de poids moléculaires ($\bar{M}_p$, $\bar{M}_n$) ou une information sur la distribution de poids moléculaires des polymères.

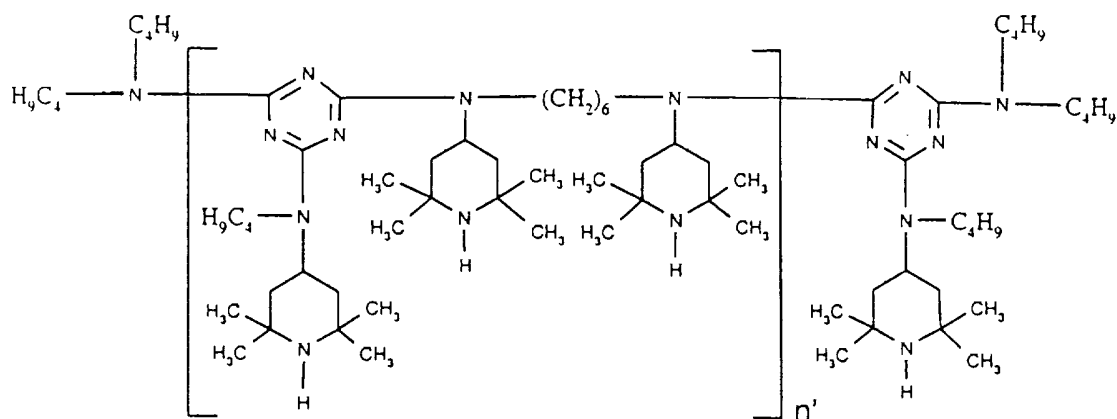
25 Cette technique est bien connue et décrite, par exemple, dans "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", de W.W. Yan et coll., édité par J. Wiley & Sons, N.Y., E.U.A., 1979, pages 4-8, 249-283 et 315-340.

Les analyses par CPG mentionnées dans les Exemples
30 suivants sont effectuées avec un appareil de CLHP type [®]TSP AS-1000, équipé d'un détecteur UV/visible [®]UV 1000 ayant une longueur d'onde de 250 nm. Un gel mixte "GPC-SS-250 x 7,7 mm x 3/8" [®]Valco-Microgel-3 est utilisé sous forme de colonne.

L'éluant (débit : 1 ml/min) est le tétrahydrofurane-
35 [®]Uvasol pour spectroscopie ([®]Merck-1.00016) + 0,02 mol/l de diéthanolamine ([®]Fluka 31590). 0,5 g de l'échantillon à examiner est dissous dans 100 ml de l'éluant.

Le volume d'injection est de 20 μ l et la période du chromatogramme est de 15 min.

Exemple I-1 : Préparation du produit de formule



A une solution agitée de 221,2 g (1,2 mole) de
 5 chlorure cyanurique dans 1286 g de xylène sous atmosphère
 d'azote, on ajoute 254,8 g (1,2 mole) de N-(2,2,6,6-tétra-
 méthyl-4-pipéridyl)-*n*-butylamine en 3 heures, en maintenant
 la température à environ 30°C pendant l'addition. On obtient
 une suspension épaisse mais facile à agiter, qui est
 10 maintenue à la température susmentionnée pendant 15 minutes
 de plus. Ensuite, un mélange de 176,3 g d'une solution
 aqueuse de NaOH à 30 % (en poids/volume) et 200 ml d'eau
 est ajouté en 1 heure à environ 30°C. Le mélange réactionnel
 est maintenu à environ 30°C pendant 2,5 heures de plus.
 15 Pendant ce temps, tous les solides sont dissous et il se
 forme une émulsion. Ensuite, la solution aqueuse basique
 est séparée.

La solution xylénique restante est chauffée à 50°C
 et l'on ajoute en 2 heures 236,8 g (0,6 mole) de N,N'-bis-
 20 (2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,6-hexanediamine dans
 200 g d'eau. Ensuite, on ajoute en 2 heures 176,3 g d'une
 solution aqueuse de NaOH à 30 % (en poids/volume). Pendant
 l'addition, la température est maintenue à environ 50°C.
 Ensuite, la température est élevée à environ 80°C en
 25 1-heure. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation
 à 80°C pendant 1,5 heure de plus.

La solution aqueuse basique est séparée à environ 80°C et 380 g de xylène sont éliminés par distillation sous vide (68-82°C/20-12,0 kPa).

A la solution organique maintenue à environ 80°C,
5 on ajoute en 5 minutes 118,4 g (0,3 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,6-hexanediamine. Ensuite, le mélange réactionnel est agité pendant 5 minutes et l'on ajoute en 5 minutes 92 g d'une solution aqueuse de NaOH à 30 % (en poids/volume) à environ 80°C. Ensuite,
10 le mélange réactionnel est transféré dans un réacteur tenant la pression. On ajoute 300 g d'eau et 170 g de xylène et, après fermeture du réacteur et établissement d'une atmosphère inerte avec de l'azote, la température est élevée à 160°C en 2 heures. Le mélange est maintenu à 160°C pendant
15 9 heures sous une pression de 0,54 MPa.

Après refroidissement à 60°C, on ajoute en 5 minutes 89,0 g (0,69 mole) de di-n-butylamine, puis on ajoute en 5 minutes 86,4 g d'une solution aqueuse de NaOH à 30 % (en poids/volume).

20 Après que le réacteur a été refermé, le mélange est chauffé à 160°C en 1 heure et maintenu à 160°C pendant 4 heures sous une pression de 0,5 MPa.

Après refroidissement à 60°C, on ajoute 130 g de xylène et 150 g d'eau. Le mélange est chauffé à 90°C sous
25 agitation. La solution aqueuse est séparée.

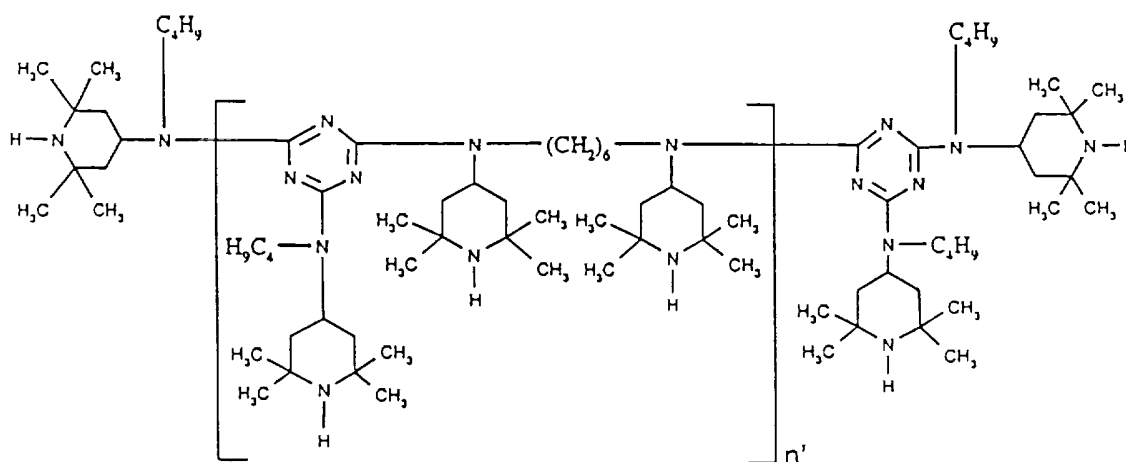
La phase organique est lavée deux fois avec 400 g d'eau et déshydratée par distillation azéotropique. La solution est refroidie à environ 30°C, filtrée et concentrée sous vide (125-230°C/35,0-0,1 kPa). Par refroidissement,
30 le produit fondu donne un solide.

Le point de fusion du produit obtenu est de 133-137°C.

$\bar{M}_n$ (par CPG = chromatographie par perméation sur gel)
= 2200 g/mol

35 $\bar{M}_p/\bar{M}_n = 1,6$

L'analyse CPG donne un chromatogramme tel que présenté sur la Figure 1.

Analyse du produit obtenu :Composé avec $n' = 1$: 39 mol %Composé avec $n' = 3$: 20 mol %Composé avec $n' = 5$: 9,3 mol %5 Composé avec $n' = 7$: 4,4 mol %Exemple I-2 : Préparation du produit de formule

A une solution de 55,3 g (0,3 mole) de chlorure cyanurique dans 250 ml de méthylisobutylcétone, maintenue à environ 5°C, on ajoute 63,7 g (0,3 mole) de N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)-*n*-butylamine, en maintenant la température à environ 5°C pendant l'addition.

Ensuite, on ajoute 40 ml d'eau ainsi qu'une solution aqueuse de NaOH à 30 % (en poids/volume).

Après l'addition, le mélange est réchauffé à la température ambiante et l'on ajoute à la température ambiante 59,2 g (0,15 mole) de N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)-1,6-hexanediamine dans 125 ml de méthylisobutylcétone.

Le mélange est ensuite chauffé à 60°C et, après une autre addition de 40 ml d'eau, maintenu à 60°C pendant 1 heure.

On ajoute 40 g d'une solution aqueuse de NaOH à 30 % (en poids/volume) et le mélange est chauffé à 70°C. Après $\frac{1}{2}$ heure, 200 ml de méthylisobutylcétone et 30 ml d'eau sont éliminés par distillation à 70°C sous un vide modéré.

Au mélange organique maintenu à 70°C, on ajoute 29,6 g (0,075 mole) de N,N'-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)-1,6-hexanediamine et encore 20 g d'une solution aqueuse de NaOH à 30 % (en poids/volume).

5 Ensuite, le mélange réactionnel est transféré dans un réacteur tenant la pression, on ajoute 50 ml de méthylisobutylcétone et 40 ml d'eau et, après fermeture du réacteur et établissement d'une atmosphère inerte avec de l'azote, la température est élevée à 160°C.

10 Le mélange est maintenu à 160°C pendant 4 heures sous une pression de 0,6 MPa.

 Après refroidissement à 60°C, on ajoute 36,6 g (0,17 mole) de N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)-n-butylamine ainsi que 20 g d'une solution aqueuse de NaOH
15 à 30 % (en poids/volume).

 Après que le réacteur a été refermé, le mélange est chauffé à 140°C et maintenu à 140°C pendant 4 heures sous une pression de 0,5 MPa.

 Après refroidissement à 50°C, on ajoute 125 ml de
20 méthylisobutylcétone et 100 ml d'eau.

 La solution aqueuse basique est séparée et la phase organique est lavée une fois avec 100 ml d'eau.

 La phase organique est concentrée sous vide à 220°C/2,0 kPa.

25 Le produit fondu forme un solide après refroidissement. Le produit solide obtenu présente un point de fusion de 172-174°C.

$\bar{M}_n$ (par CPG) = 2080 g/mol

$\bar{M}_p/\bar{M}_n = 1,52$

30 L'analyse CPG donne un chromatogramme tel que présenté sur la Figure 2.

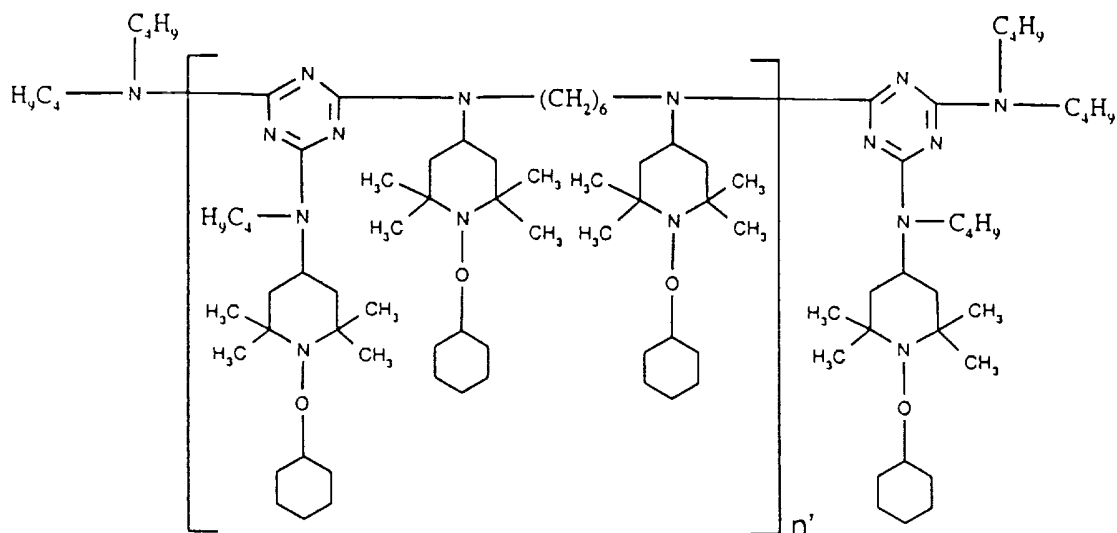
Analyse du produit obtenu :

Composé avec n' = 1 : 31 mol %

Composé avec n' = 3 : 23 mol %

35 Composé avec n' = 5 : 5 mol %

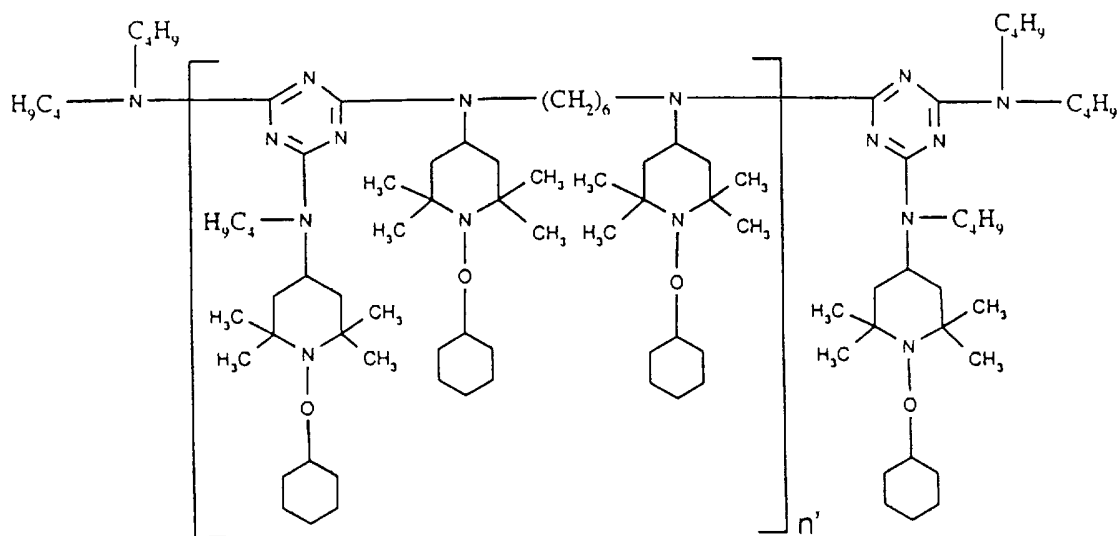
Composé avec n' = 7 : 1 mol %

Exemple 1 : Préparation du produit de formule

- Un ballon à 4 tubulures de 1,0 litre, avec agitation mécanique, est chargé avec 40,0 g (0,16 mole) du produit obtenu selon I-1, 0,40 g de MoO_3 et 320 ml de cyclohexane.
- 5 Le mélange est chauffé au reflux. On ajoute en 30 minutes 82,4 g (0,64 mole) d'hydroperoxyde de *t*-butyle à 70 %. L'eau est recueillie par distillation azéotropique et le chauffage au reflux est poursuivi pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est transféré dans un flacon en verre tenant la
- 10 pression avec agitation magnétique, et chauffé à 130°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à 70°C et MoO_3 est éliminé par filtration. Le filtrat est lavé avec une solution de 20 g de Na_2SO_3 dans 100 ml de H_2O pendant 1 heure à 60°C . Les phases sont séparées, la phase organique
- 15 est déshydratée sur MgSO_4 et le volume total est réduit à 100 ml. La solution est versée dans 500 ml de méthanol à 5°C . Le précipité est séparé par filtration et séché pour donner 52,8 g (95 % de la théorie). Le produit obtenu présente un intervalle de fusion de $140^\circ\text{--}170^\circ\text{C}$.
- 20 RMN de ^1H : 0,85-2,40 ppm (mélange complexe) ; 3,25-3,35 ppm (s, large, NCH_2) ; 3,62 ppm (s, large, NOCH) ; 4,90-5,40 ppm (large, NCH).
- RMN de ^{13}C : 81,8 ppm (NOCH) ; 165 ppm (C triaziniques).

Le rapport des protons à 3,25, 3,62 et 4,90 ppm est

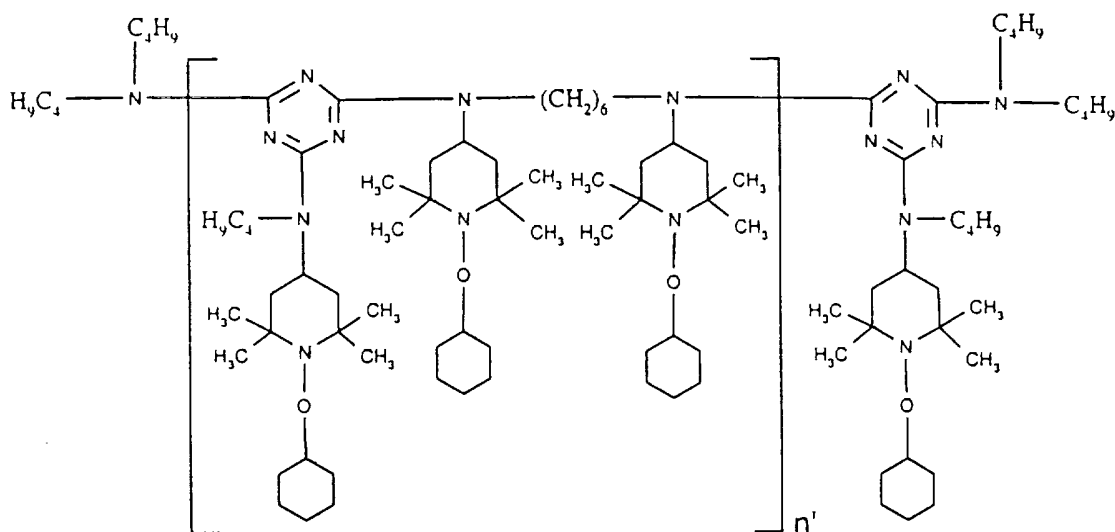
25 de 2:1:1.

Exemple 1-A : Préparation du produit de formule

Un mélange de 885 g (3,54 moles) du produit de l'Exemple I-1, 6000 g (71,4 moles) de cyclohexane et 2,2 g de trioxyde de molybdène est chauffé au reflux. On ajoute
 5 en 1 à 2 heures 3360 g (26,1 moles) d'hydroperoxyde de *t*-butyle aqueux à 70 % au mélange bouillant au reflux et l'eau est éliminée par distillation azéotropique. La masse réactionnelle est transférée dans un réacteur
 10 tenant la pression et chauffée à 125°C sous 0,21-0,35 MPa jusqu'à ce que la couleur rouge ait disparu. La masse réactionnelle brute est refroidie et traitée avec une solution aqueuse de sulfite de sodium pour détruire le peroxyde résiduel. La phase aqueuse est séparée et la phase organique est concentrée sous pression réduite en une masse
 15 fondue qui est introduite lentement dans du méthanol froid pour donner, après filtration, un produit solide d'un blanc cassé.

Valeurs moyennes de transmission (10 % dans le toluène) :

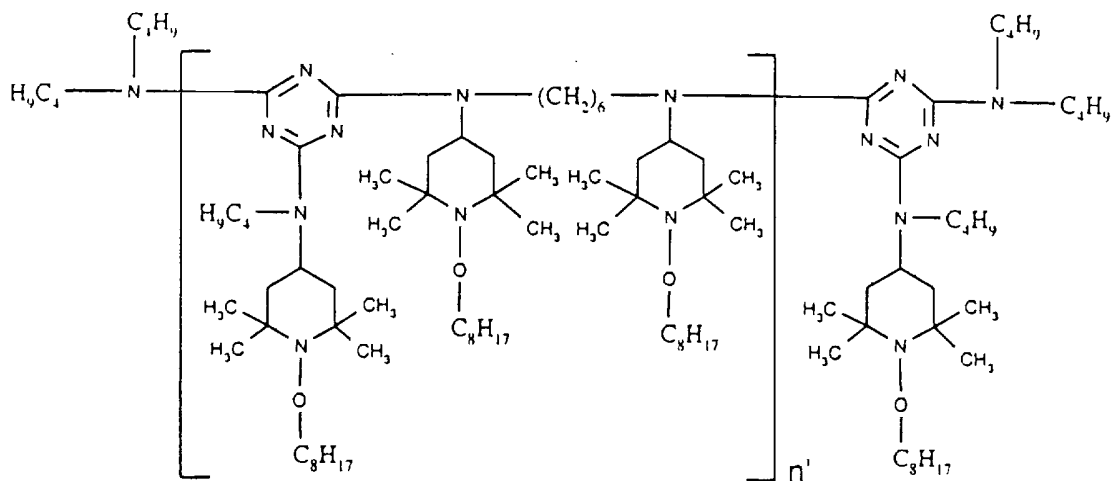
20 425 nm = 21,8 % ;
 450 nm = 37,4 % ;
 475 nm = 62,6 %

Exemple 1-B : Préparation du produit de formule

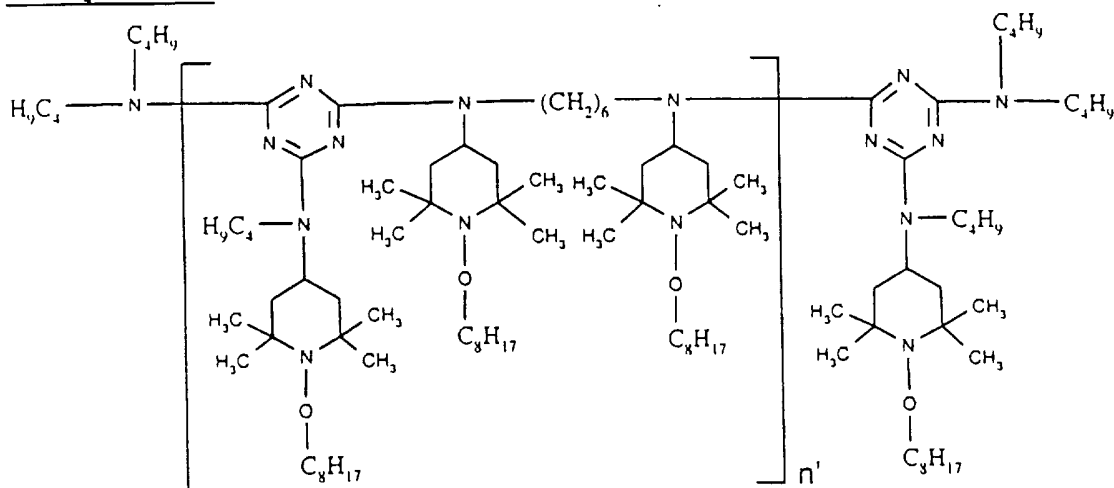
On reprend le mode opératoire de l'Exemple 1-A, excepté que, pendant le traitement final, la masse fondue obtenue après élimination du cyclohexane est diluée avec de l'alcool *t*-butylique et concentrée à 50 % de matière sèche. La solution est refroidie et du méthanol froid est rapidement ajouté pour donner, après filtration, un produit solide d'un blanc cassé.

Valeurs moyennes de transmission (10 % dans le toluène) .:

425 nm = 57,0 % ;
450 nm = 71,5 % ;
475 nm = 79,7 %

Exemple 2 : Préparation du produit de formule

Le rapport des protons à 3,25 et 4,90 est de 2:1.
Exemple 2-A : Préparation du produit de formule



Un mélange de 1304 g (5,21 moles) du produit de l'Exemple I-1, 10,3 kg (90,2 moles) d'octane et 4,0 g de trioxyde de molybdène est chauffé au reflux. On ajoute en 1 à 2 heures 3873 g (30,1 moles) d'hydroperoxyde de *t*-butyle aqueux à 70 % au mélange bouillant au reflux et l'eau est éliminée par distillation azéotropique. La masse réactionnelle est chauffée au reflux à la pression atmosphérique jusqu'à ce que la couleur rouge ait disparu. La masse réactionnelle brute est refroidie et traitée avec une solution aqueuse de sulfite de sodium pour détruire le peroxyde résiduel. La phase aqueuse est séparée et la phase organique est concentrée sous pression réduite en une masse fondue qui est introduite lentement dans du méthanol froid pour donner, après filtration, un produit solide d'un blanc cassé.

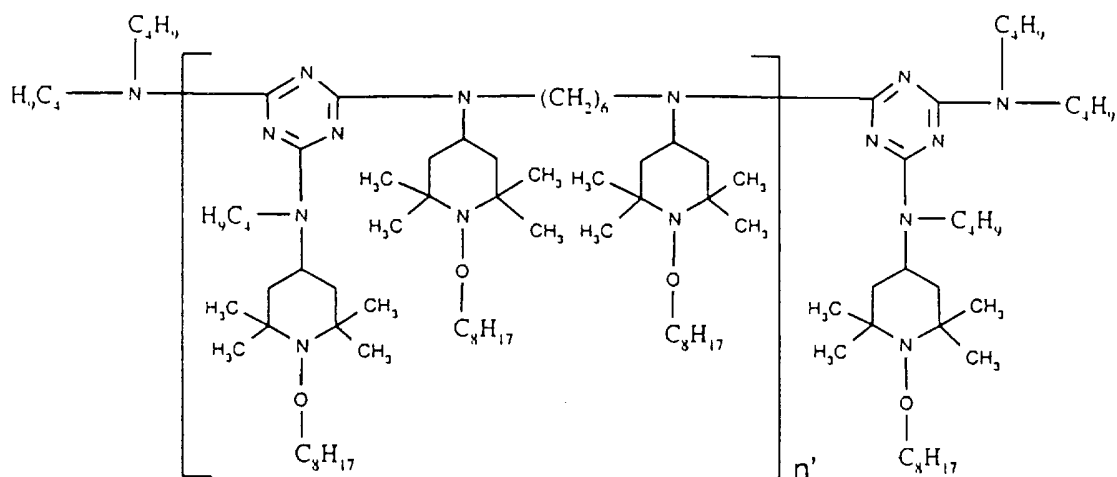
Valeurs moyennes de transmission (10 % dans le xylène) :

425 nm = 39,3 % ;

450 nm = 75,1 % ;

475 nm = 87,3 %

Exemple 2-B : Préparation du produit de formule



On reprend le mode opératoire de l'Exemple 2-A, excepté que, pendant le traitement final, la masse fondue obtenue après élimination de l'octane est diluée avec de l'alcool *t*-butylique et concentrée jusqu'à 50 % de matière sèche. La solution est refroidie et du méthanol froid est rapidement ajouté pour donner, après filtration, un produit solide d'un blanc cassé.

Valeurs moyennes de transmission (10 % dans le toluène) :

425 nm = 59,8 % ;

450 nm = 82,5 % ;

475 nm = 91,2 %

5 Exemple I-A : Action de stabilisation à la lumière
dans des fibres de polypropylène

Dans un mélangeur lent, 2,5 g du stabilisant indiqué au Tableau 1, 1 g de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butyl-phényle), 1 g de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate
10 monoéthylique de calcium, 1 g de stéarate de calcium et 2,5 g de bioxyde de titane sont mélangés avec 1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice de fluidité à chaud de 12 g/10 min (mesuré à 230°C et 2,16 kg).

Les mélanges sont extrudés à 200-230°C pour former
15 des granulés de polymère qui sont ensuite transformés en fibres en utilisant un appareil de type pilote [[®]Leonard-Sumirago (VA) Italie] et en opérant dans les conditions suivantes :

20 Température d'extrudeuse : 230-245°C
 Température de tête : 255-260°C
 Rapport d'étirage : 1:3,5
 Masse linéique : 11 dtex par filament.

Après avoir été montées sur un carton blanc, les fibres ainsi produites sont exposées dans un appareil
25 Weather-O-Meter 65WR (ASTM D2565-85) avec une température de panneau noir de 63°C.

Pour des échantillons prélevés après divers temps d'exposition à la lumière, la ténacité résiduelle est mesurée avec un extensomètre à vitesse constante et l'on
30 calcule ensuite le temps d'exposition, en heures, nécessaire pour réduire de moitié la ténacité initiale (T_{50}).

TABLEAU 1

<u>Stabilisant</u>	<u>T_{50} (heures)</u>
Composé de l'Exemple I-1	3490

35 Le composé indiqué au Tableau 1 manifeste une bonne activité de stabilisation à la lumière dans les fibres de polypropylène.

Exemple I-A : Interaction avec un pigment dans des plaques de polypropylène

On ajoute 5,625 g du stabilisant indiqué au Tableau 2, 13,500 g de Pigment Bleu 15 "Flush" (mélange à 50 % dans du polyéthylène) et 25,875 g de poudre de polypropylène (ayant un indice de fluidité à chaud d'environ 14, mesuré à 230°C et 2,16 kg) pour charger un mélangeur interne Haake® à la température ambiante (®Haake Buchler Rheochord System 40 utilisant un Rheomixer en 3 pièces de 60 cm³ avec des palettes à came). Les palettes à came tournent à 5 tr/min. Un piston ferme le bol sous un poids de 5 kg. La température est élevée à 180°C et maintenue à 180°C. Le temps total est de 30 minutes.

Le mélange est retiré à 180°C au bout de 30 minutes et refroidi à la température ambiante. Le mélange ainsi obtenu - appelé le "concentré" - doit être utilisé de nouveau.

On ajoute 0,900 g de ce concentré, 3,600 g de bioxyde de titane "Flush" (mélange à 50 % dans du polyéthylène) et 40,500 g de poudre de polypropylène (ayant un indice de fluidité à chaud d'environ 14, mesuré à 230°C et 2,16 kg) dans un bol de mélangeur ®HAAKE à 160°C. Les palettes à came tournent à 20 tr/min. Un piston ferme le bol sous un poids de 5 kg. La température est élevée à 170°C et la vitesse de rotation est augmentée à 125 tr/min. Le temps total est de 30 minutes.

Le mélange fondu est retiré à 170°C, transféré dans un outil à main à la température ambiante et transformé en une plaque ronde de 1 mm x 25 mm de diamètre. Le mélange ainsi obtenu est appelé le "mélange dilué" et la plaque la "plaque de mélange dilué".

On mesure la différence de couleur, delta E (équation de différence de couleur de la CIE) de l'échantillon de plaque de mélange dilué contenant le stabilisant indiqué au Tableau 2 comparé à la plaque de mélange dilué témoin sans stabilisant. La mesure est effectuée en utilisant un Spectrophotomètre modèle CS-5 de Applied Color Systems (E.U.A.).

Les paramètres de mesure employés sont : intervalle de balayage de 400 à 700 nm, petit champ de vision, réflectance, source étalon D65, observateur à 10 degrés.

Les conditions opératoires ci-dessus sont établies de manière à simuler la fabrication de concentrés (mélanges-mâtres) de pigments et stabilisants et la dilution subséquente pour former des articles finis en matière plastique.

Une valeur delta E élevée dénote une agglomération de pigment et une mauvaise dispersion. Une valeur delta E de 0,5 ou moins n'est pas discernable à l'oeil.

TABLEAU 2

<u>Stabilisant</u>	<u>Delta E</u>
Composé de l'Exemple I-1	0,5

Le stabilisant indiqué au Tableau 2 manifeste une faible interaction avec le pigment dans des plaques de polypropylène. Cette caractéristique est avantageuse.

Exemple I-C : Action de stabilisation à la lumière dans des bandes de polypropylène

Dans un turbomélangeur, 1 g du composé indiqué au Tableau 3, 1 g de phosphite tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), 0,5 g de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate] de pentaérythritol et 1 g de stéarate de calcium sont mélangés avec 1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice de fluidité à chaud de 2,1 (mesuré à 230°C et 2,16 kg).

Les mélanges sont extrudés à 200-220°C pour former des granulés de polymère qui sont ensuite transformés en bandes étirées ayant une épaisseur de 50 µm et une largeur de 2,5 mm, en utilisant un appareil de type semi-industriel [®Leonard-Sumirago (VA), Italie] et en opérant dans les conditions suivantes :

Température d'extrudeuse : 210-230°C
 Température de tête : 240-260°C
 Rapport d'étirage : 1:6

Les bandes ainsi produites sont montées sur un carton blanc et exposées dans un appareil Weather-O-Meter 65WR

(ASTM D2565-85) avec une température de panneau noir de 63°C.

La ténacité résiduelle est mesurée au moyen d'un extensomètre à vitesse constante sur des échantillons
5 prélevés après divers temps d'exposition à la lumière, et l'on calcule d'après ces valeurs le temps, en heures, nécessaire pour réduire de moitié la ténacité initiale (T_{50}).

TABLEAU 3

10	<u>Stabilisant</u>	<u>T_{50} (heures)</u>
	Composé de l'Exemple I-1	3170

Le composé indiqué au Tableau 3 manifeste une bonne activité de stabilisation à la lumière dans des bandes de polypropylène.

15 Exemple I-D : Action antioxydante dans des plaques de polypropylène

Dans un mélangeur lent, 1 g du composé indiqué au Tableau 4 et 1 g de stéarate de calcium sont mélangés avec 1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice
20 de fluidité à chaud de 4,3 (mesuré à 230°C et 2,16 kg).

Les mélanges sont extrudés à 200-220°C pour former des granulés de polymère qui sont ensuite transformés en plaques de 1 mm d'épaisseur par moulage par injection à 220°C.

25 Les plaques sont ensuite découpées au moyen d'une matrice DIN 53451 et les éprouvettes obtenues sont exposées dans un four à circulation d'air forcée maintenu à une température de 135°C.

On contrôle les éprouvettes à intervalles réguliers
30 en les pliant à 180° afin de déterminer le temps (en heures) nécessaire pour les fracturer.

TABLEAU 4

	<u>Stabilisant</u>	<u>Temps jusqu'à fracture</u> <u>(heures)</u>
35	Composé de l'Exemple I-1	1830

Le composé indiqué au Tableau 4 est un bon anti-oxydant dans des plaques de polypropylène.

Exemple I-E : Couleur de plaques de polypropylène
après vieillissement au four

Dans un mélangeur lent, 5 g du composé indiqué au Tableau 5, 1 g de phosphite de tris[2,4-di-*tert*-butylphényle], 1 g de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythritol et 1 g de stéarate de calcium sont mélangés avec 1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice de fluidité à chaud de 2,1 (mesuré à 230°C et 2,16 kg).

10 Les mélanges sont extrudés deux fois à 200-220°C pour former des granulés de polymère qui sont ensuite transformés en plaques de 1 mm d'épaisseur par moulage par compression à 230°C pendant 6 minutes.

Les plaques sont ensuite exposées pendant sept jours dans un four à circulation d'air forcée maintenu à 120°C. Après l'exposition dans le four, on mesure l'Indice de Jaunissement (IJ) des plaques selon la norme ASTM D1925 en utilisant un chromomètre [®]MINOLTA CR 210 (MINOLTA - Japon).

TABLEAU 5

20	<u>Stabilisant</u>	<u>IJ selon ASTM D1925</u>
	Composé de l'Exemple I-1	18,7

Les plaques de polypropylène stabilisées avec le composé indiqué au Tableau 5 ont un bon Indice de Jaunissement après vieillissement au four.

25 Exemple I-F : Moulage par rotation

Du polyéthylène basse densité linéaire (copolymère avec l'hexène, [®]Quantum MP635-661 ; IF = 6,5 dg/min ; masse volumique = 0,935 g/cm³), contenant 0,05 % de stéarate de zinc, 0,05 % de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythritol et 0,10 % de phosphite de tris[2,4-di-*tert*-butylphényle], est mélangé à sec avec 0,17 % du composé de l'Exemple I-1, puis mélangé par fusion à 234°C en formant des granulés. La résine granulée entièrement formulée est broyée en une poudre au moyen d'un broyeur

30 Modèle 50 de Reduction Engineering (taille des particules entre 0,149 mm et 0,50 mm). La résine broyée est placée dans un moule en aluminium coulé (40,6 × 40,6 × 40,6 cm) qui est mis en rotation biaxiale dans un four à gaz dans un appareil

de moulage par rotation de laboratoire (FSP M20 ®Clamshell). Les conditions opératoires sont : 15 min à 288°C (Condition 1) ou 12 min à 316°C (Condition 2).

a) Détermination de couleur

5 Les boîtes moulées sont découpées en plaques de 50,8 × 50,8 mm et exposées dans un four à tirage forcé Blue M à 120°C. L'indice de jaunissement est déterminé sur un spectrophotomètre de Applied Color Systems dans le mode de réflectance selon la norme ASTM D1925.

10 Les échantillons contenant le composé de l'Exemple I-1 sont peu colorés après le moulage et après le vieillissement thermique.

b) Activité de stabilisation à la lumière ultraviolette

15 D'autres plaques de 50,8 × 50,8 mm découpées dans les boîtes moulées sont exposées dans un Weather-O-Meter à arc au xénon ®Atlas selon la norme ASTM G26 à une température du panneau noir de 63°C, 0,35 kW/cm² à 340 nm. Des échantillons sont mis à l'essai périodiquement pour déterminer la variation de résistance au choc en utilisant une tour
20 de chute ®Dynatup, modèle 8250. Un échec dans cet essai est déterminé en constatant la perte de résistance au choc des plaques. Le système stabilisant est d'autant plus efficace qu'il faut plus de temps pour qu'apparaisse cette perte de propriétés.

25 Les plaques contenant le composé de l'Exemple I-1 manifestent une bonne activité de stabilisation à la lumière, comme déterminé par les critères ci-dessus.

Exemple A :

Des granulés d'oléfine thermoplastique pigmentée
30 (OTP) sont préparés en mélangeant un mélange de polyoléfines (polypropylène contenant un copolymère éthylène-propylène ; ®Polytrope TPP 518-01 de A. Schulman, Inc. ; Akron, Ohio, E.U.A.) avec les additifs énumérés ci-dessous dans une extrudeuse à simple vis de 2,54 cm ®Superior/MPM équipée
35 d'une vis à usage général (L/D = 24:1) à 200°C, en le refroidissant dans un bain d'eau et en le transformant en granulés. Avant extrusion et moulage, les additifs sont mélangés à sec dans un sécheur à tambour.

Additifs :

0,25 %^{*)} de ®Red 3B (Pigment Rouge 177, Color Index 65300),

0,2 %^{*)} de 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*tert*-amylphényl)benzo-
triazole,

5 0,2 %^{*)} de sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-
4-pipéridyle),

0,1 %^{*)} de stéarate de calcium,

environ 10 %^{*)} de talc et

les stabilisants énumérés au Tableau 6

10 -----

*) Pour cent en poids par rapport au mélange de polyoléfines

Les granulés résultants sont moulés en plaques de
5,08 × 5,08 cm et 1,524 mm d'épaisseur à environ 190°C dans
une machine de moulage par injection ®BOY 30M.

15 Les plaques d'essai sont montées sur des cadres
métalliques et exposées dans un appareil Weather-O-Meter à
arc au xénon ®Atlas Ci65 à une température du panneau noir
de 70°C, 0,55 W/m² à 340 nanomètres et 50 % d'humidité
relative avec des cycles intermittents de lumière/obscurité
20 et pulvérisation d'eau (Méthode d'essai de ®Society of
Automotive Engineers - SAE J 1960 - Conditions d'extérieur
d'automobile).

Les mesures de brillant des éprouvettes sont
effectuées sur un appareil de mesure de voile/brillant

25 ®BYK-GARDNER à 60° selon la norme ASTM D523.

Les résultats sont présentés au Tableau 6.

TABLEAU 6

	Stabilisants	Rétention du brillant après le nombre d'heures dans le Weather-O-Meter	
		0 heure (=0 kJ/m ^{2**})	1890 heures (=2500 kJ/m ^{2**})
30	0,05 % ^{*)} de tétrakis[3-(3,5-di- <i>tert</i> - butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythritol 0,05 % ^{*)} de phosphite de tris[2,4-di- <i>tert</i> -butylphényle] 0,20 % ^{*)} du composé de l'Exemple 1	100,0 %	90,5 %

5	0,05 % ^{*)} de tétrakis[3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythritol	100,0 %	91,9 %
	0,05 % ^{*)} de phosphite de tris[2,4-di- <i>tert</i> -butylphényle]		
	0,20 % ^{*)} du composé de l'Exemple 2		
10	0,05 % ^{*)} d'hydroxylamine de di(suif hydrogéné)	100,0 %	87,3 %
	0,20 % ^{*)} du composé de l'Exemple 1		
	0,05 % ^{*)} d'hydroxylamine de di(suif hydrogéné)	100,0 %	88,0 %
	0,20 % ^{*)} du composé de l'Exemple 2		

^{*)} Pour cent en poids par rapport au mélange de polyoléfines

^{**)} Exprime l'énergie incidente en kJ/m², mesurée à 340 nm.

15 Les formulations contenant les stabilisants énumérés
au Tableau 6 manifestent une bien plus grande résistance
à la photodégradation que celles ne contenant pas ces
stabilisants. Les éprouvettes non stabilisées présentent
rapidement une rupture sous l'exposition à la lumière ultra-
20 violette mentionnée ci-dessus.

Exemple B :

Du polypropylène de qualité pour fibres, contenant
0,05 % en poids de stéarate de calcium et 0,05 % en poids
d'hydroxylamine de di(suif hydrogéné) comme stabilisants
25 de base, est mélangé à sec avec le stabilisant indiqué
au Tableau 7, puis mélangé par fusion à 234°C en formant
des granulés. La résine granulée entièrement formulée est
ensuite filée en fibre à 246°C ou 274°C en utilisant une
extrudeuse pour fibre de Hills®, modèle de laboratoire.
30 Le câble filé de 41 filaments est étiré à un rapport de
1:3,2 pour donner un titre final de 615/41.

Des "chaussettes" sont tricotées avec le poly-
propylène stabilisé sur un métier à tricoter d'analyse
®Lawson-Hemphill et exposées dans un appareil Weather-
35 O-Meter à arc au xénon ®Atlas en utilisant des conditions

d'intérieur d'automobile SAE J1885 à une température du panneau noir de 89°C, 0,55 kW/cm² à 340 nm, sans cycle de pulvérisation. Un échec dans cet essai est déterminé en constatant la rupture physique de la chaussette lorsqu'elle est "grattée" avec une tige de verre émoussée. Le stabilisant est d'autant plus efficace que le temps est plus long avant que se produise cette rupture franche.

Les résultats sont présentés au Tableau 7.

TABLEAU 7

10	Stabilisant	Temps de rupture franche de la fibre filée à 246°C	Temps de rupture franche de la fibre filée à 274°C
	Aucun	192 heures	96 heures
	0,25 % en poids du composé de l'Exemple 1	600 heures	408 heures
15	0,25 % en poids du composé de l'Exemple 2	600 heures	408 heures

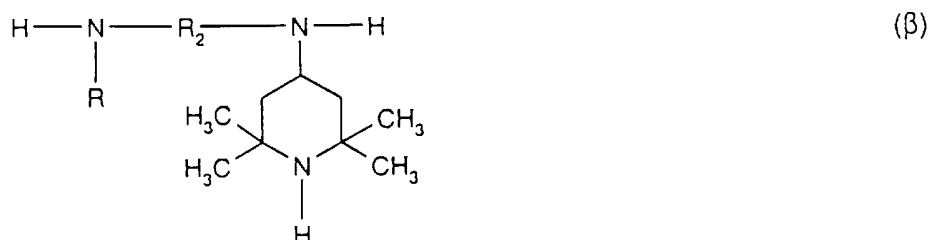
REVENDICATIONS

1. Produit caractérisé en ce qu'il peut être obtenu

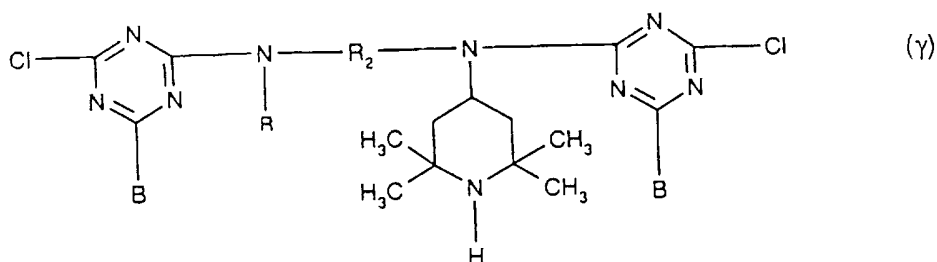
1) en faisant réagir un composé de formule (α)



avec un composé de formule (β)



5 en un rapport stoechiométrique pour obtenir un composé de formule (γ)



2) en faisant réagir le composé de formule (β) avec le composé de formule (γ) en un rapport molaire de 0,4:1 à 0,75:1 ;

10 3) en faisant réagir les groupes terminaux de formule (δ)



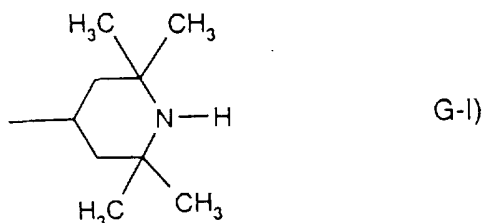
présents dans le produit de la réaction 2) avec un composé de formule (ϵ)



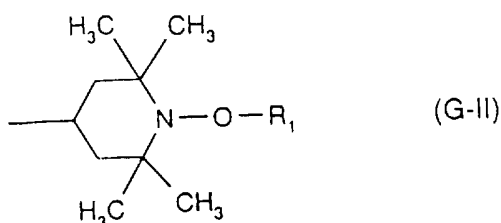
15 en un rapport molaire de 2:1,7 à 2:3 ;

les réactions 1) à 3) étant effectuées dans un solvant organique en présence d'une base minérale ; et

4) en convertissant les groupes de formule (G-I)



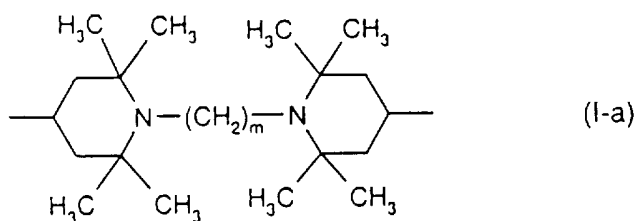
présents dans le produit de la réaction 3) en groupes de
5 formule (G-II)

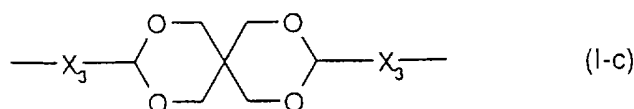
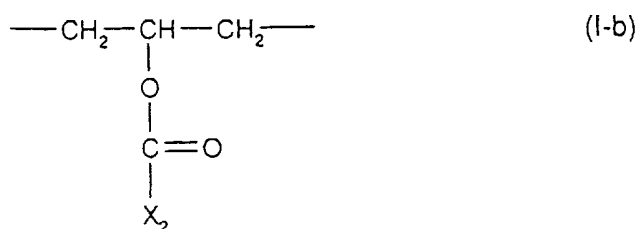


ladite conversion étant effectuée en faisant réagir le produit de la réaction 3) avec un hydroperoxyde dans un solvant hydrocarboné en présence d'un catalyseur décomposant les peroxydes ; et, dans les formules ci-dessus,

10 R_1 est un groupe hydrocarbyle, ou bien $-O-R_1$ est le groupe oxyde ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alcénylène en C_4-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)-di(cycloalkylène en C_5-C_7), phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ou alkylène en C_4-C_{12} interrompu par un groupe pipérazine-1,4-diyle, par $-O-$ ou par $>N-X_1$, X_1 étant un groupe acyle en C_1-C_{12} ou (alcoxy en C_1-C_{12})carbonyle ou ayant l'une des significations données pour R_4 ci-dessous ; ou bien R_2 est un
20 groupe de formule (I-a), (I-b) ou (I-c)



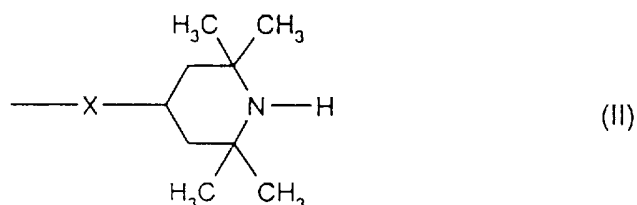


m étant 2 ou 3,

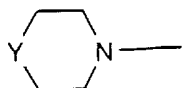
X₂ étant un groupe alkyle en C₁-C₁₈, un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe phényle non substitué
5 ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ; et

les radicaux X₃ étant chacun, indépendamment de
10 l'autre, un groupe alkylène en C₂-C₁₂ ;

A est -OR₃, -N(R₄)(R₅) ou un groupe de formule (II)



R₃, R₄ et R₅, qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C₁-C₁₈, un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ non substitué ou substitué par 1, 2 ou
15 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe alcényle en C₃-C₁₈, un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄,
20 un groupe tétrahydrofurfuryle ou un groupe alkyle en C₂-C₄ substitué à la position 2, 3 ou 4 par -OH, par un groupe alcoxy en C₁-C₈, par un groupe di(alkyle en C₁-C₄)amino ou par un groupe de formule (III)



(III)

Y étant -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- ou >N-CH₃ ;

et R₃ peut aussi être l'hydrogène, ou -N(R₄)(R₅) peut être un groupe de formule (III) ;

X est -O- ou >N-R₆ ;

- 5 R₆ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈, un groupe alcényle en C₃-C₁₈, un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes
- 10 alkyle en C₁-C₄, un groupe tétrahydrofurfuryle, un groupe de formule (G-I) ou un groupe alkyle en C₂-C₄ substitué à la position 2, 3 ou 4 par -OH, par un groupe alcoxy en C₁-C₈, par un groupe di(alkyle en C₁-C₄)amino ou par un groupe de formule (III) ;

- 15 R a l'une des significations données pour R₆ ; et B a l'une des significations données pour A.

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

- 20 R₂ est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, cycloalkylène en C₅-C₇, (cycloalkylène en C₅-C₇)-di(alkylène en C₁-C₄), (alkylène en C₁-C₄)-di(cycloalkylène en C₅-C₇), phénylène-di(alkylène en C₁-C₄) ou alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par -O- ou par >N-X₁, X₁ étant un groupe acyle en C₁-C₁₂ ou (alcoxy en C₁-C₁₂)carbonyle ou ayant l'une des significations
- 25 cations données pour R₄ ; ou bien R₂ est un groupe de formule (I-b) ;

- 30 R₃, R₄ et R₅, qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C₁-C₁₈, un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, ou un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄ ; et

R_3 peut aussi être l'hydrogène, ou $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe de formule (III) ; et

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe de formule (G-I).

3. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe de formule (G-I).

10 4. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{10} , cyclohexylène, cyclohexylène-di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)-dicyclohexylène ou phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ;

15 R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C_1-C_{12} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_7 non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe
20 benzyle non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ; ou bien $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe de formule (III) ; et

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_7 non substitué ou substitué par 1, 2 ou
25 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe benzyle non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe de formule (G-I).

5. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

30 R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_8 ;

R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont chacun un groupe alkyle en C_1-C_8 , un groupe cyclohexyle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe phényle non substitué ou substitué par
35 un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe benzyle, ou bien $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe 4-morpholinyle ; et

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_8 , un groupe cyclohexyle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe benzyle ou un groupe de formule (G-I).

5 6. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

R_1 est un groupe octyle ou cyclohexyle, et
le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est,
selon R_1 , l'octane ou le cyclohexane ;

10 R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_6 ;

A est $-N(R_4)(R_5)$ ou un groupe de formule (II) ;

R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont
des groupes alkyle en C_1-C_8 ; ou bien $-N(R_4)(R_5)$ peut être
un groupe 4-morpholinyle ;

15 X est $>N-R_6$;

R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_8 ; et

B a l'une des significations données pour A.

7. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

20 R_1 est un groupe octyle ou cyclohexyle, et
le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est,
selon R_1 , l'octane ou le cyclohexane ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_6 ;

R est un groupe de formule (G-I) ;

25 A est $-N(R_4)(R_5)$;

R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont
des groupes alkyle en C_1-C_8 ;

B est un groupe de formule (II) ;

X est $>NR_6$; et

30 R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_8 .

8. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique dans les réactions 1) à 3) est un hydrocarbure aromatique ou une cétone aliphatique et la base minérale est l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde
35 de potassium, le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium.

9. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction 1) est conduite à une température de 10° à 90°C, la réaction 2) est conduite à une température de 110° à 200°C et la réaction 3) est conduite à une
5 température de 110° à 180°C.

10. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que les réactions 2) et 3) sont conduites sous pression.

11. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

10 R_1 est un groupe alkyle en C_5-C_{18} , un groupe alcényle en C_5-C_{18} , un groupe alcynyle en C_5-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe cycloalcényle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par un ou plusieurs
15 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe hydrocarbyle bicyclique ou tricyclique ayant 6 à 10 atomes de carbone ou un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ; et

20 le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est, selon R_1 , un alcane en C_5-C_{18} , un alcène en C_5-C_{18} , un alcyne en C_5-C_{18} , un cycloalcane en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , un cycloalcène en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par
25 un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , un hydrocarbure bicyclique ou tricyclique ayant 6 à 10 atomes de carbone ou un phénylalcane en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupe alkyle en C_1-C_4 .

30 12. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

R_1 est un groupe heptyle, octyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, cyclooctyle, cyclohexényle, α -méthylbenzyle ou 1,2,3,4-tétrahydronaphtényle, et

35 le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est, selon R_1 , l'heptane, l'octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le cyclooctane, le cyclohexène, l'éthylbenzène ou la Tétraline.

13. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

R_1 est un groupe octyle ou cyclohexyle, et le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est, selon R_1 , l'octane ou le cyclohexane.

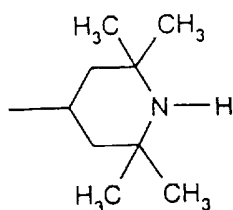
14. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que

le radical $-O-R_1$ est le groupe oxyle, et le solvant hydrocarboné dans la réaction 4) est un solvant organique inerte.

15. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur décomposant les peroxydes est un métal-carbonyle, un oxyde métallique, un acétylacétonate métallique ou un alcoolate métallique, dont le métal est choisi dans les Groupes IVb, Vb, VIb, VIIb et VIII du Tableau Périodique.

16. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydroperoxyde est l'hydroperoxyde de *t*-butyle et le catalyseur décomposant les peroxydes est MoO_3 .

17. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour 1 mole du groupe de formule (G-I)



(G-I)

présent dans le produit de la réaction 3), on applique 2 à 8 moles de l'hydroperoxyde, 0,001 à 0,1 mole du catalyseur décomposant les peroxydes et 5 à 30 moles du solvant hydrocarboné.

18. Produit caractérisé en ce qu'il peut être obtenu en hydrogénant un produit selon la revendication 1, dans lequel $-OR_1$ dans la formule (G-II) est le groupe oxyle, pour former un produit correspondant ayant des groupes de formule (G-III)

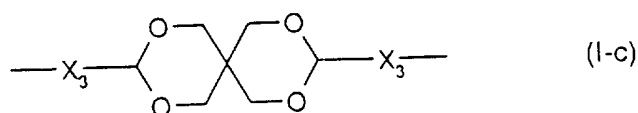
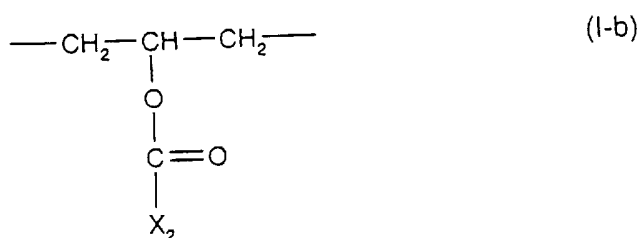
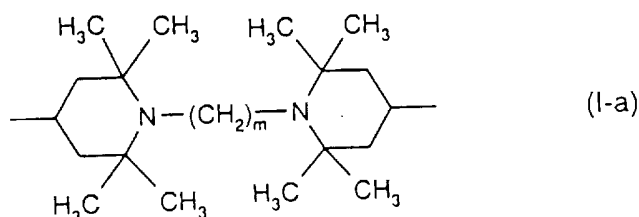
la quantité totale du composé de formule (P-I) étant de 15 à 45 mol %,

la quantité totale du composé de formule (P-II) étant de 15 à 35 mol %, et

5 la quantité totale du composé de formule (P-III) étant de 3 à 18 mol %, par rapport au mélange total ; et

R_1 est l'hydrogène ou un groupe hydrocarbyle, ou bien $-O-R_1$ est le groupe oxyle ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alcénylène en C_4-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)-di(cycloalkylène en C_5-C_7), phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ou alkylène en C_4-C_{12} interrompu par un groupe pipérazine-1,4-diyle, par $-O-$ ou par $>N-X_1$, X_1 étant un groupe acyle en C_1-C_{12} ou (alcoxy en C_1-C_{12})carbonyle ou ayant l'une des significations données pour R_4 ci-dessous ; ou bien R_2 est un groupe de formule (I-a), (I-b) ou (I-c)



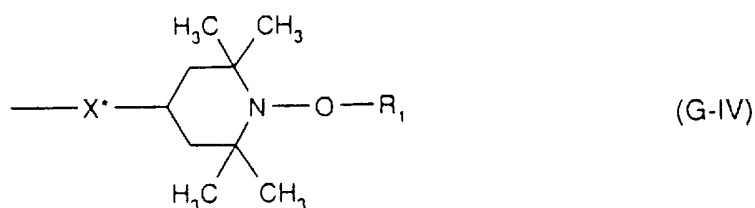
m étant 2 ou 3,

X_2 étant un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phényle non substitué

ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ; et

- 5 les radicaux X_3 étant chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkylène en C_2-C_{12} ;

A^* est $-OR_3$, $-N(R_4)(R_5)$ ou un groupe de formule (G-IV)



- R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents,
 10 sont chacun un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe alcényle en C_3-C_{18} , un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un groupe
 15 phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe tétrahydrofurfuryle ou un groupe alkyle en C_2-C_4 substitué à la position 2, 3 ou 4 par $-OH$, par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino
 20 ou par un groupe de formule (III)



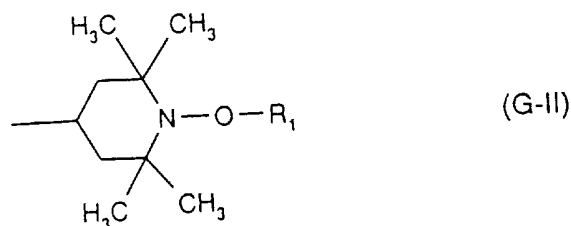
Y étant $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ ou $>N-CH_3$;

et R_3 peut aussi être l'hydrogène, ou $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe de formule (III) ;

X^* est $-O-$ ou $>N-R_6^*$;

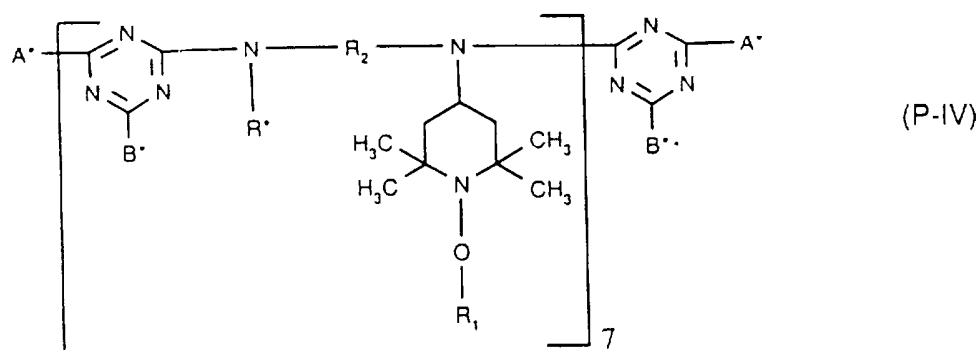
- 25 R_6^* est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe alcényle en C_3-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes

alkyle en C_1-C_4 , un groupe tétrahydrofurfuryle, un groupe de formule (G-II)



ou un groupe alkyle en C_2-C_4 substitué à la position 2, 3 ou 4 par $-OH$, par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe
 5 di(alkyle en C_1-C_4)amino ou par un groupe de formule (III) ;
 R^* a l'une des significations données pour R_6^* ; et
 B^* a l'une des significations données pour A^* .

20. Mélange selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il contient, de plus, un composé monodispersé de
 10 formule (P-IV)



la quantité totale du composé de formule (P-IV) étant de 1 à 15 mol % par rapport au mélange total.

21. Composition caractérisée en ce qu'elle contient une matière organique sujette à une dégradation provoquée
 15 par la lumière, la chaleur ou l'oxydation et un produit selon la revendication 1.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que la matière organique est un polymère synthétique.

20 23. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que la matière organique est un polyéthylène ou un polypropylène.

24. Procédé pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la lumière, la chaleur

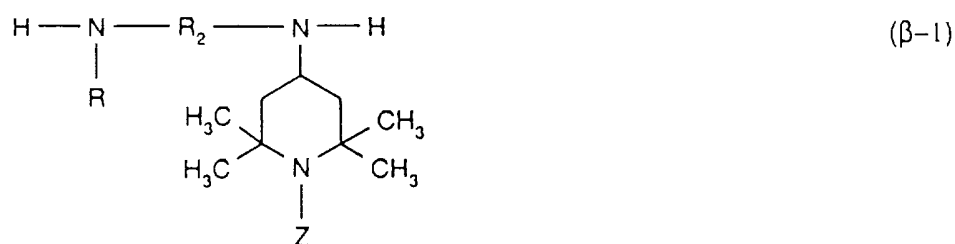
ou l'oxydation, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer à ladite matière organique un produit selon la revendication 1.

25. Produit caractérisé en ce qu'il peut être obtenu

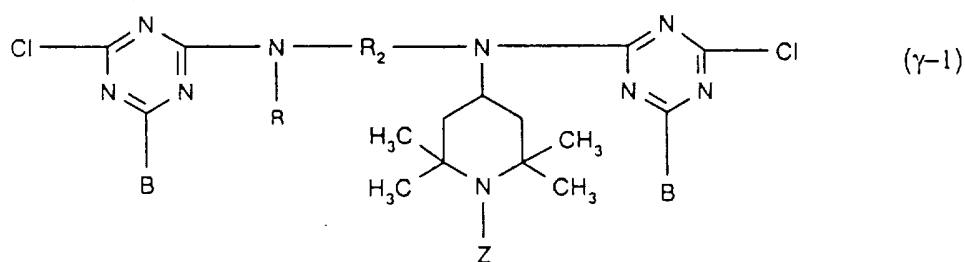
5 1) en faisant réagir un composé de formule (α)



avec un composé de formule (β -1)



en un rapport stoechiométrique pour obtenir un composé de formule (γ -1)



2) en faisant réagir le composé de formule (β -1)
10 avec le composé de formule (γ -1) en un rapport molaire de 0,4:1 à 0,75:1 ;

3) en faisant réagir les groupes terminaux de formule (δ)



présents dans le produit de la réaction 2) avec un composé
15 de formule (ϵ)

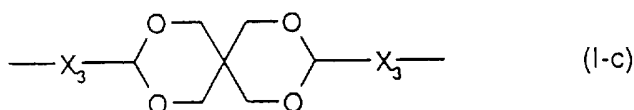
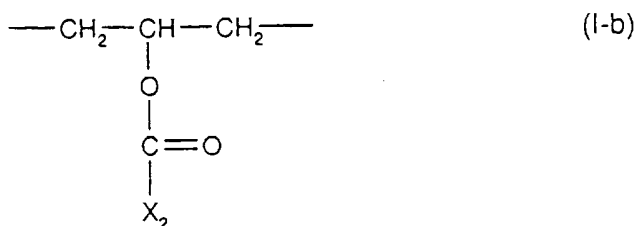
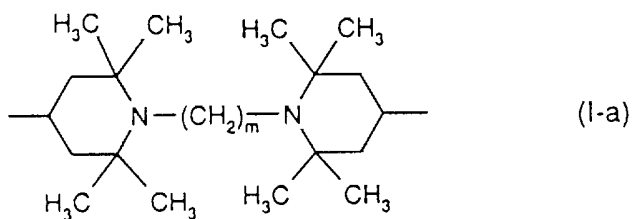


en un rapport molaire de 2:1,7 à 2:3 ;

les réactions 1) à 3) étant effectuées dans un solvant organique en présence d'une base minérale ; et, dans les formules ci-dessus,

Z est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 ,
 5 hydroxyalkyle en C_2-C_8 , O^* , $-OH$, hydrocarbyloxy en C_1-C_{18} , $-CH_2CN$, alcényle en C_3-C_6 , alcynyle en C_3-C_6 , acyle en C_1-C_8 ou phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alcénylène en
 10 C_4-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)-di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)-di(cycloalkylène en C_5-C_7), phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ou alkylène en C_4-C_{12} interrompu par un groupe pipérazine-1,4-diyle,
 par $-O-$ ou par $>N-X_1$, X_1 étant un groupe acyle en C_1-C_{12}
 15 ou (alcoxy en C_1-C_{12})carbonyle ou ayant l'une des significations données pour R_4 ci-dessous, à l'exception de l'hydrogène ; ou bien R_2 est un groupe de formule (I-a), (I-b) ou (I-c)

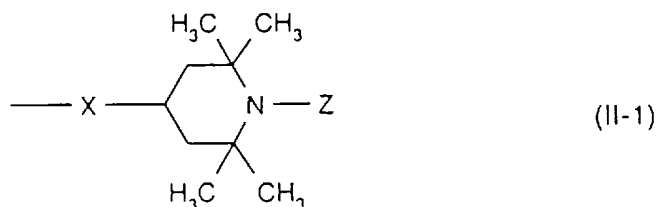


m étant 2 ou 3,

X_2 étant un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4
 5 ou alcoxy en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ; et

les radicaux X_3 étant chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkylène en C_2-C_{12} ;

10 A est $-OR_3$, $-N(R_4)(R_5)$ ou un groupe de formule (II-1)



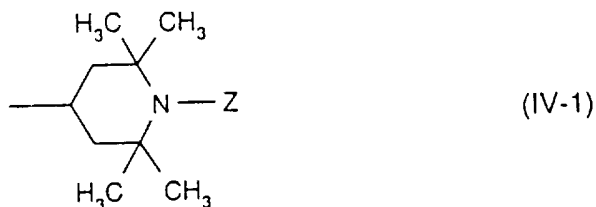
R_3 , R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont chacun l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par
 15 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , un groupe alcényle en C_3-C_{18} , un groupe phényle non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ,
 20 un groupe tétrahydrofurfuryle ou un groupe alkyle en C_2-C_4 substitué à la position 2, 3 ou 4 par $-OH$, par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino ou par un groupe de formule (III)



Y étant $-O-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ ou $>N-CH_3$;
 25 ou $-N(R_4)(R_5)$ peut être un groupe de formule (III) ;
 X est $-O-$ ou $>N-R_6$;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un groupe alcényle en C_3-C_{18} , un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 groupes alkyle
 30 en C_1-C_4 , un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 non substitué

ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C₁-C₄, un groupe tétrahydrofurfuryle, un groupe de formule (IV-I)



ou un groupe alkyle en C₂-C₄ substitué à la position 2, 3 ou 4 par -OH, par un groupe alcoxy en C₁-C₈, par un groupe di(alkyle en C₁-C₄)amino ou par un groupe de formule (III) ;

R a l'une des significations données pour R₆ ; et

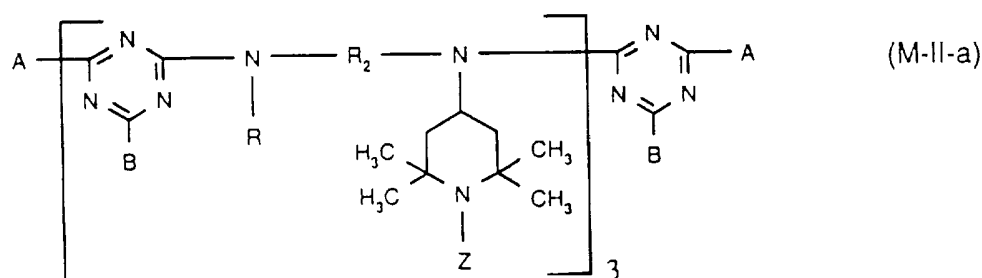
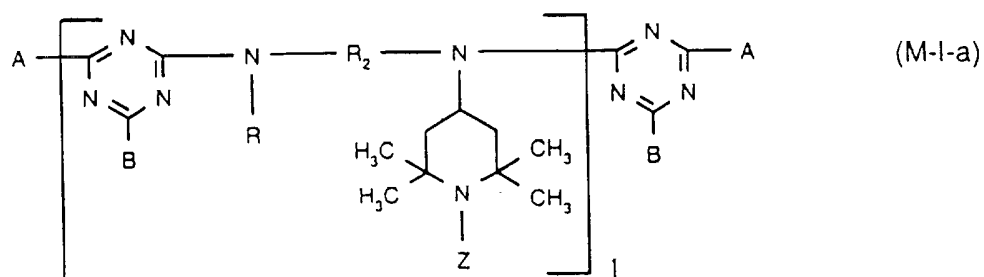
B a l'une des significations données pour A.

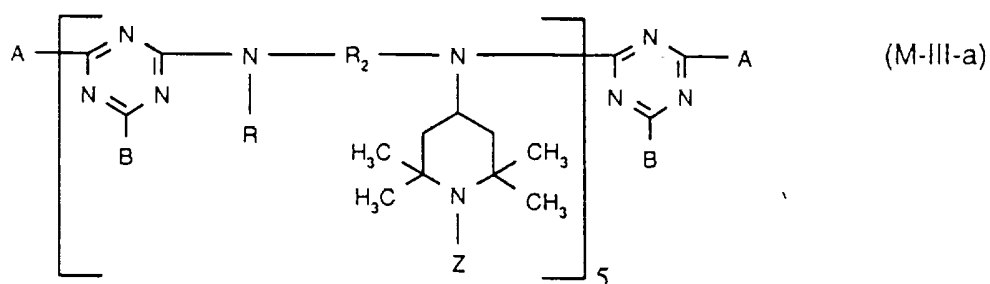
26. Produit selon la revendication 25, caractérisé en ce que Z est l'hydrogène.

27. Produit selon la revendication 25, caractérisé en ce que R₄, R₅ et R₆ sont différents de l'hydrogène.

28. Produit selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il a une polydispersité $\bar{M}_p/\bar{M}_n$ de 1,1 à 1,7.

29. Mélange caractérisé en ce qu'il contient un composé monodispersé de formule (M-I-a), un composé monodispersé de formule (M-II-a) et un composé monodispersé de formule (M-III-a), lesdits composés ne différant que par le nombre des motifs récurrents





les radicaux A, B, R, Z et R_2 étant tels que définis dans la revendication 25, et

la quantité totale du composé de formule (M-I-a) étant de 15 à 45 mol %,

5 la quantité totale du composé de formule (M-II-a) étant de 15 à 35 mol % et

la quantité totale du composé de formule (M-III-a) étant de 3 à 18 mol %,

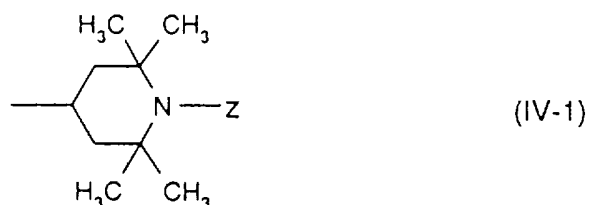
par rapport au mélange total (= 100 mol %).

10 30. Mélange selon la revendication 29, caractérisé en ce que

Z est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

R_2 est un groupe alkylène en C_2-C_6 ;

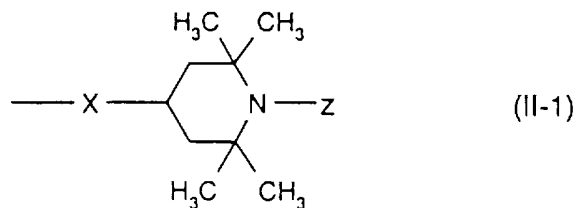
R est un groupe de formule (IV-1)



15 A est $-N(R_4)(R_5)$;

R_4 et R_5 , qui sont identiques ou différents, sont des groupes alkyle en C_1-C_8 ;

B est un groupe de formule (II-1)



X est $>NR_6$

20 R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_8 .

31. Mélange selon la revendication 30, caractérisé
en ce que

Z est l'hydrogène ;

R_2 est un groupe hexaméthylène ;

5 R_4 , R_5 et R_6 sont chacun un groupe butyle.

Fig. 1

Exemple I-1

$$\bar{M}_p/\bar{M}_n = 1,6$$

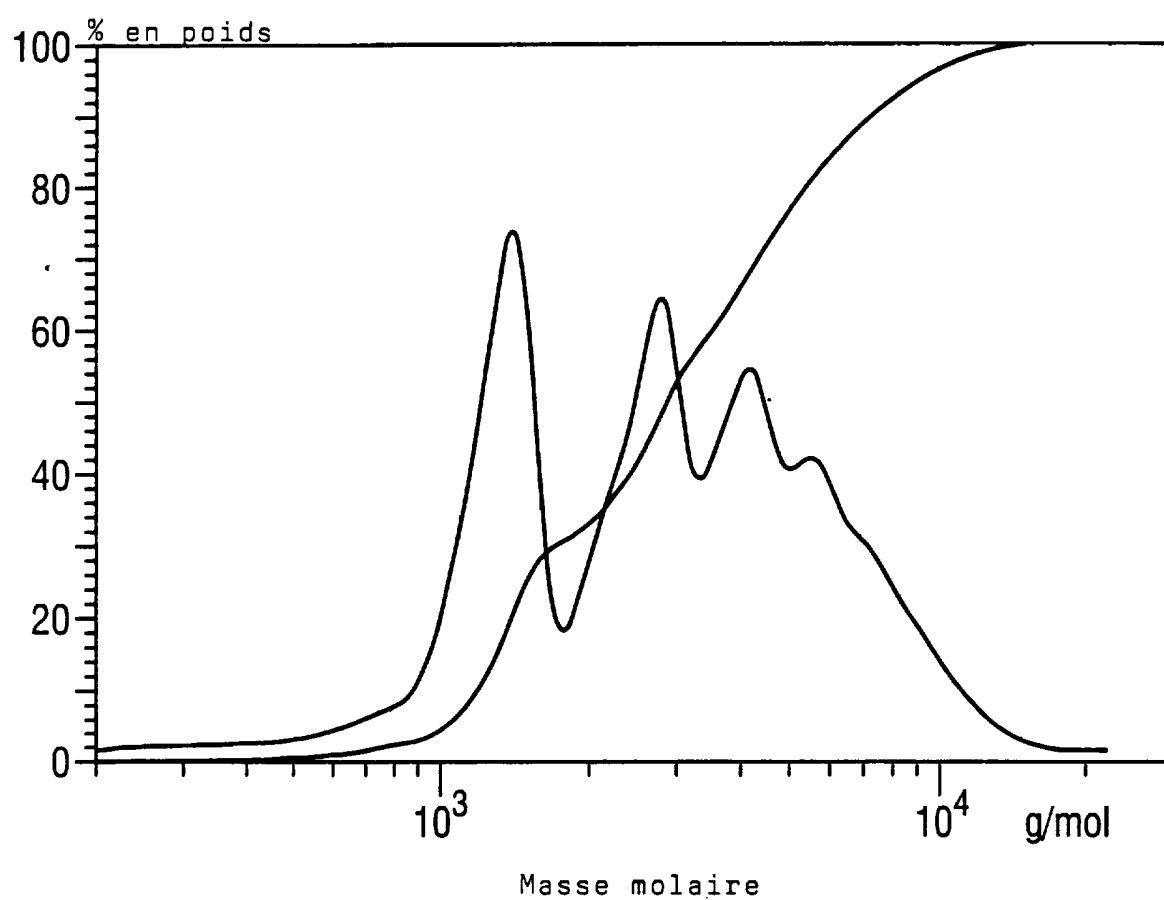
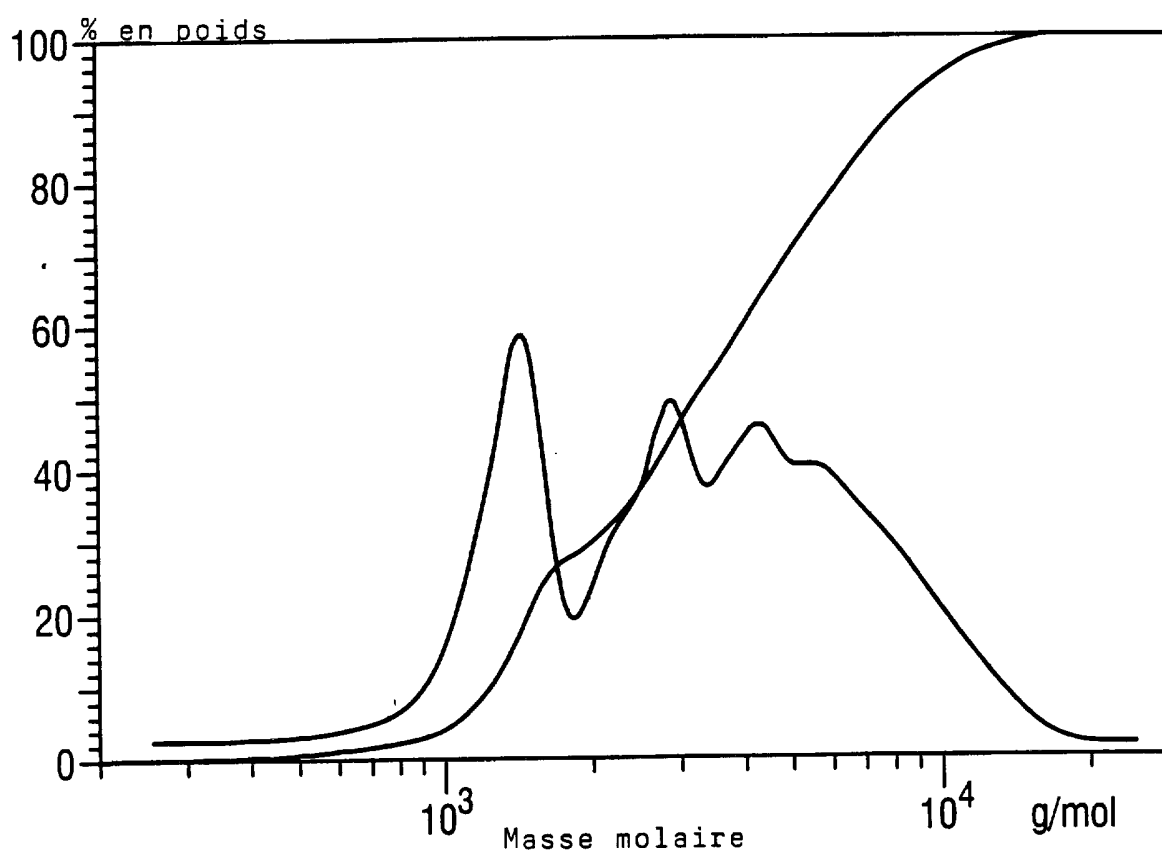


Fig. 2

Exemple I-2

$$\bar{M}_p / \bar{M}_n = 1,52$$





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7064
BE 9800406

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 309 402 A (CIBA GEIGY AG) 29 mars 1989 (1989-03-29) * exemple 75 *	1-31	C07D401/14 C08K5/3492 C09K15/30
X	EP 0 435 828 A (CIBA GEIGY AG ;CIBA GEIGY SPA (IT)) 3 juillet 1991 (1991-07-03) * revendication 1 *	1,18,19,25	
X	US 5 004 770 A (CORTOLANO FRANK P ET AL) 2 avril 1991 (1991-04-02) * colonne 33, ligne 64 - ligne 68 *	1-31	
X,D	EP 0 357 223 A (VYZK USTAV CHEM TECH) 7 mars 1990 (1990-03-07) * revendication 1 *	25-31	
X	EP 0 376 886 A (CIBA GEIGY AG ;CIBA GEIGY SPA (IT)) 4 juillet 1990 (1990-07-04) * revendication 1 *	1,18,19,25	
X	DE 196 13 982 A (CIBA GEIGY AG) 17 octobre 1996 (1996-10-17) * exemples C,D,I *	1,19,25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
X,D	EP 0 462 069 A (CIBA GEIGY AG ;CIBA GEIGY SPA (IT)) 18 décembre 1991 (1991-12-18) * page 6 *	1	C07D C08K C09K
A	EP 0 045 721 A (CIBA GEIGY SPA) 10 février 1982 (1982-02-10) * page 7 *	25-31	
A	EP 0 389 428 A (CIBA GEIGY AG) 26 septembre 1990 (1990-09-26) * revendication 1 *	1,19,25	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 juillet 1999		De Jong, B	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7064
BE 9800406

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
P, X, D	EP 0 782 994 A (CIBA GEIGY AG ; CIBA SPECIALITY CHEMICALS S P (IT)) 9 juillet 1997 (1997-07-09) * revendication 1 * -----	25-31	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 juillet 1999		De Jong, B	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 7064
BE 9800406

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07-07-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0309402 A	29-03-1989	AU 2238388 A	23-03-1989
		CA 1339744 A	17-03-1998
		CA 1339741 A	17-03-1998
		DE 3852742 D	23-02-1995
		DE 3852742 T	01-06-1995
		DE 3888065 D	07-04-1994
		DE 3888065 T	14-07-1994
		EP 0309400 A	29-03-1989
		ES 2061723 T	16-12-1994
		ES 2065924 T	01-03-1995
		HK 1000211 A	06-02-1998
		JP 1113368 A	02-05-1989
		JP 1132562 A	25-05-1989
		JP 2867026 B	08-03-1999
		SU 1831492 A	30-07-1993
		US 5112890 A	12-05-1992
		US 5204473 A	20-04-1993
		US 5124378 A	23-06-1992
EP 0435828 A	03-07-1991	IT 1237541 B	08-06-1993
		CA 2033128 A	29-06-1991
		DE 69016394 D	09-03-1995
		DE 69016394 T	01-06-1995
		JP 4288074 A	13-10-1992
		US 5102928 A	07-04-1992
US 5004770 A	02-04-1991	CA 2000891 A	19-04-1990
		EP 0365481 A	25-04-1990
		JP 2166138 A	26-06-1990
EP 0357223 A	07-03-1990	CS 8805817 A	13-12-1989
EP 0376886 A	04-07-1990	CA 2006401 A	23-06-1990
		DE 68907883 T	09-12-1993
		JP 2221273 A	04-09-1990
		JP 2832550 B	09-12-1998
		US 5039722 A	13-08-1991
DE 19613982 A	17-10-1996	BE 1010549 A	06-10-1998
		BR 9601324 A	13-01-1998
		CA 2173703 A	12-10-1996
		CN 1139683 A	08-01-1997
		ES 2114487 A	16-05-1998
		FR 2733244 A	25-10-1996
		GB 2301106 A	27-11-1996
		GB 2329635 A	31-03-1999

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

BO 7064
BE 9800406

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07-07-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19613982 A		IT MI960693 A	13-10-1997
		JP 8283586 A	29-10-1996
		NL 1002835 C	17-03-1998
		NL 1002835 A	14-10-1996
		SK 46196 A	05-03-1997
		ZA 9602840 A	11-10-1996
EP 0462069 A	18-12-1991	IT 1248839 B	30-01-1995
		CA 2044310 A	14-12-1991
		DE 69109937 D	29-06-1995
		DE 69109937 T	02-11-1995
		US 5324834 A	28-06-1994
EP 0045721 A	10-02-1982	AU 542406 B	21-02-1985
		AU 7360081 A	04-02-1982
		CA 1198431 A	24-12-1985
		JP 1667648 C	29-05-1992
		JP 3028431 B	19-04-1991
		JP 57058681 A	08-04-1982
		US 4459395 A	10-07-1984
		ZA 8105243 A	25-08-1982
EP 0389428 A	26-09-1990	AU 633309 B	28-01-1993
		AU 5204590 A	04-10-1990
		CA 2012504 A	21-09-1990
		JP 2289564 A	29-11-1990
		US 5118736 A	02-06-1992
EP 0782994 A	09-07-1997	AU 7414296 A	12-06-1997
		BR 9605826 A	01-09-1998
		CA 2191832 A	05-06-1997
		CN 1165138 A	19-11-1997
		CZ 9603523 A	11-06-1997
		JP 9216946 A	19-08-1997
		NO 965150 A	05-06-1997
		SK 154396 A	08-10-1997