

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 01.02.99.

30 Priorité : 02.02.98 EP 98810074.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.10.99 Bulletin 99/40.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOL-
DING INC — CH.

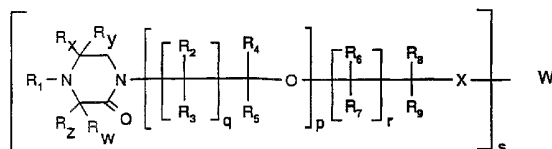
72 Inventeur(s) : LAZZARI DARIO, ZAGNONI
GRAZIANO, ROSSI MIRKO, ZEDDA ALESSANDRO,
BORZATTA VALERIO et ANDREWS STEPHEN MARK.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET LEPEUDRY.

54 COMPOSE STABILISANT, COMPOSITION LE CONTENANT ET SON UTILISATION.

57 L'invention concerne les composé de formule (I)



dans laquelle p est 0 ou 1; chacun de q et r est un nombre entier de 1 à 6; et s est un nombre de 1 à 8; X est -O- ou, lorsque p est 1, X peut également être -N(R₁₀)- où R₁₀ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, cycloalkyle en C₅-C₁₂ ou phénylalkyle en C₇-C₁₅ facultativement substitué; chacun de R_w, R_x, R_y et R_z peut être, par exemple, un groupe méthyle ou éthyle; R₁ peut être, par exemple, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈; chacun de R₂ et R₆ peut être, par exemple, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈; chacun de R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ peut être, par exemple, l'hydrogène ou un groupe méthyle; et W est un radical de valence s tel que spécifié. Ces composés sont des stabilisants efficaces pour des matières organiques, telles que des polymères thermoplastiques, des compositions de revêtement ou des matériaux photographiques, contre une

dégradation provoquée par la lumière, l'oxygène et/ ou la chaleur.

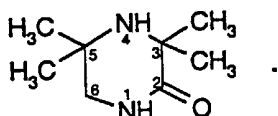
Domaine d'application: Stabilisants pour matières organiques.



L'invention concerne de nouveaux composés de la classe des 3,3,5,5-tétraméthyl-2-oxo-1,4-pipérazines, leurs polymères, l'utilisation des nouveaux composés ou polymères comme stabilisants pour matière organique contre les effets nuisibles de la lumière, de l'oxygène et/ou de la chaleur, et la matière organique ainsi stabilisée.

La structure et la numérotation de la 3,3,5,5-tétraméthyl-2-oxo-1,4-pipérazine sont indiquées dans la formule suivante :

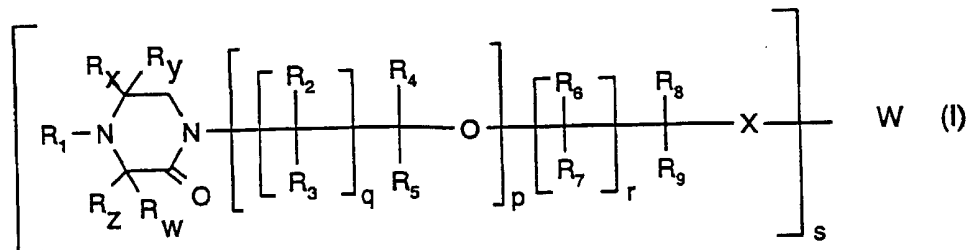
10



On a maintenant découvert que certains composés contenant un ou plusieurs groupements du type 3,3,5,5-tétraméthyl-2-oxo-1,4-pipérazine-1-yle liés par un atome d'oxygène sont particulièrement utiles comme stabilisants pour matières organiques.

L'invention concerne donc un composé de formule (I)

20



25 dans laquelle

p est 0 ou 1 ;

q et r sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 6 ; et

s est un nombre de 1 à 8 ;

30 X est -O- ou, lorsque p est 1, X peut également être un groupe -N- ;



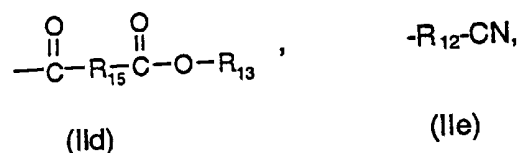
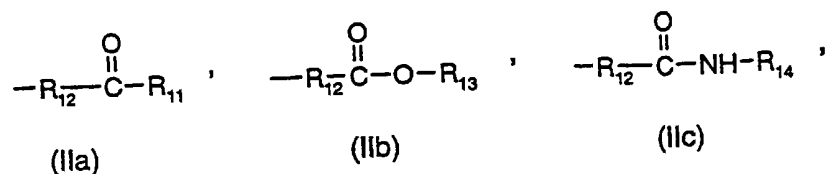
35 R_w , R_x , R_y et R_z sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou hydroxyalkyle en C_1 - C_5 , notamment méthyle ;

R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} ;
 oxyde ; OH ; CH_2CN ; alcoxy en C_1-C_{18} ; cycloalcoxy en
 C_5-C_{12} ; alcényle en C_3-C_8 ; alcynyle en C_3-C_8 ; phénylalkyle
 en C_7-C_{12} ; phénylalkyle en C_7-C_{15} qui est substitué sur le
 5 noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi les
 groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; phénylalcoxy
 en C_7-C_{15} ; phénylalcoxy en C_7-C_{15} qui est substitué sur
 le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi
 les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; ou bien
 10 R_1 est un groupe alcanoyloxy en C_1-C_8 ; alcénoyloxy en C_3-C_5 ;
 alcanoyloxy en C_1-C_{18} ; glycidyle ; ou $-CH_2CH(OH)-G$ où G est
 l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle ;

R_2 et R_6 sont chacun, indépendamment de l'autre,
 l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en
 15 C_5-C_{12} ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;

R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 sont chacun, indépendamment
 des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 ou
 cycloalkyle en C_5-C_{12} ;
 lorsque s est 1,

20 W est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18}
 qui est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$,
 nitro, hydroxyle et/ou OR'_{13} ; ou bien W est un groupe
 cycloalkyle en C_5-C_{12} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est
 substitué par un ou des groupes OH, alkyle en C_1-C_4 ou
 25 alcoxy en C_1-C_4 ; alcényle en C_3-C_6 ; époxyalkyle en C_3-C_{12} ;
 phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est subs-
 titué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis
 parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; ou
 bien W est l'un des groupes des formules (IIa) à (IIe)



ou bien, lorsque R_1 est un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{G}$, W peut aussi être l'hydrogène ;

R_{10} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas
5 substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{11} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{17} ; alkyle en C_1-C_{12} substitué par un ou des groupes OH, alcoxy
10 en C_1-C_{12} et/ou un résidu benzophénonyloxy, où l'un des noyaux phényliques du fragment benzophénone ou ces deux noyaux ne sont pas substitués ou sont substitués par un ou plusieurs OH, atomes d'halogène, groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou groupes alcoxy en C_1-C_{18} ; ou bien R_{11} est
15 un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; alcényle en C_2-C_{17} ; phényle ; phényle substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$, alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ; phénylalkyle en C_7-C_{15} ; phénylalcényle en C_8-C_{15} ;
20 ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui est substitué sur le noyau phénylique par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{12} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{12} , phénylène ou cyclohexylène ;

R_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18}
25 qui est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$, nitro, hydroxyle et/ou OR_{13} ; alcényle en C_3-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou interrompu par
30 $-\text{O}-$; et, lorsque W est un groupe (IIId) ou lorsque W est un groupe (IIb) alors que R_{12} n'est pas une liaison directe, R_{13} peut également être l'hydrogène ou un équivalent d'un cation du Groupe Ia ou IIa du Tableau Périodique, notamment le sodium ou le potassium ;

R'_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en
35 C_2-C_{18} qui est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$, nitro, hydroxyle et/ou OR_{13} ; alcényle en C_3-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; ou cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est

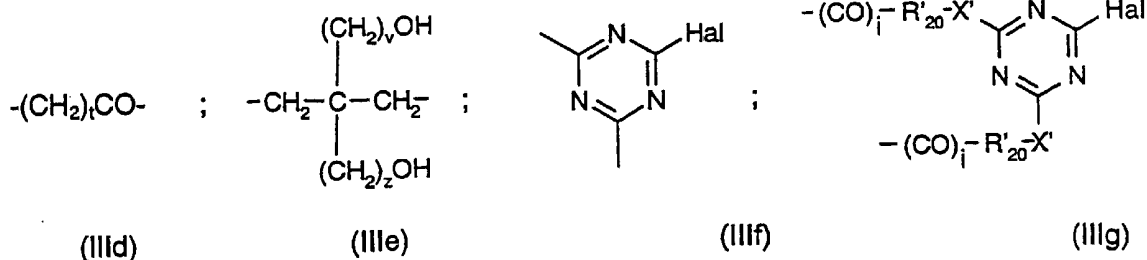
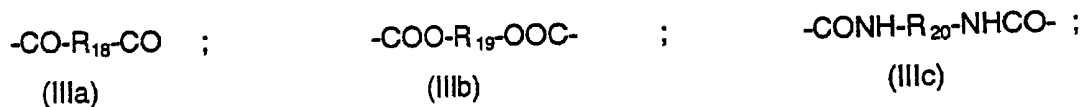
substitué par un ou des groupes alkyle en C₁-C₄ et/ou interrompu par -O- ;

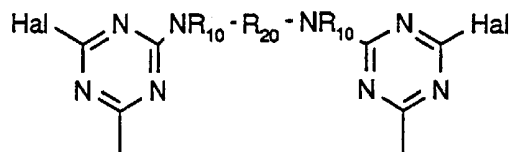
R₁₄ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ; alkyle en C₂-C₁₈ qui est substitué par un ou des groupes NH₂, NHR₁₀, N(R₁₀)₂, hydroxyle et/ou OR₁₃ ; cycloalkyle en C₅-C₁₂ qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes alkyle en C₁-C₄ et/ou interrompu par -O- ; ou phénylalkyle en C₇-C₁₅ qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C₁-C₄ et alcoxy en C₁-C₄ ;

R₁₅ est une liaison directe ou un groupe alkylène en C₁-C₂₀ ; alcénylène en C₂-C₁₀ ; alcénylène en C₂-C₈ substitué par un ou des groupes aryle en C₆-C₁₂ ou groupes aryle en C₆-C₁₂ qui sont substitués par un ou des groupes alkyle en C₁-C₈, alcoxy en C₁-C₈, di(alkyle en C₁-C₄)amino, nitro, thiénylène, phénoxyphényle, phénylthiophényle, benzo[b]-thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle, 9H-fluorénylène, biphénylène ou 10H-phénothiazinylène ; oxaalkylène en C₂-C₄ ; cycloalkylène en C₅-C₇ ; cycloalcénylène en C₅-C₇ ou phénylène ;

lorsque s est 2,

W est un groupe alkylène en C₂-C₁₂ ; alkylène en C₄-C₁₂ substitué par OH et/ou interrompu par de l'oxygène ou du soufre ou -NR₁₀- ; alcénylène en C₄-C₁₂ ; alcénylène en C₆-C₁₂ substitué par OH et/ou interrompu par O ; 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 l'un des groupes des formules (IIIa) à (IIIh)





(IIIh)

dans lesquelles

Hal représente un halogène ou un groupe alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{18} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; alkylène en C_2-C_{12} interrompu par de l'oxygène, du soufre et/ou $-NR_{10}-$; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cycloalcénylène en C_5-C_7 ; phénylène ; alcénylène en C_2-C_8 ; alcénylène en C_2-C_8 substitué par un ou des groupes aryle en C_4-C_{12} ou groupes aryle en C_4-C_{12} qui sont substitués par un ou des groupes alkyle en C_1-C_8 , alcoxy en C_1-C_8 , di(alkyle en C_1-C_4)amino ou nitro ; ou alcénylène en C_2-C_8 substitué par un ou des groupes thiénylène, phénoxyphénylène, phénylthiophénylène, benzo[b]thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle, 9H-fluorénylène, biphénylène, 10H-phénothiazinylène ou thiofurannylène ;

R_{19} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} ; alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cycloalkylène en C_5-C_7 -di(alkylène en C_1-C_4) ; ou alkylidène en C_1-C_4 -di(cycloalkylène en C_5-C_7) ;

R_{20} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 ou phénylène ;

R'_{20} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 ou phénylène ; et, si i est 1, R'_{20} inclut en outre un groupe méthylène ;

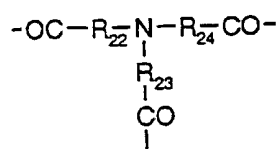
i est zéro ou 1 ;

t est zéro ou un nombre entier de 1 à 7 ;

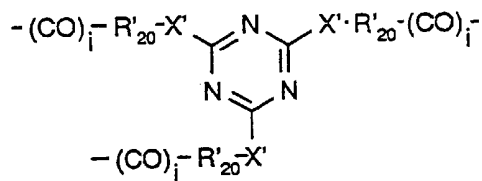
v et z sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 4 ;

lorsque s est 3,

W est un groupe triacycle aliphatique en C_4-C_{18} , triacycle cycloaliphatique en C_6-C_{18} ou triacycle aromatique en C_9-C_{18} , 1,3,5-triazine-2,4,6-triyle ou un groupe de formule (IVa) ou (IVb)



(IVa)

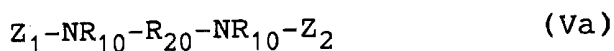


(IVb)

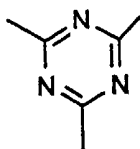
où R_{22} , R_{23} et R_{24} sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkylène en C_1 - C_7 ;

lorsque s est 4,

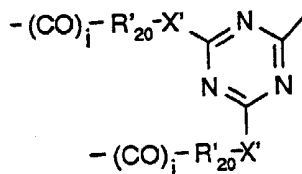
5 W est un groupe tétraacycle aliphatique en C_5 - C_{18} , tétraacycle cycloaliphatique en C_8 - C_{18} ou tétraacycle aromatique en C_{10} - C_{18} , ou un résidu tétravalent de formule Va



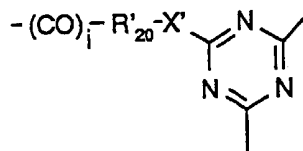
où Z_1 et Z_2 sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd



(Vb)



(Vc)



(Vd)

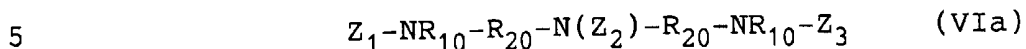
10 et le groupe de formule Vb, Vc ou Vd est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule Va ;

lorsque s est 5,

15 W est un groupe pentaacycle aliphatique en C_7 - C_{18} , pentaacycle cycloaliphatique en C_{10} - C_{18} ou pentaacycle aromatique en C_{11} - C_{18} ;

lorsque s est 6,

W est un groupe hexaacycle aliphatique en C_8-C_{18} , hexaacycle cycloaliphatique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$ ou un résidu hexavalent de formule VIa



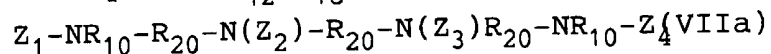
où Z_1 , Z_2 et Z_3 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd qui est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule VIa ;

10 lorsque s est 7,

W est un groupe heptaacycle aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$;

lorsque s est 8,

15 W est un groupe octaacycle aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$ ou un résidu de formule VIIa



où Z_1 , Z_2 , Z_3 et Z_4 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd qui est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule VIIa ; et

20 X' est $-O-$ ou $-N(R_{10})-$.

Lorsqu'un composé porte plus d'un groupe désigné par le même symbole, ces groupes peuvent être identiques ou différents dans le cadre de leurs définitions.

25 Un groupe acyle aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique de valence s représenté par W est un résidu $R-(CO-)_s$ où R inclut, par exemple, dans le cadre de la définition donnée,

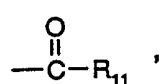
- comme résidu aliphatique, un groupe alkyle ou alcényle,
- 30 ou alkyle ou alcényle substitué par OH ou $COOR_{13}$ ou interrompu par O ;
- comme résidu cycloaliphatique, un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} , notamment cyclohexyle, ou un groupe oxacycloalkyle penta- ou hexagonal correspondant, ou bien ledit groupe
- 35 cycloalkyle en C_5-C_{12} ou oxacycloalkyle substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 , OH, hydroxyalkyle en C_1-C_4 ou $COOR_{13}$;

• comme résidu aromatique, un groupe phényle, naphtyle ou biphénylyle, ou phénylalkyle, phénylalcényle, naphtylalkyle, naphtylalcényle, biphénylylalkyle ou biphénylylalcényle ; ou lesdits résidus aromatiques substitués
 5 par COOR_{13} .

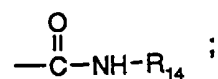
Des espèces particulièrement importantes parmi ces résidus acyle $\text{R}-(\text{CO}-)_s$ sont :

lorsque s est 1,

pour W , un groupe de formule (IIb) ou (IIc) ci-dessus ou un groupe de formule (II'a) ou (II'c) :



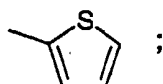
(II'a)



(II'c)

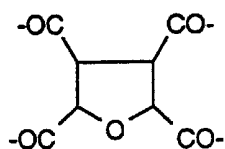
lorsque s est 2,

un résidu acyle de formule IIIa, R étant R_{18} , notamment un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{—C}_{12}$, alkylène en $\text{C}_4\text{—C}_{12}$ interrompu par de l'oxygène, du soufre et/ou $\text{—NR}_{10}\text{—}$,
 15 cycloalkylène en $\text{C}_5\text{—C}_7$, phénylène, alcénylène en $\text{C}_2\text{—C}_8$, alcénylène en $\text{C}_2\text{—C}_8$ substitué par un groupe phényle ou un résidu de thiophène, par exemple

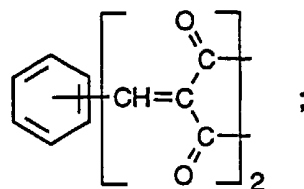


lorsque s est 4,

pour R , un groupe phényle, alkyle en $\text{C}_4\text{—C}_6$ ou
 20 alcénylène en $\text{C}_4\text{—C}_6$, ou un groupe de formule (Vc) ou (Vd)



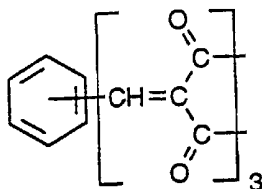
(Vc)



(Vd)

lorsque s est 6,

pour R , un groupe cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxy, ou un groupe de formule



De préférence, s est 1, 2, 3, 4, 6 ou 8 ; mieux encore 1 à 4 ou 6 ; très préférablement 2 à 4 ou 6.

Les groupes alkylène, cycloalkylène ou alcénylène peuvent être liés à des atomes de carbone différents ou au même atome de carbone en incluant ainsi respectivement les groupes alkylidène, cycloalkylidène et alcénylidène.

Un groupe alcénylène en C_2-C_{10} pour R_{15} est de préférence un groupe $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_{16}}{\text{CH}}-$ ou un groupe $-\text{CH}=\underset{\text{R}_{17}}{\text{C}}-$, où R_{16} est un groupe alcényle en C_3-C_8 et R_{17} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 .

Les atomes d'halogène sont de préférence des atomes de chlore ou de brome, notamment de chlore.

R_1 est de préférence l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , notamment méthyle ; oxyle ; OH ; alcoxy en C_1-C_{18} , notamment alcoxy en C_3-C_{12} ; cycloalcoxy en C_5-C_{12} , notamment cyclohexyloxy ; alcényle en C_3-C_8 ; alcynyle en C_3-C_8 , par exemple propagule ; phénylalkyle en C_7-C_{12} , par exemple benzyle ; phénylalcoxy en C_7-C_{15} ; alcanoyale en C_1-C_8 , notamment acétyle ; alcénoyale en C_3-C_5 , notamment (méth)acroyale ; glycidyle ; ou un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{G}$ où G est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle.

Le terme "aryle" désigne un résidu organique satisfaisant à la règle de Hueckel, c'est-à-dire contenant $4n+2$ électrons π par unité moléculaire, où n est un nombre entier. Ainsi, un groupe aryle en C_4-C_{12} est typiquement un groupe hétéroaryle dont les hétéroatomes sont principalement N, O ou S, ou un groupe aryle hydrocarboné en C_6-C_{12} . Les groupes aryle en C_4 sont, par exemple, les groupes furannyle, thiophényle, pyrrolyle ; un groupe aryle en C_6-C_{12} est par exemple un groupe phényle ou naphtyle. On préfère particulièrement un groupe thiophényle ou phényle.

Les groupes qui peuvent être non substitués ou substitués par des radicaux choisis tels que aryle en C_6-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} , tels qu'un noyau phénylique ou un groupe cyclohexyle, sont de préférence non substitués ou
5 mono-, di- ou tri-substitués ; on préfère particulièrement de tels groupes non substitués ou mono- ou disubstitués.

Un groupe époxyalkyle en C_3-C_{12} préféré est le groupe glycidyle.

Les liaisons libres dans les groupes alkylène ou
10 cycloalkylène peuvent être attachées à des atomes de carbone différents ou au même atome de carbone, en incluant ainsi les groupes alkylidène ou cycloalkylidène. Les groupes alkylidène et cycloalkylidène sont des hydrocarbures divalents saturés dont les deux liaisons libres sont
15 localisées sur le même atome de carbone ; par exemple, un groupe alkylidène en C_1-C_4 inclut un groupe alkylidène en C_1 qui est le groupe méthylène.

Un groupe alkyle est un résidu monovalent de formule $C_nH_{(2n+1)}$ où n désigne le nombre d'atomes de carbone. Les
20 termes alkylène, alcanetriyle, alcanetétrayle, alcanepentayle, alcanehexayle, alcanheptayle et alcaneoctayle désignent les alcanes di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta- ou octavalents correspondants dans lesquels chaque liaison diminue de 1 le nombre d'atomes d'hydrogène dans la formule
25 générale $C_nH_{(2n+2)}$.

Un groupe alcanoyle est un radical ramifié ou non ramifié incluant typiquement, dans le cadre des définitions données, les groupes formyle, acétyle, propionyle, butyryle, pentanoyle, hexanoyle, heptanoyle, octanoyle, nonanoyle,
30 décanoyle, undécanoyle, dodécanoyle, tridécanoyle, tétra-décanoyle, pentadécanoyle, hexadécanoyle, heptadécanoyle, octadécanoyle, eicosanoyle ou docosanoyle. On préfère un groupe alcanoyle de 2 à 18, notamment 2 à 12, par exemple 2 à 6, atomes de carbone. On préfère particulièrement le
35 groupe acétyle.

Un groupe alcanoyloxy est un groupe alcanoyle coiffé par de l'oxygène ; les préférences sont principalement

comme on peut les déduire des groupes alcanoyles préférés ci-dessus.

Un groupe alcénoyle est un radical ramifié ou non ramifié incluant typiquement, dans le cadre des définitions données, les groupes propénoyle, 2-buténoyle, 3-buténoyle, isobuténoyle, *n*-2,4-pentadiénoyle, 3-méthyl-2-buténoyle, *n*-2-octénoyle, *n*-2-dodécénoyle, isododécénoyle, oléoyles, *n*-2-octadécénoyle ou *n*-4-octadécénoyle. On préfère un groupe alcénoyle de 3 à 18, de préférence 3 à 12, par exemple 3 à 6, très préférablement 3 ou 4, atomes de carbone.

Un groupe alcénoyloxy est un groupe alcénoyle coiffé par de l'oxygène ; les préférences sont principalement comme on peut les déduire des groupes alcénoyle préférés ci-dessus.

Un groupe alkyle est un radical ramifié ou non ramifié incluant, dans le cadre des définitions données, les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, *tert*-butyle, 2-éthylbutyle, *n*-pentyle, isopentyle, 1-méthylpentyle, 1,3-diméthylbutyle, *n*-hexyle, 1-méthylhexyle, *n*-heptyle, isoheptyle, 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, 1-méthylheptyle, 3-méthylheptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, 1,1,3-triméthylhexyle, 1,1,3,3-tétraméthylpentyle, nonyle, décyle, undécyle, 1-méthylundécyle, dodécyle, 1,1,3,3,5,5-hexaméthylhexyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, eicosyle ou docosyle.

Un groupe alcényle est un radical ramifié ou non ramifié incluant, dans le cadre des définitions données, les groupes vinyle, propényle, 2-butényle, 3-butényle, isobutényle, *n*-2,4-pentadiényle, 3-méthyl-2-butényle, *n*-2-octényle, *n*-2-dodécényle, isododécényle, oléyle, *n*-2-octadécényle ou *n*-4-octadécényle.

Un groupe alkyle qui est interrompu par de l'oxygène, du soufre ou $>N-R_{10}$ inclut typiquement, dans le cadre des définitions données, CH_3-O-CH_2- , CH_3-S-CH_2- , $CH_3-NH-CH_2-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_2O-CH_2-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2)_3O-CH_2-$ ou $CH_3-(O-CH_2CH_2)_4O-CH_2-$.

Un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ est typiquement un groupe benzyle, α-méthylbenzyle, α,α-diméthylbenzyle ou 2-phényléthyle. On préfère les groupes benzyle et α,α-diméthylbenzyle.

5 Un groupe phényle substitué par un ou des groupes alkyle en C₁-C₄ contient de préférence 1 à 3, notamment 1 ou 2, groupes alkyle et c'est typiquement un groupe *o*-, *m*- ou *p*-méthylphényle, 2,3-diméthylphényle, 2,4-diméthylphényle, 2,5-diméthylphényle, 2,6-diméthylphényle, 3,4-diméthylphényle, 3,5-diméthylphényle, 2-méthyl-6-éthylphényle,
10 4-*tert*-butylphényle, 2-éthylphényle ou 2,6-diéthylphényle.

Un groupe alcoxy est un radical ramifié ou non ramifié incluant, dans le cadre des définitions données, les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, *n*-butoxy, 15 isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, décyl oxy, tétradécyl oxy, hexadécyl oxy et octadécyl oxy. On préfère un groupe alcoxy de 1 à 12, notamment 1 à 8, par exemple 1 à 6, atomes de carbone.

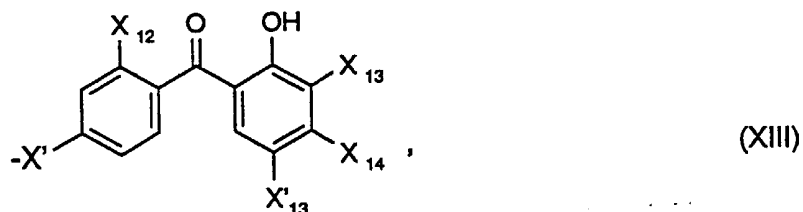
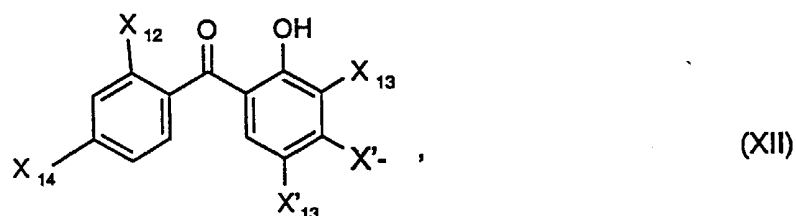
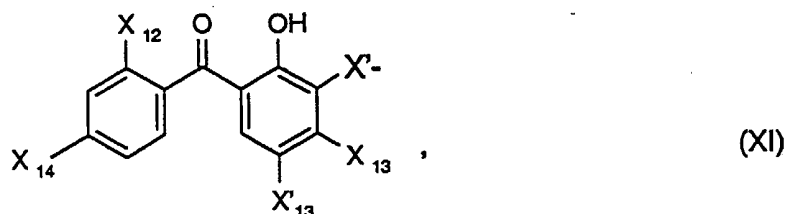
Un groupe alkylène est un radical ramifié ou non ramifié incluant, dans le cadre des définitions données, les groupes méthylène, éthylène, propylène, triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, hepta- méthylène, octaméthylène, décaméthylène, dodécaméthylène ou octadécaméthylène. On préfère un groupe alkylène en C₁-C₁₂
25 et, en particulier, un groupe alkylène en C₂-C₈.

Un groupe alkylène qui est interrompu par de l'oxygène, du soufre ou >N-R₁₀ est par exemple, dans le cadre des définitions données, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-, -CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-,
30 -CH₂-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂- ou -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-.

Un groupe alcénylène est typiquement, dans le cadre des définitions données, un groupe vinylène, vinylidène, méthylvinylène, octényléthylène ou dodécényléthylène.

35 Un groupe alkyle en C₁-C₁₂ substitué par un résidu benzophénonyl ou benzophénonyloxy pour R₁₁, où l'un des noyaux phényliques du fragment benzophénone ou ces deux

noyaux ne sont pas substitués ou sont substitués par un ou plusieurs OH, atomes d'halogène, groupes alkyle en C₁-C₄ et/ou groupes alcoxy en C₁-C₁₈, est de préférence un groupe alkyle en C₁-C₁₂ substitué par un groupe de formule XI, XII ou XIII



où

la liaison X' est une liaison directe ou -O- ;

X₁₂ est H ou OH ;

X₁₃ est H, Cl, OH ou un groupe alcoxy en C₁-C₁₈ ;

10 X'₁₃ est H, Cl ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ;

X₁₄ est H, Cl, OH ou un groupe alcoxy en C₁-C₁₈.

Tous les résidus peuvent être à chaîne droite ou ramifiée, sauf mention contraire. Les hétéroatomes sont des atomes autres que des atomes de carbone, par exemple des

15 atomes de N, O, S ou P.

Un groupe alkyle ou alkylène interrompu par des hétérogroupe tels que l'oxygène ou un groupe cycloalkylène peut être interrompu par un ou plusieurs de ces groupes, tant qu'il n'apparaît pas de liaisons du type O-O, O-N, etc.

Les composés de l'invention peuvent être des composés purs ou des mélanges de composés.

Un objet préféré de l'invention est, par exemple, un composé de formule I dans lequel

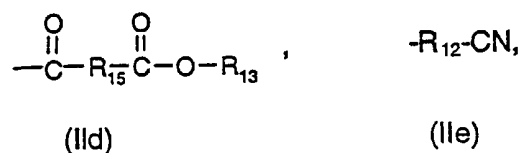
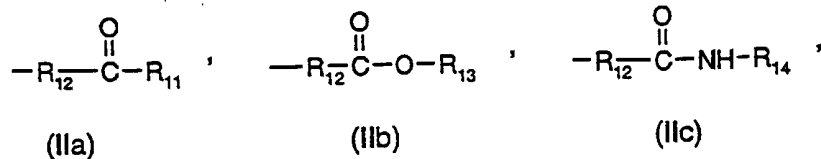
5 R_w , R_x , R_y et R_z sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_5 ;

R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , oxyde, OH, alcoxy en C_1-C_{18} , cycloalcoxy en C_5-C_{12} , alcényle en C_3-C_8 , alcynyle en C_3-C_8 , phénylalkyle en C_7-C_{12} , phényl-
10 alcoxy en C_7-C_{15} , alcanoyale en C_1-C_8 , alcénoyale en C_3-C_5 , glycidyle, ou $-CH_2CH(OH)-G$ où G est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle ;

R_2 et R_6 sont chacun, indépendamment de l'autre,
15 l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;

R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 ou cyclohexyle ;
20 lorsque s est 1,

W est un groupe alkyle en C_4-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18} qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$, OH et/ou OR'_{13} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; cyclohexyle qui est substitué par un ou des groupes OH, alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;
25 alcényle en C_3-C_6 ; époxyalkyle en C_3-C_{12} ; phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; ou bien W est l'un des groupes des formules (IIa) à (IIe)



ou bien, lorsque R_1 est un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{G}$, W peut également être l'hydrogène ;

R_{10} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_{12} ou phénylalkyle en C_7-C_{15} ;

5 R_{11} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{17} ; alkyle en C_1-C_{12} substitué par un ou des groupes OH, alcoxy en C_1-C_{12} et/ou un résidu benzophénonyl ou benzophényloxy, où l'un des noyaux phényliques du fragment benzophénone ou ces deux noyaux ne sont pas substitués ou sont substitués
10 par un ou plusieurs OH, atomes d'halogène, groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou groupes alcoxy en C_1-C_{18} ; ou bien R_{11} est un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; alcényle en C_2-C_{17} ; phényle ; phényle substitué par un ou
15 des groupes NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$, alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ; phénylalkyle en C_7-C_{15} ; ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui est substitué sur le noyau phénylique par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{12} est une liaison directe ou un groupe alkylène en
20 C_1-C_{12} , phénylène ou cyclohexylène ;

R_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18} qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$, OH et/ou OR_{13} ; alcényle en C_3-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; cyclohexyle ou oxacyclohexyle qui peut être substitué par un ou des groupes
25 alkyle en C_1-C_4 ; et, lorsque W est un groupe (IIId) ou lorsque W est un groupe (IIb) alors que R_{12} n'est pas une liaison directe, R_{13} peut également être l'hydrogène, ou un équivalent d'un cation sodium ou potassium ;

R'_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en
30 C_2-C_{18} qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$, OH et/ou OR_{13} ; alcényle en C_3-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; oxacyclohexyle ; ou cyclohexyle qui est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ;

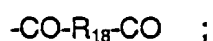
R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18}
35 qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$, OH et/ou OR_{13} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ou oxacyclohexyle dont chacun n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes alkyle

en C_1-C_4 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ;

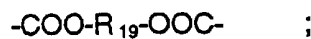
5 R_{15} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{20} ; alcénylène en C_2-C_{10} ; alcénylène en C_2-C_8 substitué par un ou des groupes aryle en C_6-C_{12} ou groupes aryle en C_6-C_{12} qui sont substitués par un ou des groupes alkyle en C_1-C_8 , alcoxy en C_1-C_8 , di(alkyle en C_1-C_4)amino, nitro,
10 thiénylène, phénoxyphénylène, phénylthiophénylène, benzo[b]-thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle, 9H-fluorénylène, biphénylène ou 10H-phénothiazinylène ; oxaalkylène en C_2-C_4 ; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cycloalcénylène en C_5-C_7 ou phénylène ;

15 lorsque s est 2,

W est un groupe alkylène en C_2-C_{12} ; alkylène en C_4-C_{12} substitué par OH et/ou interrompu par de l'oxygène ou du soufre ; alcénylène en C_4-C_{12} ; alcénylène en C_6-C_{12} substitué par OH et/ou interrompu par O ; cycloalkylène
20 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 l'un des groupes des formules (IIIa) à (IIIe)



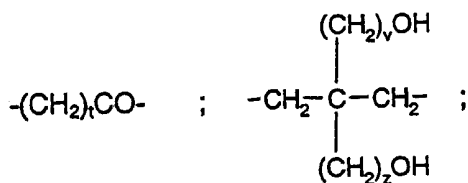
(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)



(IIIId)

(IIIe)

25 R_{18} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; alkylène en C_2-C_{12} interrompu par de l'oxygène, du soufre et/ou $-\text{NR}_{10}-$; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cycloalcénylène en C_5-C_7 ; phénylène ; alcénylène en C_2-C_8 ;

alcénylène en C₂-C₈ substitué par un ou des groupes aryle en C₄-C₁₂ ou groupes aryle en C₄-C₁₂ qui sont substitués par un ou des groupes alkyle en C₁-C₈, alcoxy en C₁-C₈ ou di(alkyle en C₁-C₄)amino ; ou alcénylène en C₂-C₈ substitué par un
5 ou des groupes thiénylène, phénoxyphénylène, phénylthiophénylène, benzo[b]thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle, 9H-fluorénylène, biphenylylène, 10H-phénothiazinyle ou thiofurannyle ;

R₁₉ est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, cycloalkylène en C₅-C₇, cycloalkylène en C₅-C₇-di(alkylène en C₁-C₄) ou alkylidène en C₁-C₄-di(cycloalkylène en C₅-C₇) ;

R₂₀ est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, cyclohexylène ou phénylène ;

R'₂₀ est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, cyclohexylène
ou phénylène ; et, si i est 1, R'₂₀ inclut en outre un
groupe méthylène ;

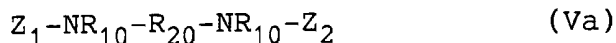
i est zéro ou 1 ;

t est zéro ou un nombre entier de 1 à 7 ;

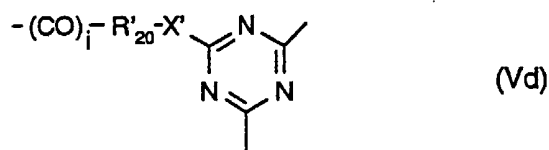
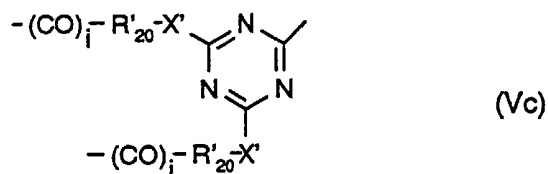
v et z sont chacun, indépendamment de l'autre,
20 un nombre entier de 1 à 4 ;
lorsque s est 3,

lorsque s est 3,

W est un groupe triacycle aliphatique en C₄-C₁₈, triacycle cycloaliphatique en C₆-C₁₈ ou triacycle aromatique en C₉-C₁₈, 1,3,5-triazine-2,4,6-triyle ou un groupe de
25 formule (IVa) ou (IVb)



où Z_1 et Z_2 sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd



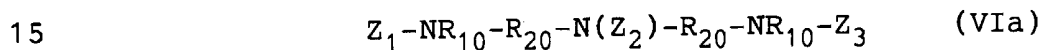
et le groupe de formule Vb à Vd est attaché par une liaison
5 allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la
formule Va ;

lorsque s est 5,

W est un groupe pentaacycle aliphatique en C_7-C_{18} ,
pentaacycle cycloaliphatique en $C_{10}-C_{18}$ ou pentaacycle
10 aromatique en $C_{11}-C_{18}$;

lorsque s est 6,

W est un groupe hexaacycle aliphatique en C_8-C_{18} ,
hexaacycle cycloaliphatique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$ ou
un résidu hexavalent de formule VIa



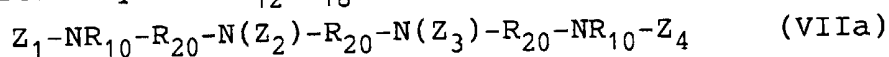
où Z_1 , Z_2 et Z_3 sont chacun, indépendamment des autres,
un groupe de formule Vb, Vc ou Vd qui est attaché par
une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote
de la formule VIa ;

20 lorsque s est 7,

W est un groupe heptaacycle aliphatique, cycloalipha-
tique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$;

lorsque s est 8,

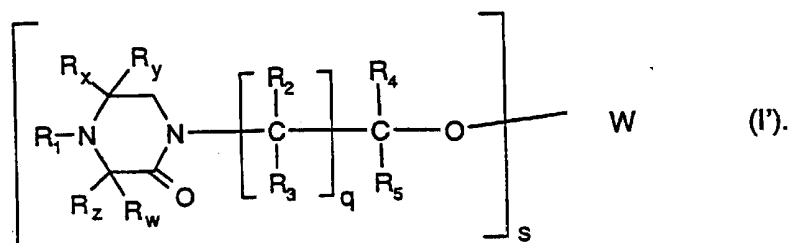
W est un groupe octaacycle aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique en C₁₂-C₁₈ ou un résidu de formule VIIa



5 où Z₁, Z₂, Z₃ et Z₄ sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd, qui est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule VIIa ; et

X' est -O- ou -N(R₁₀)-.

10 On préfère également les composés de formule (I) dans lesquels p est zéro et X est O, correspondant ainsi à la formule



Des composés de formule I particulièrement importants sont ceux dans lesquels

15 p est zéro ou 1 ;

q et r sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 6 ;

s est 1, 2, 3, 4, 6 ou 8 ;

20 R_w, R_x, R_y et R_z sont chacun un groupe méthyle ou éthyle ;

R₁ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, oxyle, OH, alcoxy en C₁-C₁₈, cycloalcoxy en C₅-C₁₂, alcényle en C₃-C₈, alcynyle en C₃-C₈, phénylalkyle en C₇-C₁₂, phényl-
 25 alcoxy en C₇-C₁₅, alcanoyale en C₁-C₈, alcénoyale en C₃-C₅, glycidyle, ou -CH₂CH(OH)-G où G est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle ;

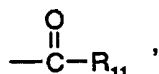
R₂ et R₆ sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

30 R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe méthyle ;

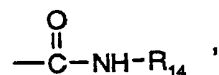
X est -O- ou, lorsque p est 1, X peut également être un groupe $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ | \\ \text{R}_{10} \end{array}$ où R_{10} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en

$\text{C}_1\text{-C}_8$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, phénylalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué sur
5 le noyau phénylique par un ou des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; lorsque s est 1,

W est un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} ou $\text{N(R}_{10})_2$; cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$; alcényle en $\text{C}_3\text{-C}_6$; glycidyle ; phénylalkyle
10 en $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$; ou bien W peut également être un groupe de la formule (IIb) ou (IIId) ci-dessus ou un groupe de la formule
15 (II'a) ou (II'c) :



(II'a)



(II'c)

ou, lorsque R_1 est un groupe $\text{-CH}_2\text{CH(OH)-G}$, W peut également être l'hydrogène ;

R_{11} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{17}$; cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ qui n'est pas substitué ou est mono-,
20 di- ou trisubstitué par un ou des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{17}$; phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $\text{N(R}_{10})_2$ ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; ou phénylalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué sur le noyau phénylique
25 par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_{12} est une liaison directe ou un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$;

R_{13} est un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; alcényle en
30 $\text{C}_3\text{-C}_{18}$; ou cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué par un ou des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; et, lorsque W est un groupe (IIId), R_{13} peut également être l'hydrogène, le sodium ou le potassium ;

R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est mono-,
 5 di- ou trisubstitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ;

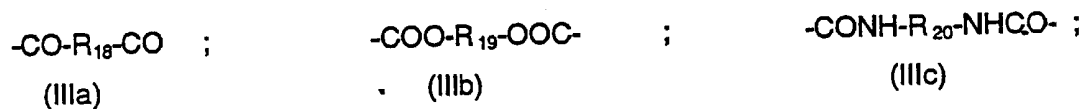
R_{15} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{20} , $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_{16}}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}=\underset{\text{R}_{17}}{\text{C}}-$, oxaalkylène en C_2-C_4 , cyclo-

10 alkylène en C_5-C_7 , cycloalcénylène en C_5-C_7 ou phénylène ;

R_{16} est un groupe alcényle en C_3-C_8 ; et

R_{17} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 ;
 lorsque s est 2,

W est un groupe alkylène en C_2-C_{12} ; alkylène
 15 en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ;
 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(cyclo-
 alkylène en C_5-C_7) ; alkylidène en C_2-C_4 -di(cycloalkylène
 en C_5-C_7) ; phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ; ou l'un des
 20 groupes des formules (IIIa) à (IIIe)



$-(\text{CH}_2)_t\text{CO}-$

(IIIId)

(IIIe)

dans lesquelles R_{18} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; alkylène en C_2-C_{12} interrompu par O ou S ; alcénylène en C_2-C_8 ; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cyclo-
 alcénylène en C_5-C_7 ; phénylène ; ou alcénylène en C_2-C_8
 25 substitué par un ou des groupes phényle, naphtyle, thio-
 furannyle, ou phényle ou naphtyle dont chacun est substitué
 par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{19} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, cycloalkylène en C_5-C_7 , cycloalkylène en C_5-C_7 -di(alkylène en C_1-C_4) ou alkylidène en C_1-C_4 -di(cycloalkylène en C_5-C_7) ;

5 R_{20} et R'_{20} sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkylène en C_2-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 ou phénylène ;

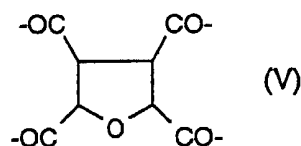
t est zéro ou un nombre entier de 1 à 7 ;

v et z sont chacun, indépendamment de l'autre, 10 un nombre entier de 1 à 4 ;
lorsque s est 3,

W est un groupe triacycle aliphatique en C_4-C_{18} , un groupe triacycle aromatique en C_9-C_{18} ou un groupe de formule (IVa) ou (IVb) ;

15 lorsque s est 4,

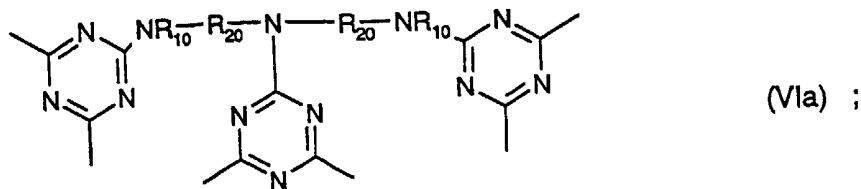
W est un groupe tétraacycle aliphatique en C_6-C_{18} , un groupe tétraacycle aromatique en $C_{10}-C_{18}$, un groupe de formule (V)



ou un groupe de formule (Va) ;

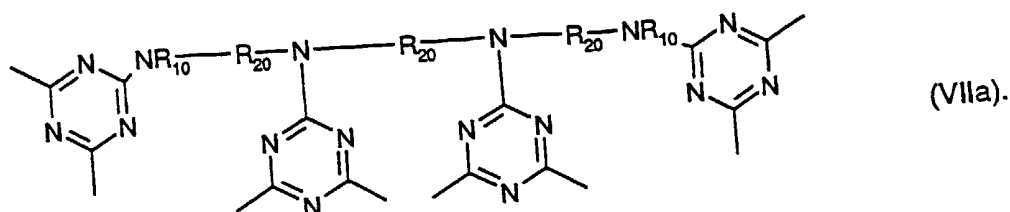
20 lorsque s est 6,

W est un groupe cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxy ou un groupe de formule VIa

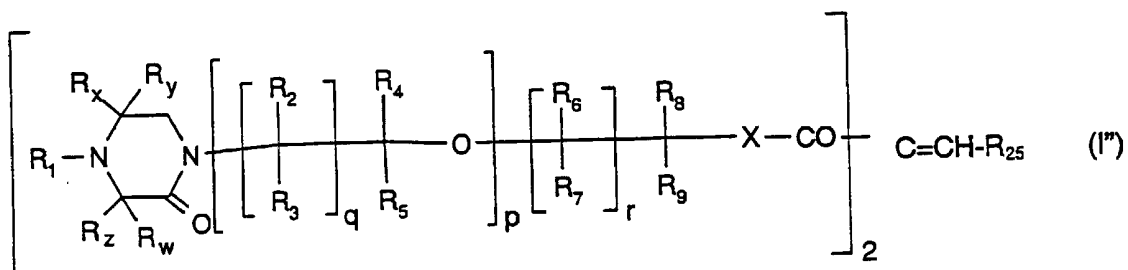


lorsque s est 8,

W est un résidu de formule VIIa



D'autres composés de formule I particulièrement intéressants sont ceux de la formule I''



dans laquelle

R_w , R_x , R_y et R_z sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$, notamment méthyle ;

R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; oxyde ; OH ; CH_2CN ; alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; cycloalcoxy en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$; alcényle en $\text{C}_3\text{-C}_8$; alcynyle en $\text{C}_3\text{-C}_8$; phénylalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{12}$; phénylalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ qui est substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi les groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$; phénylalcoxy en $\text{C}_7\text{-C}_{15}$; phénylalcoxy en $\text{C}_7\text{-C}_{15}$ qui est substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi les groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$; ou bien R_1 est un groupe alcanoyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, alcénoyle en $\text{C}_3\text{-C}_5$, alcanoyloxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, glycidyle ou $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{G}$ où G est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle ;

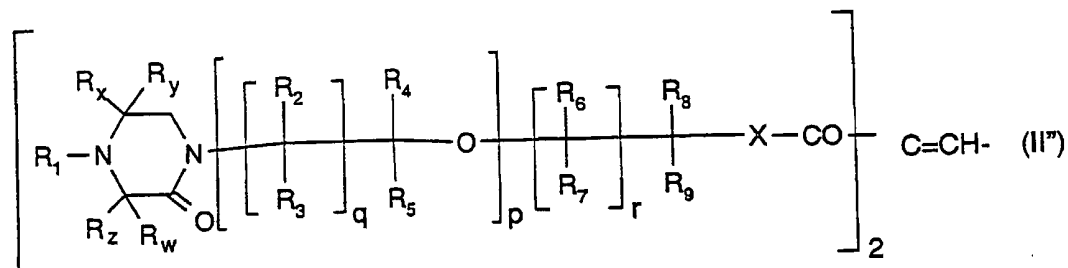
R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$;

p est zéro ou 1 ;

q et r sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 6 ;

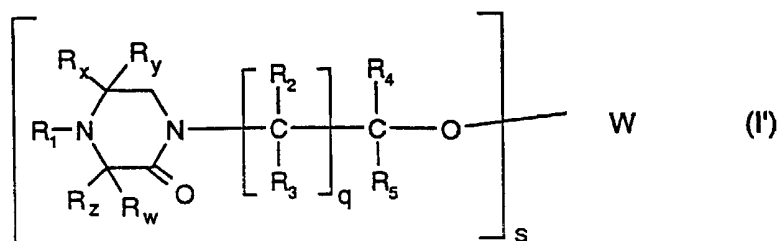
X est tel que défini pour la formule I et

R_{25} est un groupe phényle qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué par un ou des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, di(alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$)amino ou nitro ; ou est un groupe phényle qui est mono- ou disubstitué par un groupe de formule (II'')



- où $R_w, R_x, R_y, R_z, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, X, p, q$ et r sont tels que définis ci-dessus ; ou bien R_{25} est un groupe naphtyle qui n'est pas substitué ou est monosubstitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , di(alkyle en C_1-C_4)amino ou nitro ; ou bien R_{25} est un groupe thiényle, phénoxyphényle, phénylthiophényle, benzothiophényle, benzofurannyle, 9H-fluorényle, biphenylyle ou 10H-phénothiazinyle.

Des composés encore préférés sont ceux de la formule I'



- 10 dans laquelle

q est 1 ou 2 ; et s est 1, 2, 4, 4, 6 ou 8 ;

R_w, R_x, R_y et R_z sont chacun, indépendamment des autres, un groupe méthyle ou éthyle ;

- 15 R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_3-C_{12} , cyclohexyloxy, acétyle, alcénoyle en C_3-C_5 , glycidyle ou $-CH_2CH(OH)-G$ où G est l'hydrogène ou un groupe méthyle ;

R_2, R_3, R_4, R_5 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- 20 lorsque s est 1,

W est un groupe alkyle en C_6-C_{18} ; cyclohexyle ; alkyle en C_2-C_8 qui est substitué par NH_2, NHR_{10} ou $N(R_{10})_2$; glycidyle ; ou un groupe de formule (IIa)



ou, lorsque R_1 est un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{G}$, W peut également être l'hydrogène ;

R_{10} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 ou cyclohexyle ;

5 R_{11} est un groupe alkyle en C_1-C_{17} , cyclohexyle, phényle ou phényle substitué par NH_2 , NHR_{10} , $\text{N}(\text{R}_{10})_2$;

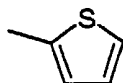
R_{12} est une liaison directe ;

lorsque s est 2,

10 W est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , un groupe alkylène en C_4-C_{12} interrompu par du soufre ou un groupe de formule (IIIa) :



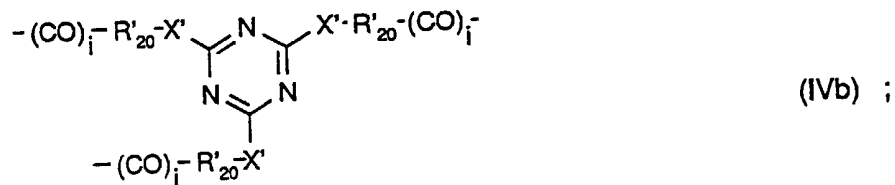
R_{18} est un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; alkylène en C_4-C_{12} interrompu par O ou S ou NR_{10} ; phénylène ; cyclo-
15 hexylène ; alcénylène en C_2-C_8 ; ou alcénylène en C_2-C_8 substitué par



ou par un ou des groupes phényle ou naphtyle, ou par un ou des groupes phényle ou naphtyle dont chacun est substitué par un ou des groupes méthyle ou méthoxy ;

20 lorsque s est 3,

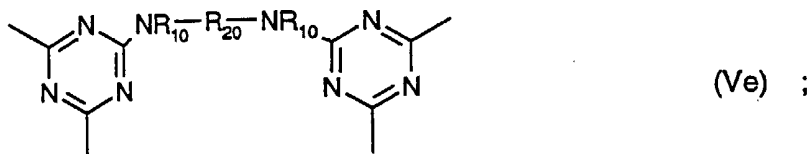
W est un groupe 1,3,5-triazine-2,4,6-triyle ou un groupe de formule IVb



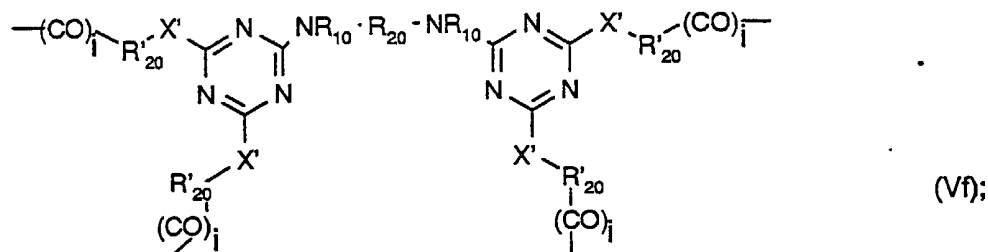
R'_{20} est un groupe alkylène en C_2-C_8 ou phénylène ;
i est zéro ou 1 ;

25 lorsque s est 4,

W est un résidu de formule Ve ou Vf



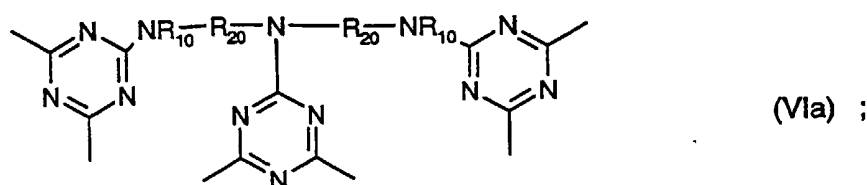
26



R_{20} est un groupe alkylène en C_2-C_8 ;

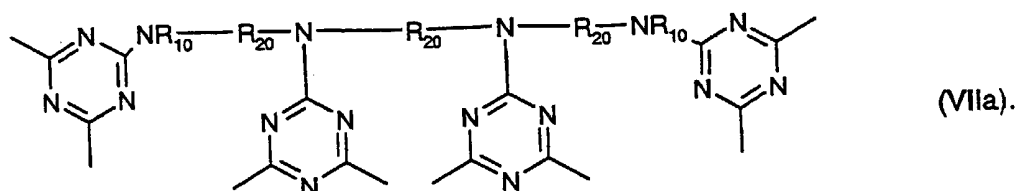
lorsque s est 6,

W est un groupe cyclohexane-hexaacycle ou un résidu de formule VIa



5 lorsque s est 8,

W est un résidu de formule VIIa



Certains des composés de formule I ci-dessus sont particulièrement appropriés pour préparer des stabilisants à la lumière de structure polymère ou pour être greffés sur des polymères organiques ayant des groupes fonctionnels appropriés. Ce sont principalement les composés de formule I qui portent un groupe hydroxyle ou époxy ou qui ont une double liaison éthylénique polymérisable.

L'invention concerne donc également un procédé de greffage d'un composé de formule I portant un groupe hydroxyle ou époxy ou ayant une double liaison éthylénique polymérisable, sur un polymère organique portant des groupes fonctionnels appropriés.

Les composés de formule I convenant pour le greffage et portant un groupe hydroxyle sont de préférence des composés de formule I dans lesquels s est 1 et W est un groupe

hydroxyalkyle ou l'hydrogène, ou dans lesquels s est 1 et R_2 est un groupe hydroxyalkyle, ou un composé précurseur des composés de formule I, tel qu'un composé de formule IX ou des exemples 1 à 5 ci-après. Les polymères ayant des groupes
5 fonctionnels appropriés pour une réaction avec ces composés hydroxylés sont principalement des polymères organiques contenant des groupes carboxyle, anhydride ou époxy.

Les composés de formule I convenant pour le greffage et portant un groupe époxy sont de préférence des composés
10 de formule I dans lesquels s est 1 et W est un groupe époxyalkyle en C_3-C_{12} , notamment glycidyle. Les polymères ayant des groupes fonctionnels appropriés pour une réaction avec ces composés époxy sont principalement des polymères organiques contenant des groupes carboxyle et/ou hydroxyle.

15 Les composés de formule I convenant pour le greffage et ayant une double liaison éthylénique sont de préférence des composés de formule I dans lesquels R_1 est un groupe acroyle ou méthacroyle ; ou dans lesquels s est 1, W est un groupe de formule (IIa) où R_{12} est une liaison directe et
20 R_{11} est un groupe 1-alcényle, ou bien W est un groupe de formule (IIId) où R_{15} est un groupe alcénylène ou alcénylène substitué, la double liaison éthylénique étant voisine de $C=O$; ou dans lesquels s est 2 et W est un groupe de formule (IIIa) où R_{18} est un groupe alcénylène ou alcénylène sub-
25 titué, la double liaison éthylénique étant voisine de $C=O$.

Les réactions de greffage peuvent être conduites d'une manière très analogue aux procédés connus dans la technologie, par exemple aux procédés décrits dans le document EP-A-526 399, pages 6-16, ou aux procédés décrits
30 dans le brevet US-5 189 084, notamment de la colonne 6, ligne 59, à colonne 7, ligne 53, et dans l'Exemple 1 ; ces passages du brevet US-5 189 084 sont inclus ici par référence. Les polymères ainsi modifiés et contenant une grande quantité de motifs de formule I ou IX, par exemple 5 à 90 %,
35 notamment 10 à 80 % en poids du polymère modifié, peuvent être utilisés comme stabilisants pour matière organique de la même manière que décrit pour les composés de formule I.

L'invention concerne en outre un procédé de polymérisation ou copolymérisation d'un composé de formule I portant un groupe époxy ou une double liaison éthylénique polymérisable ou 2 groupes hydroxyle dans la même molécule.

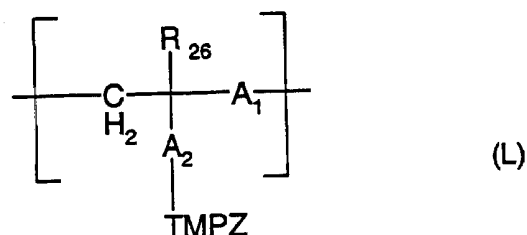
5 Les réactions de (co)polymérisation peuvent être conduites d'une manière très analogue aux procédés connus dans la technologie, par exemple aux procédés décrits dans le brevet US-5 189 084, colonne 5, lignes 10-52, et dans les références qui y sont citées, ainsi qu'à l'Exemple 2
10 du brevet US-5 189 084 ; et dans les brevets US-5 521 282 et US-5 710 240. Les passages cités du brevet US-5 189 084 sont inclus ici par référence.

Les composés de formule I convenant pour la polymérisation et ayant une double liaison éthylénique sont de
15 préférence des composés de formule I dans lesquels s est 1, W est un groupe de formule (IIa) où R_{12} est une liaison directe et R_{11} est un groupe 1-alcényle, ou bien W est un groupe de formule (IIId) où R_{15} est un groupe alcénylène ou alcénylène substitué, la double liaison éthylénique étant
20 voisine de C=O ; ou dans lesquels s est 2 et W est un groupe de formule (IIIa) où R_{18} est un groupe alcénylène ou alcénylène substitué, la double liaison éthylénique étant voisine de C=O ; ou dans lesquels s est 1 et R_1 est un groupe acroyle ou méthacroyle. On peut faire réagir ces
25 composés d'une manière très analogue aux procédés connus dans la technologie pour obtenir des homopolymères ou, en les faisant réagir avec un autre monomère éthyléniquement insaturé, pour obtenir des copolymères.

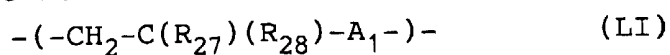
Les composés de formule I convenant pour la polymérisation et portant un groupe époxy sont de préférence
30 des composés de formule I dans lesquels s est 1 et R_1 est un groupe glycidyle ou W est un groupe époxyalkyle en C_3-C_{12} , notamment glycidyle. De préférence, on fait réagir ces composés pour obtenir des polyéthers suivant le procédé
35 décrit dans le brevet US-5 521 282, de la colonne 4, ligne 16, à la colonne 5, ligne 19 ; ce passage du brevet US-5 521 282 est inclus ici par référence.

Les composés de formule I convenant pour la polymérisation et portant 2 groupes hydroxyle sont de préférence des composés de formule I dans lesquels s est 1 et deux des résidus W, R₂ et R₁ contiennent un groupe hydroxyle ou bien, ce que l'on préfère, R₁ est un groupe de formule -CH₂CH(OH)-G et R₂ est un groupe hydroxyalkyle et W est un groupe alkyle, ou bien R₂ est l'hydrogène ou un groupe alkyle et W est l'hydrogène. De préférence, on fait réagir ces composés avec un dérivé approprié d'un acide dicarboxylique pour obtenir un polyester selon des procédés connus dans la technologie ; la réaction peut suivre, par exemple, l'un des procédés décrits dans le brevet US-5 710 240.

On préfère un polymère contenant des chaînes latérales tétraméthylpipérazinone et comprenant 1 à 100 mol % de motifs récurrents de formule L

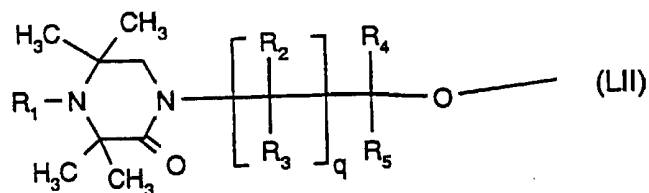


et 0 à 99 mol % de motifs récurrents de formule LI

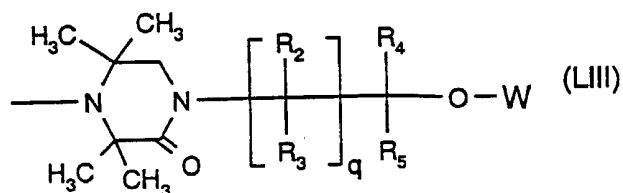


formules dans lesquelles

TMPZ est une chaîne latérale tétraméthylpipérazinone de formule



ou



où R_1 est H ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_3-C_{12} , cyclohexyloxy ou acétyle ; R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont chacun, indépendamment des autres, H ou un groupe méthyle ; W est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cyclohexyle ou $-CO-R_{11}$ où R_{11} est un groupe alkyle en C_1-C_{17} , cyclohexyle ou phényle ; et q est tel que défini ci-dessus ;

A_1 est l'oxygène ou une liaison directe ;

lorsque A_1 est l'oxygène,

A_2 est CH_2 ,

10 R_{26} et R_{27} sont chacun H, et

R_{28} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} , alcoxyméthyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_9 , cyclohexyloxy, phényle, phénylalkyle en C_7-C_9 ou l'hydrogène ;

lorsque A_1 est une liaison directe,

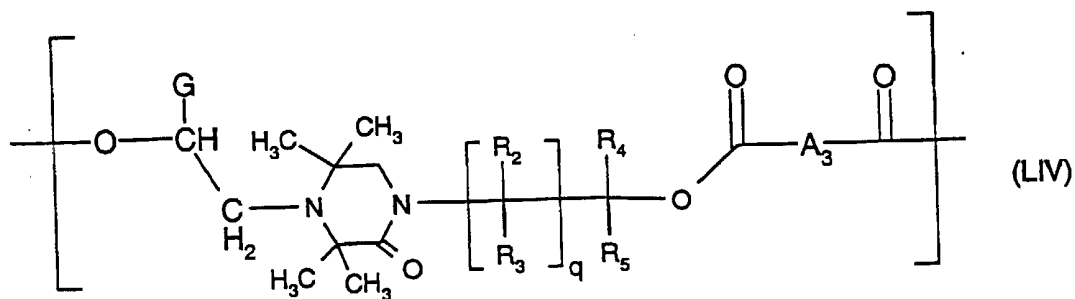
15 A_2 est CO,

R_{26} et R_{27} sont chacun indépendamment H ou un groupe méthyle, et

R_{28} est $COOH$, $CONH_2$ ou $COOR_{29}$ où R_{29} est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou hydroxyalkyle en C_1-C_8 .

20 On préfère des homopolymères constitués de motifs récurrents de formule L.

On préfère également un polymère comprenant des motifs récurrents de formule LIV



dans laquelle

25 R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont chacun indépendamment H ou un groupe méthyle ;

G est H ou un groupe méthyle ou phényle ;

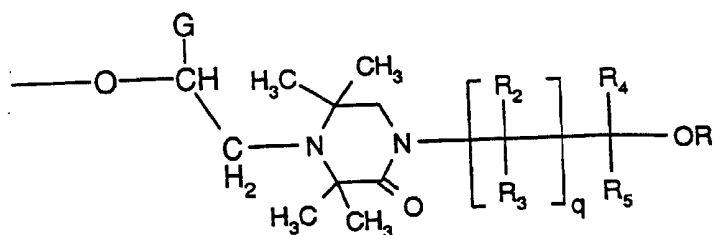
q est un nombre compris entre 1 et 6, de préférence

1 ou 2 ;

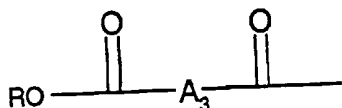
A_3 est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; alkylène en C_2-C_{12} interrompu par S, NR_{10} ou O, où R_{10} est tel que défini ci-dessus pour la formule I ; cyclohexylène ; ou phénylène, notamment un groupe alkylène en C_1-C_{12} ou phénylène.

Les polymères de formule LIV et les polymères contenant des motifs structuraux de formule L ont habituellement un poids moléculaire M_n , mesuré par chromatographie par perméation sur gel, de 600 à 600 000 g/mol ; de préférence M_n est de 1000 à 30 000 g/mol, notamment de 1000 à 10 000 g/mol. Les composés polymères de l'invention peuvent être utilisés comme stabilisants pour matière organique contre les effets de la lumière, de l'oxygène et/ou de la chaleur, de la même manière que décrit pour les composés de formule I.

Les groupes terminaux des polymères de l'invention sont déterminés par le procédé de préparation décrit ; habituellement, les groupes terminaux sont H, OH ou des groupes alkyle en C_1-C_6 ; dans le cas de la formule LIV, les groupes terminaux peuvent également être

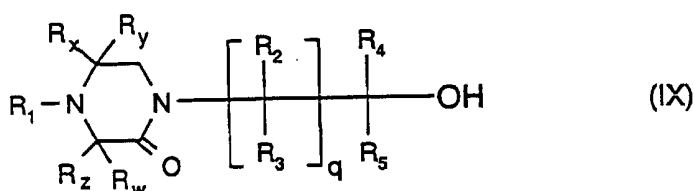


ou



où R est indépendamment H ou un groupe alkyle en C_1-C_6 .

La préparation des composés de formule I peut partir d'alcools libres précurseurs correspondant à la formule IX



dans laquelle R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , et les autres symboles sont tels que définis pour la formule I. Quelques composés particuliers de cette classe sont connus ; l'art antérieur décrit leur synthèse
5 en utilisant une catalyse de transfert entre phases et/ou un cyanure ou une cyanhydrine. En particulier, des dérivés de 1,2-diaminés appropriés sont amenés à réagir avec une cétone saturée et un halogénoforme (représentés respectivement par l'acétone et le chloroforme, pour les 2-oxo-
10 3,3,5,5-tétraméthylpipérazines) dans un solvant organique pour les corps réagissants (représenté principalement dans l'art antérieur par le chlorure de méthylène), en présence de sels aqueux de métaux alcalins et d'ammonium, tels qu'un halogénure de tétraalkylammonium, en observant
15 les conditions habituelles de catalyse de transfert entre phases (CTP) (voir les brevets US-4 167 512, US-4 190 571, US-4 246 412, US-4 297 492, US-4 466 915, US-4 698 446, et *Synthesis*, J. Lai, 1981, 40-41).

Les composés précurseurs utiles suivants, couverts
20 par la formule (IX), sont nouveaux et font également partie de la présente invention :

1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one,
1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one,
1-(2-hydroxypropyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one,
25 1-(2-hydroxypropyl)-3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one.

Les composés précurseurs de formule (IX) peuvent également être utilisés comme stabilisants pour matières organiques. Ils sont particulièrement intéressants à utiliser comme stabilisants pour matériau photographique.

30 Les composés de formule (IX) peuvent être amenés à réagir pour donner des composés de formule (I), par exemple dans lesquels R_1 est autre chose que l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur et/ou s est différent de 1, en employant des procédés connus dans la technologie ; des exemples de
35 ces procédés sont l'alkylation, la (trans)estérification ou l'étherification, la substitution, etc.

Dans un procédé perfectionné, la 1,1-diméthyl-1,2-éthylènediamine est amenée à réagir avec le chloroforme et l'acétone comme décrit dans l'art antérieur pour la réaction de cétone-halogénoforme, mais l'acétone sert à la fois de solvant et de corps réagissant, la quantité de chloroforme est en léger excès molaire par rapport à la quantité de diamine, par exemple entre 1 et 2 moles de CHCl_3 par mole de diamine, et un hydroxyde de métal alcalin, de préférence l'hydroxyde de sodium, est utilisé en fort excès par rapport à la diamine, par exemple 3 à 10 moles par mole de diamine. En particulier, le rapport molaire CHCl_3 :diamine:hydroxyde de métal alcalin dans le procédé perfectionné est compris de préférence entre 1,1:1:4,4 et 1,5:1:6, ce qui assure une excellente maîtrise de la régiosélectivité. Le rapport des régioisomères résultant pour les produits du type (A):(B) est habituellement de 95:1 ou plus, (A) étant le produit désiré. Les produits sont obtenus en de bons rendements. L'hydroxyde de métal alcalin, notamment l'hydroxyde de sodium, est utilisé de préférence en solution aqueuse concentrée, contenant par exemple 50 % en poids de NaOH.

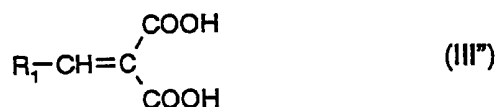
En utilisant les conditions susmentionnées, on obtient une excellente maîtrise de la régiosélectivité, si bien qu'aucune opération de séparation n'est nécessaire. Comme autre avantage, la réaction s'effectue dans une seule phase, ce qui évite la catalyse de transfert entre phases. La réaction est conduite à une température de -20°C à 60°C ; une température de 0°C à 25°C étant préférée.

Les composés ainsi obtenus peuvent être encore modifiés en appliquant des techniques de synthèse appropriées connues dans la technologie, par exemple par analogie avec les procédés décrits dans le document EP-A-375 612, les brevets US-5 204 473 et US-5 004 770, et *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, Kurumada et coll., 23, 1477 (1985), ainsi que dans le brevet US-5 449 776, Exemple 8, et les publications qui y sont citées, pour la modification de dérivés de pipéridine.

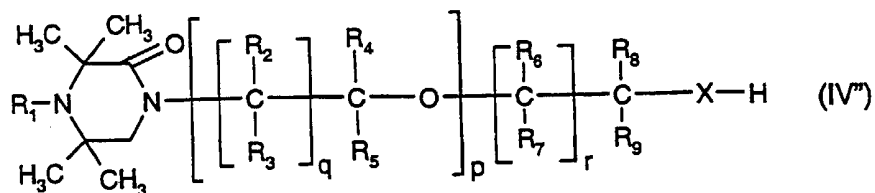
Les diamines intermédiaires peuvent être préparées en utilisant une réaction de Mannich entre le formaldéhyde ou le paraformaldéhyde, l'alcanolamine appropriée servant de matière de départ et le 2-nitropropane, suivie d'une
 5 hydrogénation pour réduire le groupe nitro en groupe amino en présence d'un catalyseur approprié tel que le nickel de Raney. Cette réaction peut être conduite selon des procédés connus, par exemple comme décrit dans le brevet US-4 698 446 (colonne 10, lignes 10-13) ou par analogie avec ces procédés.

10 Toutes les diverses étapes indiquées pour toutes les réactions peuvent être conduites dans un seul réacteur ou dans le même milieu de réaction sans isoler les composés intermédiaires, ou peuvent être conduites après séparation et, lorsque cela est approprié, purification.

15 Les composés de formule (I'') peuvent être préparés par réaction des quantités molaires appropriées d'un composé de formule (III'')



ou de ses dérivés tels qu'un diester d'alkyle en C₁-C₄ ou un halogénure d'acide, par exemple le dichlorure, avec les
 20 quantités molaires appropriées d'un composé de formule (IV'')



où R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, X, p, q et r sont tels que définis ci-dessus, à une température de 80°C à 200°C, de préférence 120°C à 180°C, sans solvant ou dans un solvant inerte tel que le toluène, le xylène, le triméthylbenzène,
 25 le diméthylformamide ou le diméthylacétamide. Le xylène est préféré.

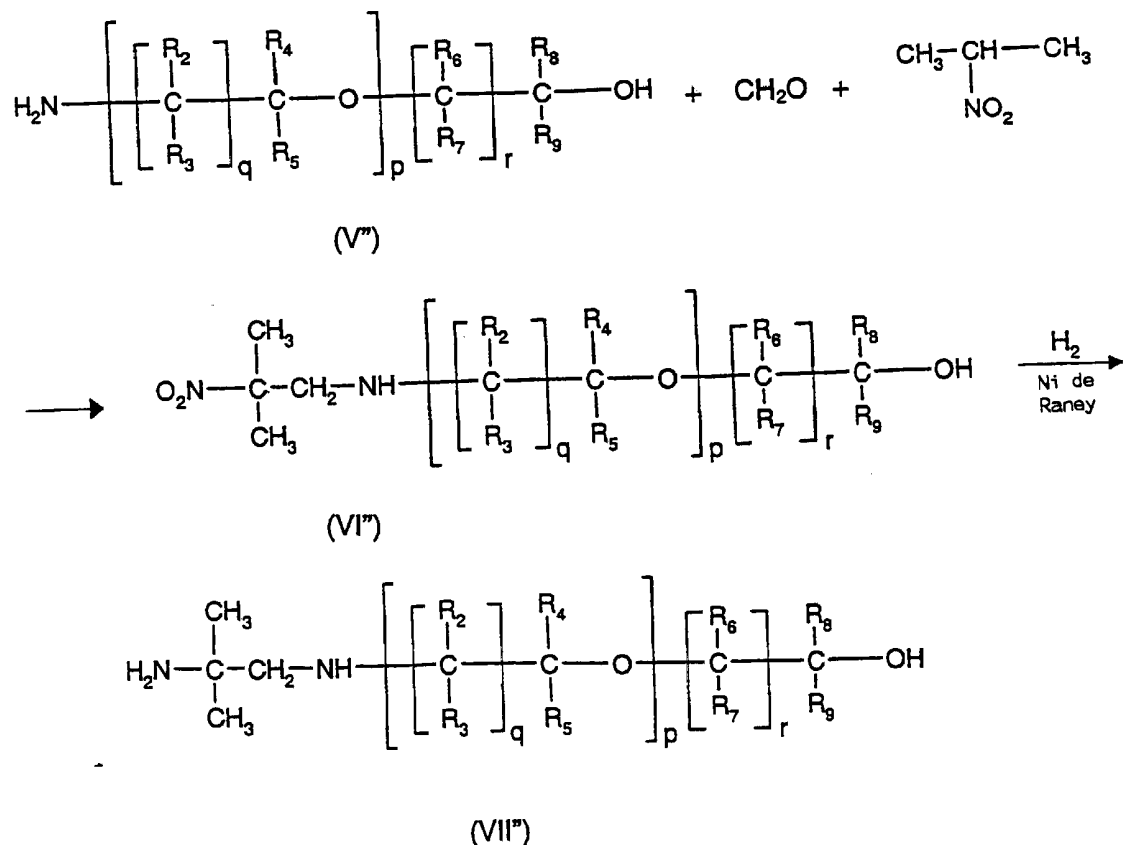
Lorsqu'on utilise un ester d'alkyle en C₁-C₄ dérivé du composé de formule (III''), la réaction peut être conduite sans solvant ou dans un solvant inerte tel que le toluène,
 30 le xylène ou le triméthylbenzène, le xylène étant préféré ;

de préférence, la réaction est conduite en présence d'un catalyseur de transestérification tel que des métaux alcalins, leurs hydrures, amidures ou alcoolates, un alcoolate de titane-IV ou un oxyde de dialkylétain-IV ; un alcoolate
 5 de sodium ou l'oxyde de dibutylétain-IV étant préférés.

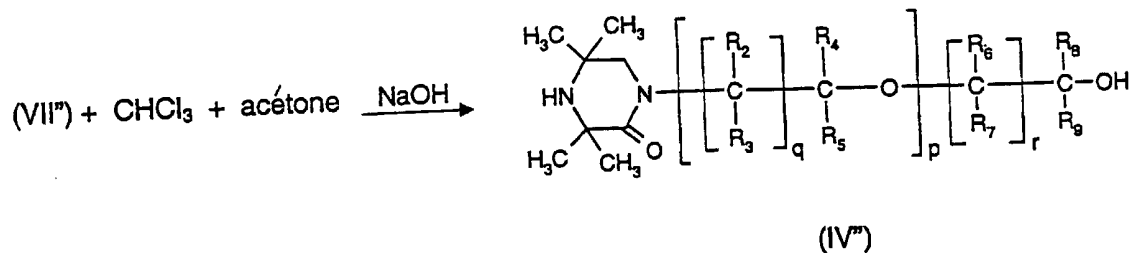
Lorsqu'on utilise un halogénure d'acyle du composé de formule (III"), la réaction peut être conduite dans un solvant inerte tel que le toluène, le xylène, le triméthylbenzène ou le dichloréthane, le xylène étant préféré ;
 10 en présence d'une base minérale ou organique telle que des tri(alkyle en C₂-C₄)amines, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, l'hydroxyde de potassium ou le carbonate de potassium, une base minérale telle que l'hydroxyde de sodium ou le carbonate de sodium étant préférée.

15 Les composés de formule III" sont connus ou peuvent être préparés à partir de composés connus par des procédés connus ou d'une manière très analogue à ces procédés.

Les composés de formule IV" peuvent être préparés selon le schéma réactionnel indiqué ci-dessous :



où $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, p, q$ et r sont tels que définis ci-dessus.



Les conditions réactionnelles sont maintenues proches de celles décrites dans l'art antérieur ou suivent le procédé perfectionné décrit ci-dessus. Les composés de formule (I'') dans lesquels X est un groupe $-N(R_{10})-$, où R_{10} est tel que défini ci-dessus, peuvent être obtenus par analogie avec le mode opératoire ci-dessus ou en transformant le produit ci-dessus d'une manière connue ou en appliquant des techniques analogues.

Les nouveaux composés de la présente invention peuvent être utilisés avantageusement pour stabiliser une matière organique contre les effets nuisibles de la lumière, de l'oxygène et/ou de la chaleur. Ils se distinguent par leur grande compatibilité avec le substrat et leur bonne persistance dans le substrat.

Des exemples de matières à stabiliser selon l'invention sont les suivants :

1. Polymères de monooléfines et dioléfines, par 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 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 (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, peuvent être préparées par différents procédés, et notamment

5 ceux qui suivent :

a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).

10 b) Polymérisation catalytique en utilisant un 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, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou

15 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

20 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

25 dénommés Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (Du Pont), métallocènes ou catalyseurs monosites (SSC).

30

35

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
5 (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 poly-
10 éthylène 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,
15 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/
20 acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène tel que 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
25 mélanges polypropylène/copolymères éthylène-propylène, PEBD/copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), PEBD/copolymères éthylène-acide acrylique (EAA), PEBDL/EVA et PEBDL/EAA, et les copolymères alternés ou statistiques polyalkylène/oxyde de carbone et leurs mélanges avec
30 d'autres polymères, par exemple des polyamides.

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

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

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/
5 butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, 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
10 polymère de diène ou d'un terpolymère éthylène/propylène/diène ; et copolymères séquencés de styrène, par exemple styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène.

7. Copolymères greffés de styrène ou α -méthyl-
15 styrène, par exemple styrène sur polybutadiène, styrène sur 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
20 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 ;
25 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,
30 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
35 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 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), le poly(oxyde de propylène) ou leurs copolymères formés avec des éthers bisglycidiques.

13. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène et les polyoxyméthylènes qui contiennent de l'oxyde d'éthylène comme comonomère ; polyacétals modifiés par des polyuréthanes 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. Polyuréthanes qui sont dérivés, d'une part, de 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
5 diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'amino-acides 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*-xylylènediamine et
10 d'acide adipique ; les polyamides préparés à partir d'hexaméthylènediamine 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
15 copolymères séquencés des polyamides susmentionnés avec des polyoléfines, 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 ;
20 ainsi que les polyamides ou copolyamides modifiés par EPDM ou ABS ; et les polyamides condensés pendant la transformation (systèmes R.I.M. pour polyamides).

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

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,
30 le polytéréphtalate de 1,4-diméthylolcyclohexane et les polyhydroxybenzoates, ainsi que les copolyétheresters séquencés dérivés de polyéthers ayant des groupes hydroxyle terminaux ; et également les polyesters modifiés par des polycarbonates ou MBS.

35 19. Polycarbonates et polyestercarbonates.

20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéthercétones.

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.

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 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 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.

L'invention fournit donc également des compositions comprenant

A) une matière organique qui est sensible à une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur et/ou la lumière actinique, et

B) au moins un composé de formule I, et propose l'utilisation des composés de formule I pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur ou la lumière actinique.

Les effets de dégradation peuvent être, entre autres, une altération de couleur, une décomposition moléculaire ou une édification moléculaire.

Ainsi, l'invention inclut également un procédé pour stabiliser une matière organique contre une décomposition/édification provoquée par la chaleur, l'oxydation et/ou la lumière actinique, qui consiste à appliquer ou ajouter au moins un composé de formule I à cette matière.

L'utilisation des composés de formule I comme stabilisants dans des polymères organiques synthétiques, notamment des polymères thermoplastiques, est particulièrement intéressante, de même que les compositions correspondantes, ainsi que leur utilisation dans des liants filmogènes pour produits de revêtement et dans des matériaux reprographiques.

Les matières organiques à protéger sont de préférence des matières organiques naturelles, semi-synthétiques ou, de préférence, synthétiques. On préfère en particulier les polymères organiques synthétiques ou les mélanges de tels polymères, notamment les polymères thermoplastiques tels que les polyoléfines, notamment le polyéthylène et le polypropylène (PP), et les compositions de revêtement. Des matières spécialement importantes également sont les polycarbonates et leurs mélanges, tels qu'un mélange de polycarbonate et d'un second polymère choisi parmi les polyester, les copolymères styréniques, les caoutchoucs et les polymères ou copolymères de chlorure de vinyle ;

d'autres exemples sont les polymères énoncés ci-dessus dans les sections 19 et 28. Le second polymère du mélange de polycarbonate est de préférence choisi parmi les suivants : acrylonitrile-butadiène-styrène (résine ABS), acrylonitrile-styrène-acrylate (résine ASA), acrylonitrile-EPDM-styrène (résine AES), styrène-acrylonitrile (résine SAN), polytéréphtalate d'éthylène, polytéréphtalate de butylène, méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (résine MBS), caoutchouc acrylique, caoutchouc nitrile, polybutadiène, polyisoprène, poly(chlorure de vinyle) et résine ABS ; et poly(chlorure de vinyle) et résine ASA ; de préférence une résine ABS.

En général, les composés de formule I sont ajoutés à la matière à stabiliser en des quantités de 0,1 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %, en particulier 0,01 à 2 % (par rapport à la matière à stabiliser). Il est particulièrement préférable d'utiliser les nouveaux composés en des quantités de 0,05 à 1,5 %, notamment de 0,1 à 0,5 %.

L'incorporation dans les matières peut être effectuée, par exemple en y mélangeant ou en y appliquant les composés de formule I et, si cela est souhaité, d'autres additifs, par les techniques qui sont usuelles en ce domaine. Lorsqu'il s'agit de polymères, notamment de polymères synthétiques, l'incorporation peut avoir lieu avant ou pendant l'opération de façonnage, ou en appliquant le composé dissous ou dispersé au polymère, avec ou sans évaporation subséquente du solvant. Dans le cas d'élastomères, ceux-ci peuvent également être stabilisés sous forme de latex. Une autre possibilité pour incorporer les composés de formule I dans les polymères consiste à les ajouter avant, pendant ou directement après la polymérisation des monomères correspondants, ou avant la réticulation. Dans ce contexte, le composé de formule I peut être ajouté tel quel ou sous forme encapsulée (par exemple dans des cires, huiles ou polymères). Dans le cas de l'addition avant ou pendant la polymérisation, les composés de formule I peuvent également agir comme un régulateur de la longueur de chaîne des polymères (terminateur de chaîne).

Les composés de formule I peuvent également être ajoutés aux polymères à stabiliser sous la forme d'un mélange-maître contenant ce composé à une concentration, par exemple, de 2,5 à 25 % en poids.

5 Les composés de formule I peuvent être convenablement incorporés par les techniques suivantes :

- sous forme d'une émulsion ou dispersion (par exemple à des latex ou polymères en émulsion),
- sous forme d'un mélange sec pendant l'incorporation
- 10 d'autres composants ou mélanges de polymères,
- par introduction directe dans l'appareil de transformation (par exemple extrudeuses, mélangeurs internes, etc.),
- sous forme d'une solution ou d'une masse fondue.

Les nouvelles compositions de polymère peuvent être

15 utilisées sous diverses formes et/ou transformées pour donner divers produits, par exemple des films, fibres, bandes, compositions à mouler, profilés, ou sous forme de liants pour des produits de revêtement, adhésifs ou mastics.

D'autres matières à stabiliser avec les nouvelles

20 compositions sont des matériaux d'enregistrement. Ces matériaux comprennent, par exemple, ceux décrits dans *Research Disclosure*, 1990, 31429 (pages 474-480) ou dans les documents GB-A-2 319 523 ou DE-A-19750906, de la page 22, ligne 15, à la page 105, ligne 32, pour la reproduction photographique

25 et d'autres techniques reprographiques.

Une utilisation particulièrement importante est la stabilisation des matériaux reprographiques sans argent, par exemple de ceux qui sont destinés aux systèmes de duplication sensibles à la pression, aux systèmes de photocopie

30 utilisant des microcapsules, aux systèmes de duplication thermosensibles et à l'impression à jet d'encre.

Les nouveaux matériaux d'enregistrement se distinguent par une qualité étonnamment grande, notamment en ce qui concerne leur stabilité à la lumière.

35 Les nouveaux matériaux d'enregistrement ont une structure qui est connue en soi et qui correspond à leur usage. Ils se composent d'un support, par exemple du papier

ou une pellicule de matière plastique, sur lequel sont appliquées une ou plusieurs couches de revêtement. Ces couches contiennent les constituants requis selon le type de matériau. Par exemple, dans le cas de matériaux photographiques, elles contiennent des émulsions à l'halogénure d'argent, des coupleurs chromogènes, des colorants, etc. Le matériau destiné notamment à l'impression à jet d'encre comporte un support usuel portant une couche d'absorption convenant pour l'encre. Du papier non couché peut également être utilisé pour l'impression à jet d'encre. Dans ce cas, le papier sert à la fois de support et d'absorbant pour l'encre. Un matériau approprié pour l'impression à jet d'encre est décrit, par exemple, dans le brevet US-5 073 448, dont l'enseignement est considéré comme inclus dans la présente description.

Le matériau d'enregistrement peut également être transparent comme, par exemple, dans le cas de pellicules pour projection.

Le ou les composés de formule I peuvent être incorporés au matériau même au cours de la fabrication ; par exemple, dans la production de papier, en étant ajoutés à la pâte à papier. Une autre méthode d'utilisation consiste à pulvériser sur le matériau une solution aqueuse du ou des composés de formule I, ou à l'ajouter au produit de revêtement.

Les produits de revêtement destinés à des matériaux d'enregistrement transparents convenant pour la projection ne doivent pas contenir de particules qui dispersent la lumière telles que des pigments ou des charges.

Les produits de revêtement qui lient un colorant peuvent contenir d'autres additifs, par exemple des anti-oxydants, des stabilisants à la lumière (y compris des absorbeurs d'UV ou des stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique qui ne font pas partie des nouveaux composés de formule I), des agents améliorant la viscosité, des agents d'avivage optiques, des biocides et/ou des agents antiélectrostatiques.

Le produit de revêtement est habituellement préparé comme suit : Les ingrédients hydrosolubles, par exemple le liant, sont dissous dans l'eau et mélangés. Les ingrédients solides, par exemple les charges et autres additifs tels que déjà décrits, sont dispersés dans ce milieu aqueux. La dispersion est avantageusement broyée au moyen d'appareils tels que des dispositifs à ultrasons, des agitateurs à turbine, des homogénéiseurs, des broyeurs colloïdogènes, des broyeurs à billes, des broyeurs à sable, des agitateurs à grande vitesse, etc. Un avantage particulier des composés de formule I est leur facilité d'incorporation au produit de revêtement.

Comme indiqué, les nouveaux matériaux d'enregistrement couvrent un vaste domaine d'utilisation. Les composés de formule I peuvent être utilisés, par exemple, dans des systèmes de duplication sensibles à la pression. Ils peuvent être ajoutés au papier afin de protéger les précurseurs de colorant microencapsulés contre la lumière, ou au liant de la couche de développateur afin de protéger les colorants qui y sont formés.

Des systèmes de photocopie utilisant des microcapsules photosensibles qui sont développées par application de pression sont décrits, entre autres, dans les brevets des E.U.A. N° 4 416 966, 4 483 912, 4 352 200, 4 535 050, 4 5365463, 4 551 407, 4 562 137 et 4 608 330, et aussi dans les documents EP-A-139 479, EP-A-162 664, EP-A-164 931, EP-A-237 024, EP-A-237 025 et EP-A-260 129. Dans tous ces systèmes, les composés de formule I peuvent être ajoutés à la couche réceptrice de colorant. En variante, les composés de formule I peuvent être ajoutés à la couche donneuse afin de protéger les agents chromogènes contre la lumière.

Les composés de formule I peuvent être utilisés également dans des matériaux d'enregistrement reposant sur des principes de photopolymérisation, de photoplastification ou de rupture de microcapsules, ou dans les cas où sont utilisés des sels de diazonium thermosensibles ou photosensibles, des leucobases de colorants associées

à un agent oxydant ou des lactones de colorants associées à des acides de Lewis.

Le matériau d'enregistrement thermosensible exploite la réaction de coloration entre un colorant de base incolore ou faiblement coloré et un développateur de couleur organique ou minéral, l'image enregistrée étant produite par mise en contact des deux matières sous l'effet de la chaleur. Ce type de matériau d'enregistrement thermosensible est d'un usage très répandu, non seulement comme support d'enregistrement pour télécopieurs, ordinateurs, etc., mais également dans beaucoup d'autres domaines, par exemple dans l'impression d'étiquettes.

Le matériau d'enregistrement thermosensible selon la présente invention est composé d'un support, d'une couche d'enregistrement chromogène thermosensible formée sur ce support et, facultativement, d'une couche de protection formée sur la couche d'enregistrement chromogène thermosensible. La couche d'enregistrement chromogène thermosensible contient, comme principaux constituants, un composé chromogène et un composé développant la couleur, et également un composé de formule (I). Si ladite couche de protection est présente, le composé de formule (I) peut également être incorporé dans la couche de protection.

Des matériaux d'enregistrement thermosensibles sont décrits, par exemple, dans le document JP-A-8 267 915.

D'autres domaines d'utilisation sont les matériaux d'enregistrement pour l'impression par transfert à diffusion de colorant, l'impression par transfert thermique de cire et l'impression par matrice de points, et pour l'utilisation dans les imprimantes, enregistreurs ou traceurs électrostatiques, électrographiques, électrophorétiques, magnéto-graphiques et électrophotographiques à laser. Parmi les matériaux mentionnés, on donne la préférence aux matériaux d'enregistrement pour impression par transfert à diffusion de colorant, par exemple tels que décrits dans le document EP-A-507 734.

Les composés de formule I peuvent également être utilisés dans des encres, de préférence pour l'impression par jet d'encre, par exemple celles décrites dans le brevet des E.U.A. N° 5 098 477 dont l'enseignement est considéré
5 comme inclus dans la présente description. L'invention fournit donc également une encre comprenant au moins un composé de formule I comme stabilisant. L'encre, notamment pour l'impression par jet d'encre, contient de préférence de l'eau. Les encres contiennent habituellement le stabilisant
10 de formule I en une concentration de 0,01 à 20 % en poids, en particulier de 0,5 à 10 % en poids.

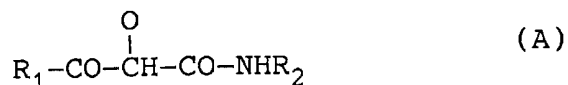
Le nouveau matériau d'enregistrement peut être un matériau photographique en noir et blanc ou en couleurs ; on préfère un matériau photographique en couleurs.

15 Des exemples de matériaux photographiques en couleurs sont les pellicules négatives en couleurs, les pellicules inversibles en couleurs, les pellicules positives en couleurs, le papier photographique en couleurs, le papier photographique inversible en couleurs, des matériaux
20 sensibles aux couleurs pour la technique de transfert à diffusion de colorant ou la technique de blanchiment de colorant à l'argent.

En général, les composés de formule I sont contenus dans le matériau photographique en une quantité de 10 à
25 1000 mg/m², notamment de 30 à 500 mg/m².

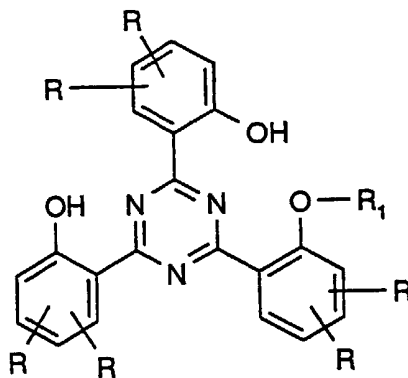
Les composés de l'invention peuvent être incorporés dans toute couche de matériau photographique à l'halogénure d'argent ; cependant, ils sont de préférence incorporés dans une couche chromogène, mieux encore dans une couche
30 contenant un coupleur pour le jaune. Ils sont de préférence utilisés en un rapport de 1 % à 200 % en poids avec le coupleur, mieux encore de 1 % à 100 %. Les composés de la présente invention font preuve d'une grande efficacité comme stabilisants pour le colorant, notamment le colorant jaune,
35 dans le matériau photographique.

Les coupleurs pour le jaune peuvent être utilisés dans le nouveau matériau sont de préférence les composés de formule A



dans laquelle R_1 est un groupe alkyle, cycloalkyle, aryl-
amino, anilino, hétérocyclique ou aryle, R_2 est un groupe
aryle et Q est l'hydrogène ou un groupe qui peut être
5 éliminé par réaction avec le développateur oxydé.

Les composés de la présente invention peuvent être
utilisés en association avec d'autres stabilisants qui
peuvent être incorporés dans la même couche ou dans une
couche différente. Des stabilisants possibles comprennent
10 des stabilisants phénoliques, des stabilisants à la lumière
du type amine à empêchement stérique classiques ou des
absorbeurs d'UV du type hydroxyphénylbenzotriazole ou de
la classe de l'hydroxyphényltriazine tels que décrits, entre
autres, dans les documents GB-A-2 319 523, DE-A-19750906 ;
15 voir également les sections 1.1, 2.1, 2.6, 2.8 de la liste
qui suit. On préfère particulièrement une association avec
un absorbeur d'UV correspondant à la formule



dans laquelle R_1 est un résidu organique, par exemple un
groupe alkyle, et les résidus R sont chacun, indépendamment
20 des autres, H ou des substituants organiques ; des composés
de cette classe connus d'après les documents GB-A-2 319 523
et DE-A-19750906.

Des détails du matériau photographique à stabiliser
selon l'invention et des ingrédients qui peuvent être
25 utilisés dans le nouveau matériau sont donnés, entre autres,
dans les documents GB-A-2 319 523, DE-A-19750906, de la page
23, ligne 20, à la page 105, ligne 32, et dans le document

US-A-5 538 840, de la colonne 25, ligne 60, à la colonne 106, ligne 31 ; ces passages du document US-A-5 538 840 sont inclus ici par référence. D'autres ingrédients importants, notamment les coupleurs, sont décrits dans le document US-A-5 578 437.

En plus des composés de formule I, les nouvelles compositions peuvent comprendre, comme composant supplémentaire C, un ou plusieurs additifs classiques tels que, par exemple, ceux indiqués ci-dessous.

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-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 ramifiés dans les chaînes latérales, par exemple 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-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-méthylphénol, 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-octadécyloxyphénol, 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).

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-méthyl-
10 phénol), 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-
15 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-
20 4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptobutane, 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-méthyl-
25 phényle], 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 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, dithiotéré-
35 phtalate de bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 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-triméthylbenzène, 1,4-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-
 10 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-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-hydroxybenzyle), 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, sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.
 30

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'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, 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.

- 10 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, 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, 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.

- 30 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, 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-

5 [2.2.2]octane.

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)-
10 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 fourni par Uniroyal).

1.18. Acide ascorbique (vitamine C)

15 1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-*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-
20 *p*-phénylènediamine, N,N'-diphényl-*p*-phénylènediamine, 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*-phénylène-
25 diamine, 4-(*p*-toluène-sulfamoyl)diphénylamine, N,N'-diméthyl-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
30 la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol, 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,
35 N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 1,2-bis-[(2-méthylphényl)amino]éthane, 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 nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyl-diphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/
 5 isohexyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-butyldiphénylamines mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-4H-1,4-benzothiazine, phénothiazine, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées,
 10 N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-diaminobut-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yl)hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yle), 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.
- 15 2. Absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière
- 2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :
 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-
 20 tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-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-
 25 *tert*-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole,
 30 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-
 35 2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-[3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)phényl]benzotriazole, 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'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le polyéthylène-glycol 300 ; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ où $R = 3'-tert\text{-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle}$; 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 -carboxyméthoxycinnamate 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 (N° d'enregistrement au CAS [136504-96-6]), N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide, 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-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)]siloxane, produit réactionnel d'un copolymère anhydride d'acide maléique/ α -oléfine avec la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-aminopipéridine 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*-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 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-diméthylphényl)-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)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthyl-

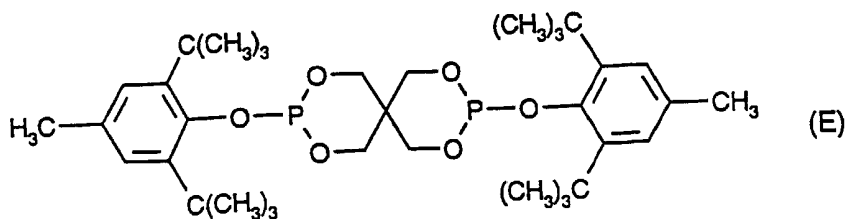
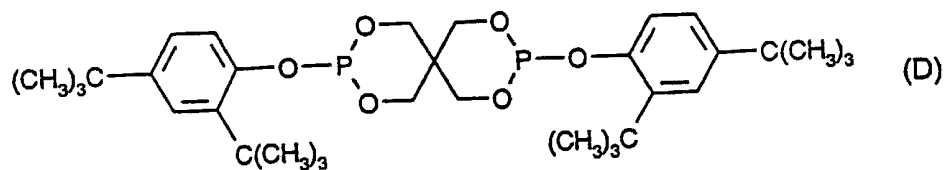
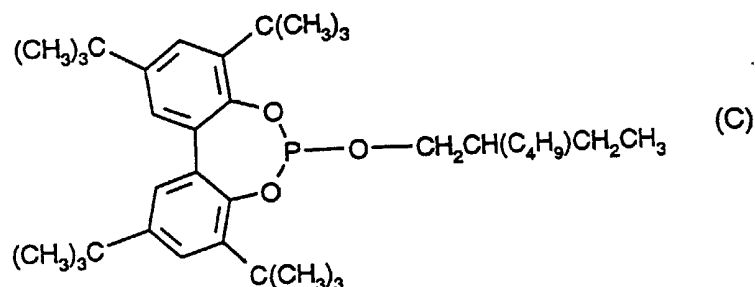
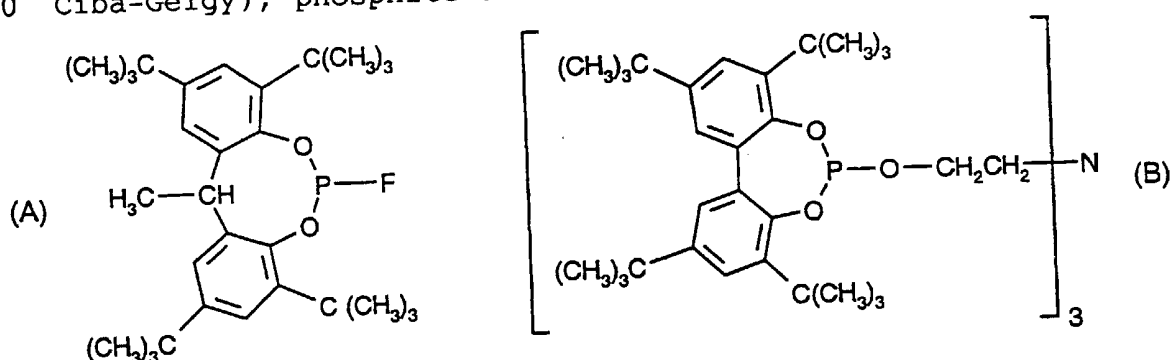
phényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,
 5 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-1,3,5-
 10 triazine, 2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-[3-(2-éthylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

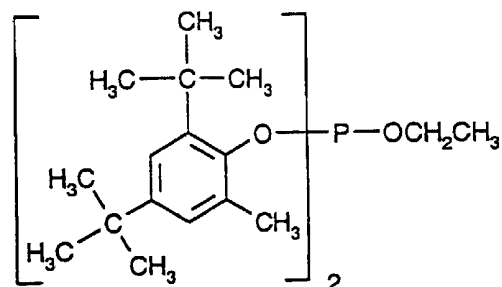
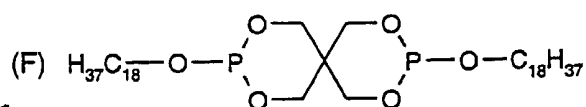
3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényl-
 15 oxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis-(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidène)dihydrazide oxalique, oxanilide, dihydrazide isophtalique, bisphénylhydrazide sébacique, N,N'-diacétyl-
 20 dihydrazide 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*-butyl-4-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, triphosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-biphénylène-
 35 diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite

de bis(2,4-di-*tert*-butyl-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'-
 tétra-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et d'éthyle)],
 5 phosphite de 3,3',5,5'-tétra-*tert*-butyl-1,1'-biphényl-
 2,2'-diyle et de 2-éthylhexyle.

Les phosphites suivants sont particulièrement
 préférés :
 phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle) (Irgafos®168,
 10 Ciba-Geigy), phosphite de tris(nonylphényle),





(G)

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-phénylnitronne, N-éthyl-alpha-méthylnitronne, N-octyl-alpha-heptylnitronne, N-lauryl-alpha-undécylnitronne, N-tétradécyl-alpha-tridécylnitronne, N-hexadécyl-alpha-pentadécylnitronne, N-octadécyl-alpha-heptadécylnitronne, N-hexadécyl-alpha-heptadécylnitronne, N-octadécyl-alpha-pentadécylnitronne, N-heptadécyl-alpha-heptadécylnitronne, N-octadécyl-alpha-hexadécylnitronne, nitronne 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
5 de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatécholate d'antimoine ou pyrocatécholate de zinc.

11. Agents de nucléation, par exemple : substances minérales telles que le talc, des oxydes métalliques tels que
10 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 polycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide 4-*tert*-butylbenzoïque, l'acide adipique, l'acide diphénylacétique,
15 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 : carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, billes de verre creuses, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de
20 baryum, oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite, sciure fine de bois et farines ou fibres d'autres produits naturels, fibres synthétiques.

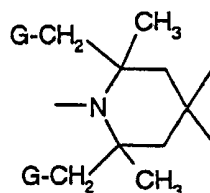
13. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnants, pigments, additifs de rhéologie,
25 catalyseurs, agents de réglage d'écoulement, agents d'aviage optique, ignifugeants, agents antistatiques et agents gonflants.

14. Benzofurannones et indolinones, par exemple : celles proposées dans les documents US-4 325 863, US-4 338 244, US-
30 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*-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-
35 [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*-butylbenzofuranne-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.

5 Les additifs classiques sont utilisés avantageusement en des quantités de 0,1 à 10 % en poids, par exemple 0,2 à 5 % en poids, par rapport à la matière à stabiliser.

Des co-stabilisants à ajouter facultativement au mélange de stabilisants de l'invention sont de préférence
 10 d'autres stabilisants à la lumière, par exemple ceux des classes du 2-hydroxyphénylbenzotriazole, de la 2-hydroxyphényltriazine, de la benzophénone ou de l'oxalanilide, par exemple tels que décrits dans les documents EP-A-453 396, EP-A-434 608, US-A-5 298 067, WO 94/18218, GB-A-2 297 091
 15 et WO 96/28431, et/ou d'autres amines à empêchement stérique dérivées de 2,2,6,6-tétraalkylpipéridine contenant au moins 1 groupe de formule



dans laquelle G est l'hydrogène ou un groupe méthyle, notamment l'hydrogène ; des exemples de dérivés de tétraalkylpipéridine qui peuvent être utilisés comme co-stabilisants avec les mélanges de l'invention sont donnés dans
 20 le document EP-A-356 677, pages 3-17, sections a) à f) ; ces sections de ce document EP-A sont considérés comme faisant partie de la présente description.

25 Des co-stabilisants particulièrement préférés sont les 2-hydroxyphénylbenzotriazoles et/ou les 2-hydroxyphényltriazines.

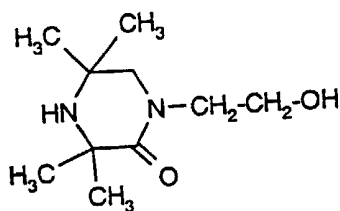
Les exemples ci-dessous illustrent davantage l'invention. Les parties et les pourcentages donnés dans
 30 les exemples comme dans le reste de la description et dans les revendications sont tous exprimés en poids, sauf mention contraire. La température ambiante désigne une température

comprise entre 20 et 30°C sauf mention contraire. Dans les exemples, on emploie les abréviations suivantes :

- % en poids pour cent en poids ;
 % en poids/volume pour cent en poids par volume ; x %
 5 (poids/volume) représente x g de solide
 dissous dans 100 ml de liquide ;
 P.F. point ou intervalle de fusion ;
 CPG chromatographie par perméation sur gel ;
 RMN résonance magnétique nucléaire (de ^1H ,
 10 sauf spécification différente).

Les Exemples 1 à 5 décrivent la préparation de produits utiles pour préparer les composés de formule I.

Exemple 1 : Préparation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-
 3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one



15 A) Préparation du 2-(2-nitro-2-méthylpropylamino)éthanol

A une solution de 450 g (7,40 moles) d'éthanolamine dans 1000 ml d'isopropanol, on ajoute 607,8 g (6,55 moles) de 2-nitropropane et 100 ml d'eau. La solution est agitée à la température ambiante et l'on ajoute 225,4 g (7,5 moles)
 20 de paraformaldéhyde et 7 ml d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium (% en poids/volume) en agitant et en maintenant la température à la température ambiante pendant 16 heures. Le mélange est ensuite chauffé à 50°C avec barbotage d'azote dans le mélange pour éliminer l'excès
 25 de formaldéhyde. Le mélange est ensuite utilisé pour la réaction sans isolement du produit.

B) Préparation du 2-(2-amino-2-méthylpropylamino)éthanol

Le mélange ainsi obtenu est transféré dans un autoclave et l'on ajoute 100 g de nickel de Raney. L'autoclave
 30 est fermé et purgé avec de l'azote. On introduit ensuite de l'hydrogène jusqu'à une pression de 5,0 MPa. Le mélange

est ensuite maintenu sous une pression de 5,0 MPa d'hydrogène à la température ambiante et sous agitation pendant 8 heures, puis chauffé à 50°C à la même pression. Le catalyseur est ensuite séparé par filtration et le mélange est
 5 distillé sous vide. On obtient une huile blanche (Éb. 100-105°C/1,33 kPa). L'analyse RMN (^1H) confirme la structure attendue.

C) A 180 g (1,36 mole) de 2-(2-amino-2-méthylpropyl-amino)éthanol dans 1204 ml d'acétone, on ajoute 244,2 g
 10 (2,05 moles) de chloroforme. Le mélange est refroidi à 5°C sous agitation et l'on ajoute lentement 327 g (8,18 moles) d'hydroxyde de sodium dans 327 ml d'eau tout en maintenant la température du mélange entre 0 et 5°C pendant l'addition. Le mélange est ensuite agité entre 0 et 5°C pendant encore
 15 2 heures et à la température ambiante pendant 15 heures. Le pH de la solution aqueuse est ensuite ajusté à 11 et le mélange est ensuite agité pendant 4 heures de plus. Le mélange est ensuite filtré et le résidu est lavé à l'acétone. Le filtrat et l'acétone de lavage sont rassemblés
 20 et évaporés sous vide (70°C/2,4 kPa). Le résidu est ensuite distillé en donnant une huile blanche (Éb. 115°C/266 Pa) qui, après un certain temps, donne un produit solide (P.F. 91-93°C).

Analyse RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

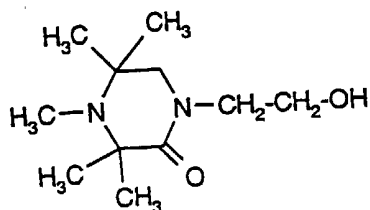
25 3,78 (t, 2H) ; 3,55 (t, 2H) ; 3,25 (s, 2H) ;
 1,35 (s, 6H) ; 1,18 (s, 6H).

Analyse élémentaire :

Calculé : C-59,96 % ; H-10,07 % ; N-13,99 %

Trouvé : C-59,93 % ; H-10,05 % ; N-13,96 %

30 Exemple 2 : Préparation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-
 3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one



A une solution de 120 g (0,6 mole) de 1-(2-hydroxy-éthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one dans 300 ml d'alcool *tert*-amylique, on ajoute 24,3 g (0,78 mole) de paraformaldéhyde. Le mélange est ensuite chauffé à 85°C, puis on ajoute lentement 35,8 g (0,78 mole) d'acide formique dissous dans 30 ml d'alcool *tert*-amylique. Le mélange est ensuite maintenu à 80°C pendant encore 1 heure et refroidi à 50°C. On ajoute 250 ml de toluène et 100 ml d'eau. Le mélange est ensuite agité et l'on ajoute lentement 33 g (0,825 mole) d'hydroxyde de sodium dissous dans 60 ml d'eau. La phase organique est ensuite séparée, lavée à l'eau, déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (60°C/1,0 kPa). On obtient un solide blanc, P.F. 77-80°C.

15 Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

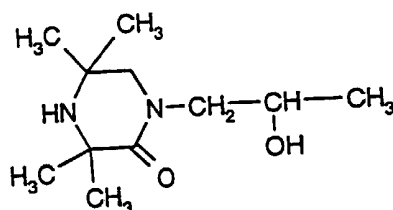
3,69 (t, 2H) ; 3,45 (t, 2H) ; 3,09 (s, 2H) ;
2,17 (s, 3H) ; 1,25 (s, 6H) ; 1,02 (s, 6H).

Analyse élémentaire :

Calculé : C-61,65 % ; H-10,35 % ; N-13,07 %

20 Trouvé : C-61,62 % ; H-10,33 % ; N-13,04 %

Exemple 3 : Préparation de la 1-(2-hydroxypropyl)-
3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one



A) Préparation du 1-(2-nitro-2-méthylpropylamino)-
propane-2-ol

25 En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 1A, on fait réagir 526,3 g (6,66 moles) de 1-amino-2-propanol à 95 % avec 561,6 g (6,05 moles) de 2-nitropropane à 96 % et 181,7 g (6,05 moles) de paraformaldéhyde dans 100 ml d'isopropanol pour obtenir le produit qui est utilisé dans 30 le mélange sans isolement pour la réaction suivante.

B) Préparation du 1-(2-amino-2-méthylpropylamino)-
propane-2-ol

En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 1B, le mélange précédent est hydrogéné en utilisant 100 g de nickel de Raney comme catalyseur. On obtient une huile blanche (Éb. 116-120°C/1,33 kPa). L'analyse RMN (¹H) confirme la structure attendue.

C) En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 1C, on fait réagir 250 g (1,71 mole) de 1-(2-amino-2-méthylpropylamino)propane-2-ol avec 306,2 g (2,57 moles) de chloroforme et 1509 ml d'acétone en présence de 410,4 g (10,26 moles) d'hydroxyde de sodium dans 410 ml d'eau. On obtient une huile jaunâtre, Éb. 137-140°C/110 Pa.

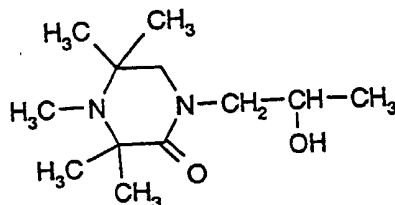
Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

15 3,89 (m, 1H) ; 3,33-3,16 (m, 4H) ; 1,23 (s, 6H) ;
1,06 (s, 6H).

Analyse élémentaire :

Calculé : C-61,65 % ; H-10,35 % ; N-13,07 %

Trouvé : C-61,58 % ; H-10,36 % ; N-13,02 %



20 Exemple 4 : Préparation de la 1-(2-hydroxypropyl)-
3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one

En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 2, on fait réagir 149,8 g (0,7 mole) de 1-(2-hydroxypropyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one avec 31,5 g (1,05 mole) de paraformaldéhyde et 48,4 g (1,05 mole) d'acide formique dans 150 ml d'alcool t-amylque. On obtient une huile blanche, Éb. 117-119°C/27 Pa.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

30 3,93 (m, 1H) ; 3,47-3,03 (m, 4H) ; 2,18 (s, 3H) ;
1,26 (s, 6H) ; 1,25 (s, 3H) ; 1,24 (s, 3H) ;
1,20 (t, 3H) ; 1,03 (s, 3H) ; 1,02 (s, 3H).

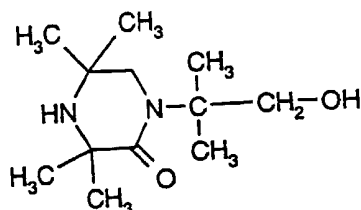
Analyse élémentaire :

Calculé : C-63,12 % ; H-10,60 % ; N-12,27 %

Trouvé : C-63,06 % ; H-10,59 % ; N-12,23 %

Exemple 5 : Préparation de la 1-(2-hydroxy-1,1-diméthyl-
éthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one

5



En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 1C, on fait réagir 80 g (0,5 mole) de 2-(2-amino-2-méthylpropylamino)-2-méthylpropane-1-ol avec 90 g (0,75 mole) de chloroforme et 444 ml d'acétone en présence de 114 g
10 (2,85 moles) d'hydroxyde de sodium dans 114 ml d'eau. On obtient une huile blanche, Éb. 144-146°C/270 Pa.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

3,58 (s, 2H) ; 3,08 (s, 2H) ; 1,20 (s, 6H) ;

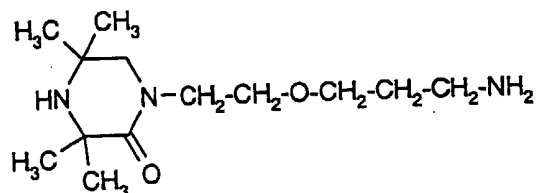
1,16 (s, 6H) ; 1,02 (s, 6H).

15 Analyse élémentaire :

Calculé : C-63,12 % ; H-10,60 % ; N-12,27 %

Trouvé : C-63,04 % ; H-10,54 % ; N-12,23 %

Exemple 6 : Préparation de la 3-[2-(3,3,5,5-tétraméthyl-
2-oxopipérazine-1-yl)éthoxy]propylamine



20 A) Préparation du 3-[2-(3,3,5,5-tétraméthyl-
2-oxopipérazine-1-yl)éthoxy]propionitrile

On met en suspension 200 g (0,1 mole) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one dans 200 g
(3,78 moles) d'acrylonitrile. Le mélange est refroidi à 5°C
25 et l'on ajoute 5 ml d'une solution aqueuse à 33 % d'hydroxyde de sodium (% en poids), en maintenant la température à 5°C

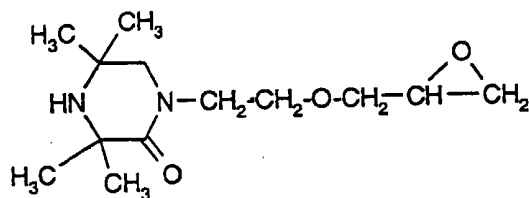
pendant l'addition. Le mélange est ensuite agité à 20°C pendant 4 heures. On ajoute ensuite 600 ml de dichlorométhane et l'on ajuste le pH en utilisant 4 ml d'acide acétique cristallisable. Le mélange est ensuite filtré et la phase organique est évaporée sous vide (40°C/2,4 kPa). Le résidu est distillé en donnant une huile blanche, Éb. 170-172°C/270 Pa.

B) On dissout 215,9 g (0,85 mole) de 3-[2-(3,3,5,5-tétraméthyl-2-oxopipérazine-1-yl)éthoxy]propionitrile dans 900 ml de méthanol et l'on conduit une hydrogénation à 120°C et 5,0 MPa en présence de 100 g de nickel de Raney comme catalyseur. Le mélange est ensuite filtré et la phase organique est évaporée sous vide (40°C/1,0 kPa). Le résidu est distillé en donnant une huile blanche, Éb. 130-136°C/80 Pa.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

3,43 (m, 6H) ; 3,21 (s, 2H) ; 2,67 (m, 2H) ; 1,51 (m, 2H) ; 1,29 (large, 6H) ; 1,10 (large, 6H).

Exemple 7 : Préparation de la 3,3,5,5-tétraméthyl-1-[2-(oxiranne-2-ylméthoxy)éthyl]pipérazine-2-one



On ajoute 100,1 g (0,5 mole) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one à 236 g (2,55 moles) d'épichlorhydrine. Le mélange est ensuite agité à la température ambiante et l'on ajoute 20 g (59 mmoles) d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium. Après agitation à la température ambiante pendant 1 heure, on ajoute lentement une solution de 40 g (0,1 mole) d'hydroxyde de sodium dans 80 ml d'eau, la température étant maintenue à la température ambiante. Le mélange est ensuite agité pendant 12 heures à 50°C. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute au mélange 300 ml de dichlorométhane et 200 ml d'eau. La phase aqueuse est séparée et la phase organique est lavée

une fois avec 100 ml d'une solution aqueuse à 10 % de NaOH (% en poids) et deux fois avec 100 ml d'eau. La phase organique est ensuite déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (30°C/2,4 kPa).

- 5 L'huile résiduelle est ensuite distillée à 150°C/0,4 kPa. On obtient un produit huileux.

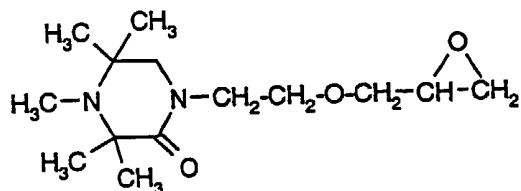
Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

3,57 (m, 6H) ; 3,21 (s, 2H) ; 2,93 (m, 1H) ;

2,68 (m, 1H) ; 2,47 (m, 1H) ; 1,24 (s, 6H) ;

10 1,07 (s, 6H).

Exemple 8 : Préparation de la 3,3,4,5,5-pentaméthyl-1-[2-(oxiranne-2-ylméthoxy)éthyl]pipérazine-2-one



- En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 7, on fait réagir 7,80 g (0,37 mole) de 1-(2-hydroxyéthyl)-
 15 3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one avec 118 g (1,28 mole) d'épichlorhydrine en présence de 13 g (38 mmoles) d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium et 16,4 g (0,41 mole) d'hydroxyde de sodium dissous dans 41 ml d'eau. On obtient un produit huileux.

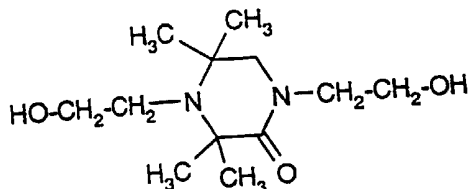
20 Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

3,50 (m, 4H) ; 3,14 (s, 2H) ; 3,02 (m, 1H) ;

2,81 (m, 1H) ; 2,57 (m, 1H) ; 2,18 (s, 3H) ;

1,25 (s, 6H) ; 1,02 (s, 6H).

Exemple 9 : Préparation de la 1,4-bis(2-hydroxyéthyl)-
 25 3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one



On dissout 45,3 g (0,22 mole) de 1-(2-hydroxyéthyl)-
 3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one dans 450 ml de méthanol

en présence de 2 ml de HCl à 37 % (% en poids). La solution est versée dans un autoclave et l'on ajoute 19,4 g (0,44 mole) d'oxyde d'éthylène. La solution est chauffée à 130°C et maintenue à 130°C pendant 60 heures sous agitation.

5 La solution est ensuite refroidie à la température ambiante et le solvant est éliminé par évaporation sous vide (50°C/130 Pa). On obtient un produit solide, P.F. <20°C.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

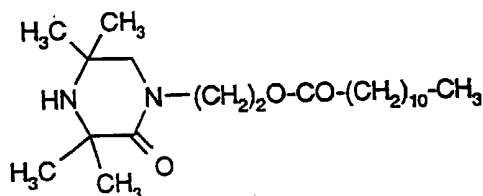
3,76 (m, 4H) ; 3,65 (m, 2H) ; 3,56 (s, 2H) ;
 10 2,81 (t, 2H) ; 1,35 (s, 6H) ; 1,42 (s, 6H).

Analyse élémentaire :

Calculé : C-58,99 % ; H-9,90 % ; N-11,46 %

Trouvé : C-58,94 % ; H-9,88 % ; N-11,43 %

Exemple 10 : Préparation du composé de formule :



15 Une solution de 37,6 g (188 mmoles) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one, 33,6 g (157 mmoles) de laurate de méthyle dans 300 ml de xylène est chauffée.

Analyse élémentaire :

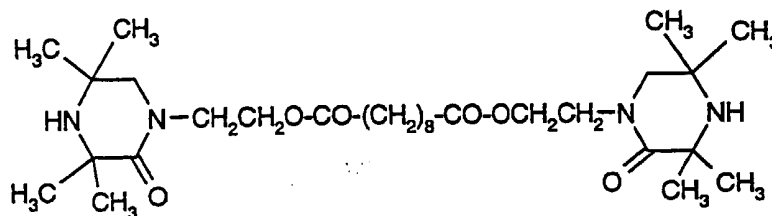
20 Calculé : C-69,06 % ; H-11,06 % ; N-7,32 %

Trouvé : C-66,82 % ; H-10,78 % ; N-7,22 %

Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

4,16 (t, 2H) ; 3,54 (t, 2H) ; 3,20 (s, 2H) ;
 2,20 (t, 2H) ; 1,50 (m, 4H) ; 1,27 (s, 6H) ;
 25 1,16 (m, 15H) ; 1,11 (s, 6H) ; 0,79 (t, 3H).

Exemple 11 : Préparation du composé de formule :



En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 10, on fait réagir 77,6 g (389 mmoles) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one avec 40,6 g (176 mmoles) de sébacate de diméthyle dans 250 ml de xylène et en présence de 0,2 g d'oxyde de dibutylétain-IV. On obtient un produit huileux.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

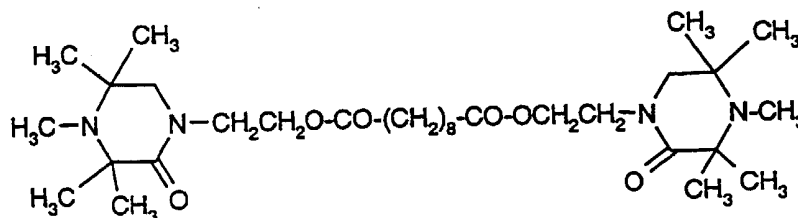
4,12 (t, 2H) ; 3,57 (t, 2H) ; 3,25 (s, 2H) ;
2,23 (t, 2H) ; 1,55 (m, 2H) ; 1,32 (s, 6H) ;
10 1,25 (large s, 4H) ; 1,15 (s, 6H).

Analyse élémentaire :

Calculé : C-63,57 % ; H-9,60 % ; N-9,88 %

Trouvé : C-62,98 % ; H-9,48 % ; N-9,79 %

Exemple 12 : Préparation du composé de formule :



15 En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 10, on fait réagir 83,2 g (389 mmoles) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one avec 40,6 g (176 mmoles) de sébacate de diméthyle dans 250 ml de xylène et en présence de 0,2 g d'oxyde de dibutylétain-IV. Par chauffage
20 au reflux pendant 3 heures, on obtient un produit huileux, l'eau résiduelle possible étant éliminée par distillation azéotropique. La solution est ensuite refroidie à la température ambiante et l'on ajoute 0,1 g d'oxyde de dibutylétain-IV. Le mélange est ensuite chauffé au reflux pendant
25 24 heures, avec élimination de l'alcool formé pendant la réaction. Le mélange est ensuite refroidi à la température ambiante et le solvant est évaporé sous vide (50°C/130 Pa). Le résidu est dissous dans 250 ml de dichlorométhane et la solution est lavée trois fois avec 100 ml d'eau.
30 La solution organique est ensuite déshydratée sur sulfate

de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (40°C/130 Pa). On obtient un produit huileux.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

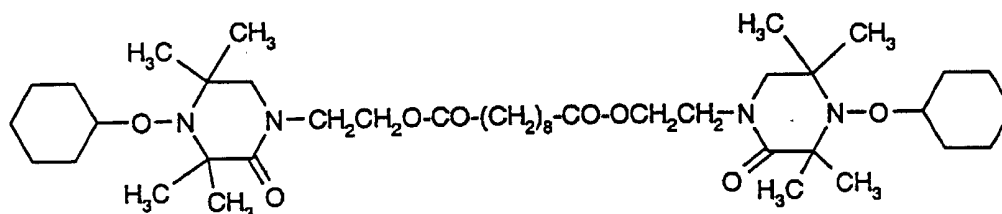
5 4,12 (t, 2H) ; 3,51 (t, 2H) ; 3,05 (s, 2H) ;
 2,17 (t, 2H) ; 2,14 (s, 3H) ; 1,50 (m, 2H) ;
 1,20 (s, 6H) ; 1,18 (m, 4H) ; 0,98 (s, 6H).

Analyse élémentaire :

Calculé : C-64,61 % ; H-9,83 % ; N-9,42 %

Trouvé : C-64,14 % ; H-9,74 % ; N-9,34 %

10 Exemple 13 : Préparation du composé de formule :



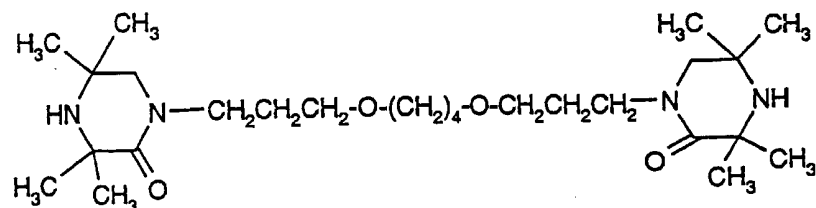
A un mélange de 35 g (62 mmoles) du composé obtenu à l'Exemple 11 dans 250 ml de cyclohexane, on ajoute 0,25 g de MoO₃. Le mélange est ensuite chauffé au reflux et l'on ajoute lentement 63,6 g d'une solution à 70 % d'hydroperoxyde de *tert*-butyle (% en poids) dans l'eau (0,49 mole d'hydroperoxyde de *tert*-butyle).

Le mélange est ensuite chauffé au reflux pendant 30 heures, l'eau et de l'alcool *tert*-butylique formés au cours de la réaction étant éliminés par distillation azéotropique. Le mélange est ensuite refroidi à la température ambiante et filtré. La solution est ensuite lavée avec 100 ml de solution aqueuse à 10 % de sulfite de sodium (% en poids/ volume) et deux fois à l'eau. La solution est ensuite déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (50°C/130 Pa). On obtient un produit huileux jaunâtre.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) :

30 4,18 (m, 1H) ; 3,47 (m, 2H) ; 2,23 (t, 2H) ;
 2,04 (m, 2H) ; 1,88 (m, 2H) ; 1,57 (m, 2H) ;
 1,42-0,38 (m, 24H).

Exemple 14 : Préparation du composé de formule :



A) Préparation de la 1,12-bis(2-nitro-2-méthylpropyl)-4,9-dioxadodécane-1,12-diamine

En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 1A), on fait réagir 100 g (0,475 mole) de 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine avec 92,6 g (0,998 mole) de 2-nitropropane (titre 96 %) et 32,6 g (1,1 mole) de paraformaldéhyde dans 340 ml d'isopropanol et en présence de 1,5 ml d'une solution aqueuse à 20 % de NaOH (% en poids/volume). Le mélange est ensuite utilisé pour la réaction suivante sans isolement du produit.

B) Préparation de la 1,12-bis(2-amino-2-méthylpropyl)-4,9-dioxadodécane-1,12-diamine

En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 1B), on fait réagir le mélange précédent avec de l'hydrogène en présence de 30 g de nickel de Raney sous une pression de 5,0 MPa. Après élimination du solvant, on obtient une huile blanche. L'analyse RMN (^1H) confirme la structure attendue.

C) En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 1C), on fait réagir 80 g (0,23 mole) de 1,12-bis(2-amino-2-méthylpropyl)-4,9-dioxadodécane-1,12-diamine avec 82,4 g (0,69 mole) de chloroforme et avec 319,6 g (5,51 moles) d'acétone en présence d'une solution de 110,4 g (2,76 moles) d'hydroxyde de sodium dans 110,4 ml d'eau. A la fin de la réaction, le mélange est filtré et le résidu est lavé à l'acétone. Le filtrat et l'acétone de lavage sont rassemblés et évaporés sous vide (70°C/2,4 kPa). Le résidu est repris avec 500 ml de dichlorométhane et lavé deux fois à l'eau, une fois avec 48 ml de HCl 1N et deux fois avec 50 ml d'une solution aqueuse à 10 % de K_2CO_3 (% en poids/volume). La phase organique est déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (70°C/2,4 kPa). On obtient un produit huileux jaune.

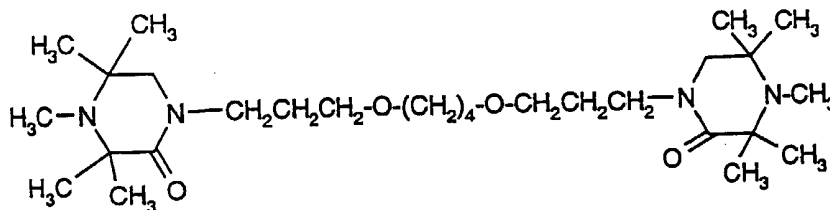
Analyse RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

3,46 (m, 6H) ; 3,2 (m, 2H) ; 1,83 (m, 2H) ;
1,62 (m, 2H) ; 1,38 (s, 6H) ; 1,19 (s, 6H).

Analyse élémentaire :

5 Calculé : C-64,69 % ; H-10,44 % ; N-11,61 %
 Trouvé : C-63,78 % ; H-10,28 % ; N-11,54 %

Exemple 15 : Préparation du composé de formule :



A une solution de 22 g (46 mmoles) du composé obtenu
à l'Exemple 14 dans 50 ml d'alcool *tert*-amylique, on ajoute
10 3,6 g (119 mmoles) de paraformaldéhyde. Le mélange est
chauffé à 80°C et l'on ajoute lentement 5,4 g (119 mmoles)
d'acide formique dissous dans 10 ml d'alcool *tert*-amylique.
Le mélange est ensuite agité pendant 3 heures à 80°C.
On ajoute ensuite 100 ml de toluène, la température étant
15 abaissée à la température ambiante. On ajoute ensuite
lentement une solution de 5,2 g (130 mmoles) d'hydroxyde de
sodium dans 50 ml d'eau. Après agitation pendant 1/2 heure,
la phase organique est séparée, lavée deux fois à l'eau,
déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et
20 évaporée sous vide (80°C/130 Pa). On obtient un produit
huileux jaune.

Analyse RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

3,39 (m, 6H) ; 3,05 (s, 2H) ; 2,20 (s, 3H) ;
1,78 (m, 2H) ; 1,58 (m, 2H).

25 Analyse élémentaire :

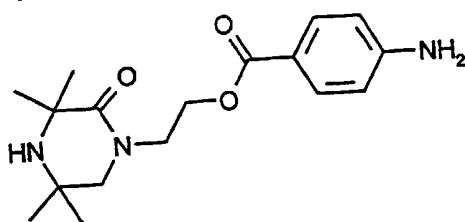
 Calculé : C-65,84 % ; H-10,66 % ; N-10,97 %
 Trouvé : C-65,05 % ; H-10,54 % ; N-11,02 %

Exemple 16

Un mélange de 165,1 g (0,418 mole) de *p*-amino-
30 benzoate d'éthyle, 100 g (0,0500 mole) de 1-(2-hydroxy-
éthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one dans 200 ml
de xylène est chauffé au reflux ; l'eau est éliminée par
distillation azéotropique. Le mélange est ensuite refroidi

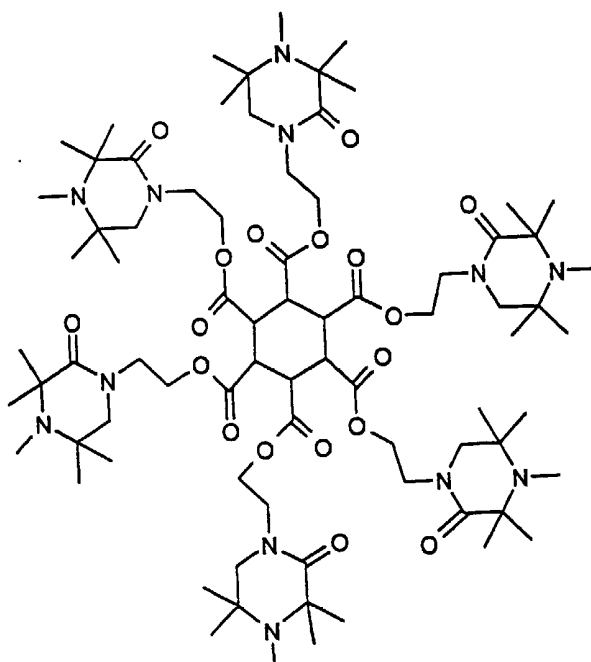
à 90°C et l'on ajoute 0,15 g (0,008 mole) d'amidure de lithium. Le mélange est ensuite chauffé au reflux, le xylène et l'éthanol formés au cours de la réaction étant partiellement éliminés par distillation. Après 20 heures de réaction, le mélange est refroidi à 20-25°C et l'on ajoute 500 ml de chlorure de méthylène. La solution organique est ensuite lavée trois fois avec 100 ml d'eau, déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (70°C/2,4 kPa). On obtient une poudre jaune pâle, P.F. 140°C.

Les spectres RMN de ^1H et ^{13}C confirment la structure attendue :



Exemple 17

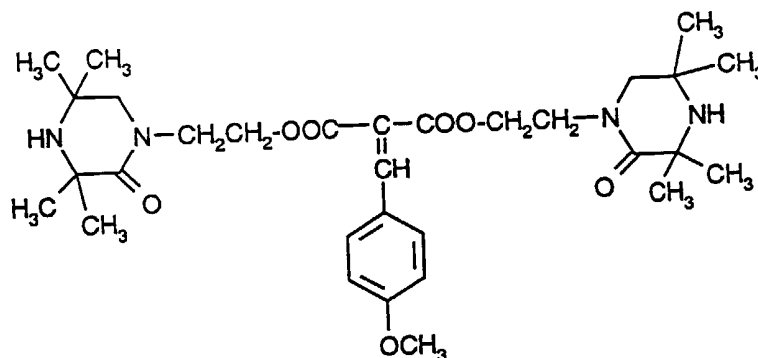
En suivant le mode opératoire de l'Exemple 16, on fait réagir 25 g (0,036 mole) de cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxylate de butyle avec 62 g (0,292 mole) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one. Le produit de formule



est obtenu sous forme d'une résine de couleur brune.

Le spectre RMN de ^1H : 4,40-3,82 (m, 12H) ; 3,62-3,45 (m, 12H) ; 3,17 (s, 12H) ; 2,23 (s, 18H) ; 1,29 (s, 36H) ; 1,07 (s, 36H), confirme la structure attendue.

5 Exemple 21 : Préparation du composé de formule :



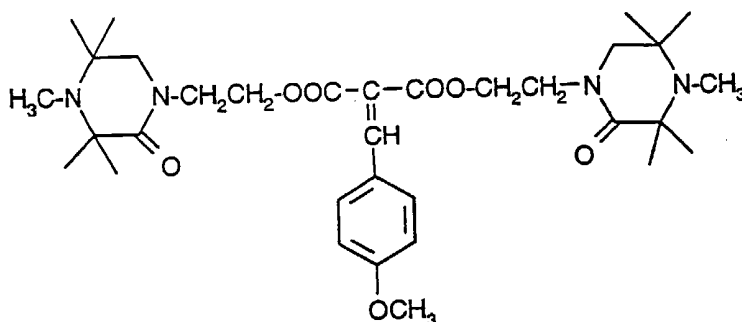
Un mélange de 20 g (80 mmoles) d'ester diéthylique d'acide 2-(4-méthoxybenzylidène)malonique, 37 g (185 mmoles) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one dans 150 ml de xylène est chauffé au reflux, l'eau éventuelle étant éliminée par distillation azéotropique. Le mélange est ensuite refroidi à 90°C et l'on ajoute 0,2 g (0,8 mmole) d'oxyde de dibutylétain-IV. Le mélange est ensuite chauffé au reflux, le xylène et l'éthanol formés pendant la réaction étant partiellement éliminés par distillation. Le mélange est ensuite refroidi à 60°C et l'on ajoute 80 ml de xylène neuf. La solution organique est ensuite lavée trois fois avec 50 ml d'eau, déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (80°C/100 Pa).

20 On obtient un solide cireux dont l'analyse RMN (^1H , 300 MHz) confirme la structure indiquée.

RMN de ^1H :

7,67 (s, 1H) ; 7,38 (d, 2H) ; 6,87 (d, 2H) ;
4,50-4,28 (m, 4H) ; 3,79 (s, 3H) ; 3,67 (t, 2H) ;
25 3,57 (t, 2H) ; 3,27 (s, 2H) ; 3,04 (s, 2H) ;
1,31 (s, 6H) ; 1,25 (s, 6H) ; 1,16 (s, 6H) ;
0,98 (s, 6H).

Exemple 22 : Préparation du composé de formule :



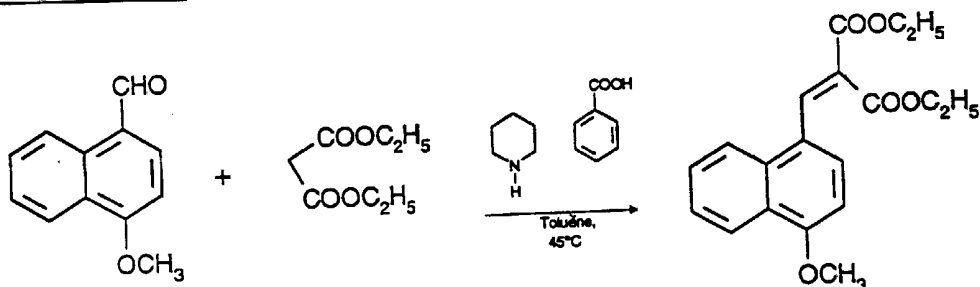
En suivant le mode opératoire de l'Exemple 21, on fait réagir 21 g (80 mmoles) d'ester diéthylique d'acide 2-(4-méthoxybenzylidène)malonique avec 39,6 g (185 mmoles) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one dans 150 ml de xylène. Après lavage à l'eau et évaporation du solvant sous vide (80°C/100 Pa), on obtient une huile visqueuse pâle dont l'analyse RMN (^1H , 300 MHz) confirme la structure indiquée.

10 RMN de ^1H :

7,67 (s, 1H) ; 7,38 (d, 2H) ; 6,87 (d, 2H) ;
 4,40-4,24 (m, 4H) ; 3,76 (s, 3H) ; 3,63 (t, 2H) ;
 3,52 (t, 2H) ; 3,11 (s, 2H) ; 2,92 (s, 2H) ;
 2,18 (s, 3H) ; 2,13 (s, 2H) ; 1,27 (s, 6H) ;
 1,21 (s, 6H) ; 1,03 (s, 6H) ; 0,88 (s, 6H).

15

Exemple 25a)

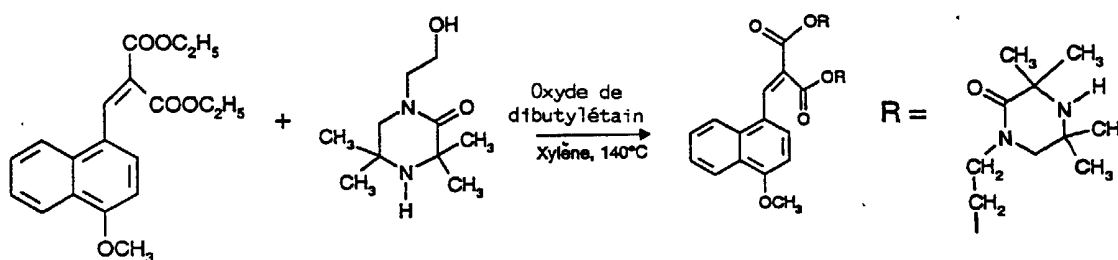


20

Corps réagissant	mmoles	P.M.	g	ml
4-méthoxy-1-naphtaldéhyde	64	186,21	12	-
Malonate de diéthyle	96	160,17	15,6	3,7
Pipéridine	20	85,15	1,96	2,28
Acide benzoïque	3,6	122,12	0,48	-

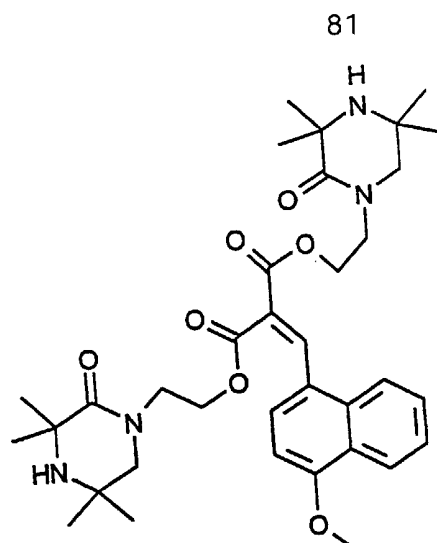
Les corps réagissants sont mélangés dans un ballon à fond rond de 500 ml avec du toluène comme solvant (50 ml) et chauffés dans un bain d'huile à 45°C pendant 24 heures. Après une élimination partielle du solvant de réaction par
 5 distillation sous pression réduite, le produit est obtenu sous forme d'un solide jaune (P.F. = 72-75°C) à partir d'un mélange d'hexane et d'éther de diéthyle (1:1).

Exemple 25b)



	Corps réagissant	mmoles	P.M.	g
10	Produit de l'Exemple 25a	20	328,36	7,56
	Alcool de l'Exemple 1	50	200,28	10
	Oxyde de dibutylétain	0,5	248,92	0,12

On place le produit de l'Exemple 25a et l'alcool de l'Exemple 1 dans un ballon de 250 ml à fond rond ;
 15 on ajoute le solvant (20 ml de xylène) et le mélange réactionnel est chauffé à la température de reflux (140°C) pendant 4 heures. La température est ramenée à 100°C pour ajouter le catalyseur, puis le mélange est chauffé de nouveau à 140°C pendant 20 heures. Le solvant est éliminé
 20 par distillation sous pression réduite et le produit brut est chromatographié sur une colonne de gel de silice avec un mélange hexane-THF (50 %) comme éluant pour donner le produit de formule

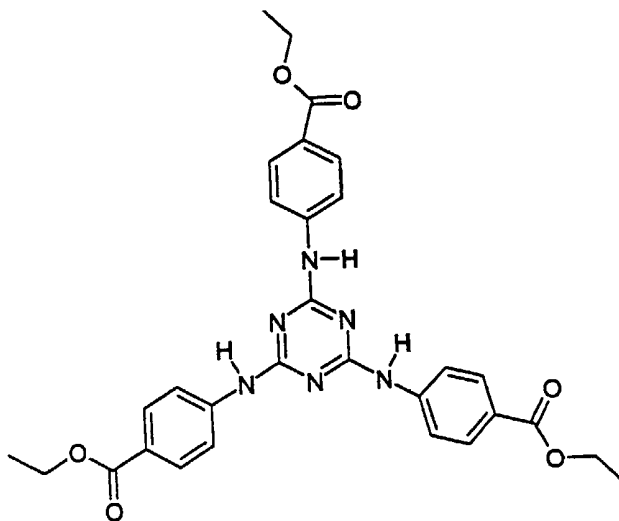


RMN de ^1H :

8,42 (s, 1H) ; 8,27 (d, 1H) ; 7,95 (d, 1H) ;
 7,63-7,42 (m, 2H) ; 6,75 (d, 1H) ; 4,41 (t, 2H) ;
 4,24 (t, 2H) ; 3,96 (s, 3H) ; 3,70 (t, 2H) ;
 3,34 (t, 2H) ; 3,28 (s, 2H) ; 2,58 (s, 2H) ;
 1,41 (s, 6H) ; 1,20 (s, 6H) ; 1,11 (s, 6H) ;
 0,70 (s, 6H).

Exemple 30 :

a) Préparation du produit :



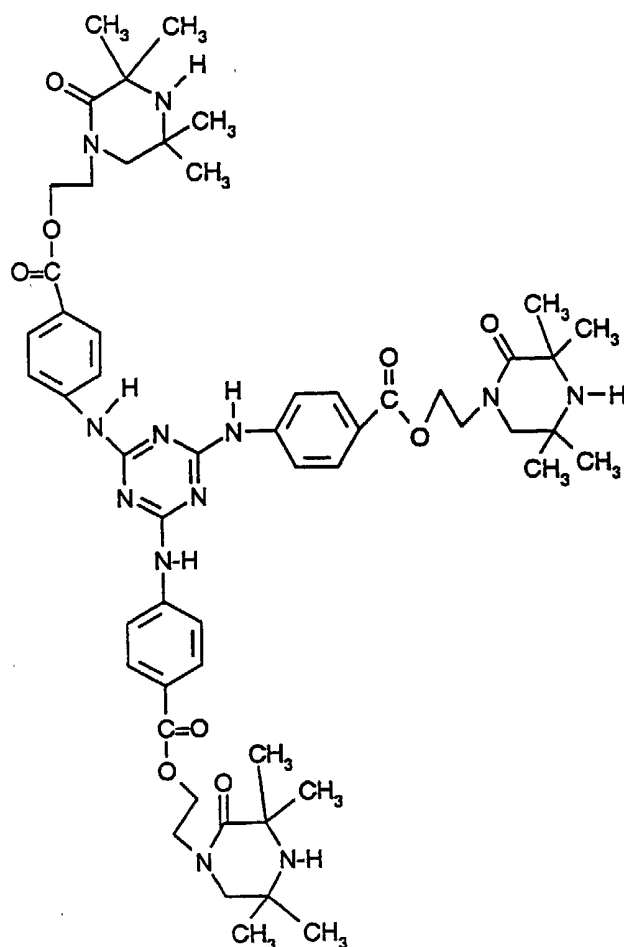
10

A une solution de 31,8 g (0,1723 mole) de chlorure cyanurique dans 100 ml de xylène et 300 ml d'éther diméthyl-lique de diéthylène-glycol (diglyme), on ajoute lentement 185 g (1,120 mole) de *p*-aminobenzoate d'éthyle. On laisse

le mélange réagir pendant 90 minutes à la température ambiante, puis pendant 16 heures à 135°C, et encore pendant 3 heures à 145°C. La solution est ensuite refroidie à la température ambiante et évaporée sous vide (70°C/2,4 kPa).

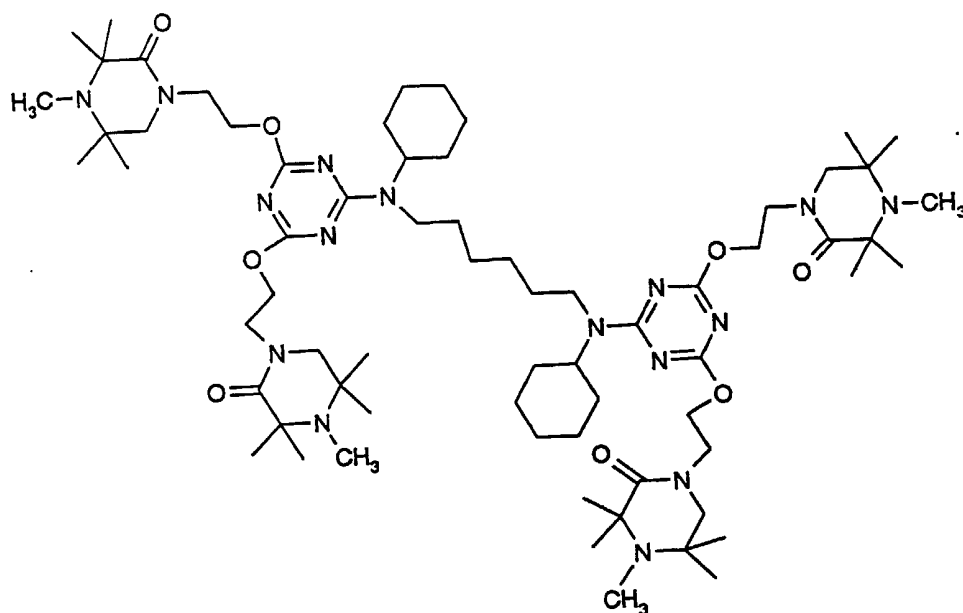
5 Le résidu est repris avec 400 ml de dichlorométhane et 250 ml d'eau. On ajoute ensuite lentement du KHCO_3 à la solution sous agitation jusqu'à ce que pH 8 soit atteint. On laisse le mélange réactionnel réagir pendant 1 h, puis le mélange est filtré et le solide lavé avec du chlorure de méthylène et de l'eau. Le produit est déshydraté sous vide
10 à 100°C. On obtient une poudre blanche, P.F. 234-237°C ; les spectres RMN des protons et du carbone confirment la structure ci-dessus.

b) Un mélange de 35 g (0,061 mole) du produit de
15 l'Exemple 30a, 110,5 g (0,0553 mole) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one dans 250 ml de xylène est chauffé au reflux, l'eau étant éliminée par distillation azéotropique. Le mélange est ensuite refroidi à 90°C et l'on ajoute 3,5 g (0,014 mole) d'oxyde de dibutylétain-IV.
20 Le mélange est ensuite chauffé au reflux, le xylène et l'éthanol formés pendant la réaction étant partiellement éliminés par distillation. Après 20 heures de réaction, le mélange est refroidi à la température ambiante et l'on ajoute 500 ml de chlorure de méthylène. La solution orga-
25 nique est ensuite lavée trois fois avec 100 ml d'eau, déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (70°C/2,4 kPa). On obtient une poudre blanche de P.F. 115-120°C. Les spectres RMN des protons et du carbone confirment la structure attendue :



Exemple 31

En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 33c
suivant, dans les mêmes conditions expérimentales et en
utilisant les réactifs appropriés, on obtient le composé de
5 la formule indiquée ci-dessous sous forme d'une poudre jaune
pâle de P.F. 79-83°C ; les spectres RMN des protons et du
carbone confirment la structure :

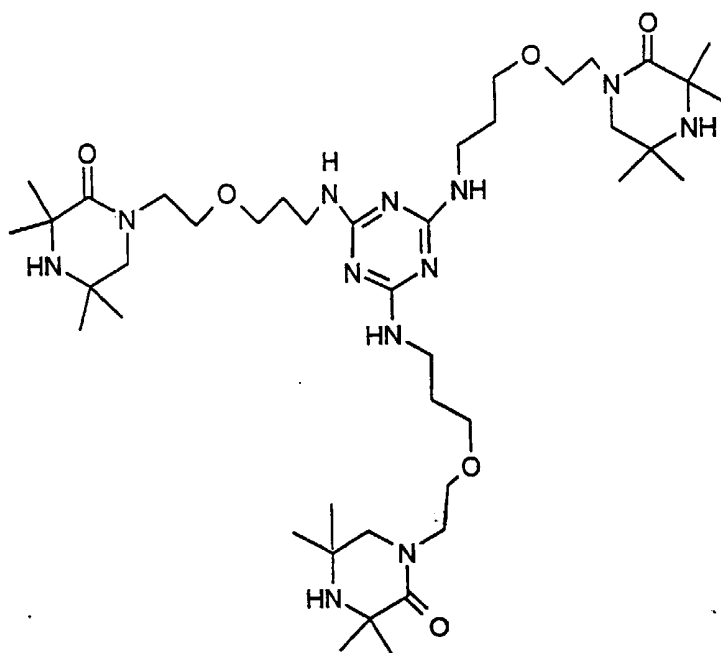


Composé de l'Exemple 31

Exemple 32

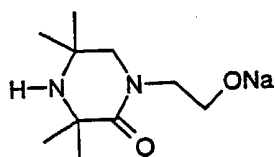
A une solution de 10 g (0,0542 mole) de chlorure cyanurique dans 150 ml de xylène, on ajoute 50 g (0,179 mole) du produit de l'Exemple 6 et, après une demi-heure, on ajoute une solution de 50 g (0,054 mole) de carbonate de sodium dans 15 ml d'eau. On laisse le mélange réagir pendant 1 heure, puis on ajoute encore 7,5 g de carbonate de sodium et la température est élevée à 65°C. Après 2 heures à 65°C, le mélange est chauffé au reflux avec élimination azéotropique de l'eau pendant 4 heures, puis on ajoute encore 10 g de carbonate de sodium dans 15 ml d'eau. On laisse le mélange réagir au reflux pendant 4 heures de plus. Le solvant est éliminé par évaporation sous vide.

Le résidu est repris avec 250 ml de dichlorométhane et lavé avec 80 ml d'eau. La solution organique est ensuite déshydratée sur sulfate de sodium et évaporée sous vide (70°C/2,4 kPa). Les spectres RMN des protons et du carbone [RMN de ^1H : 5,37-4,74 (large s, 3H) ; 3,58-3,46 (m, 18H) ; 3,36 3,34 (m, 6H) ; 3,26 (s, 6H) ; 1,74 (q, 6H) ; 1,30 (s, 18H) ; 1,12 (s, 18H)] confirment la structure attendue :



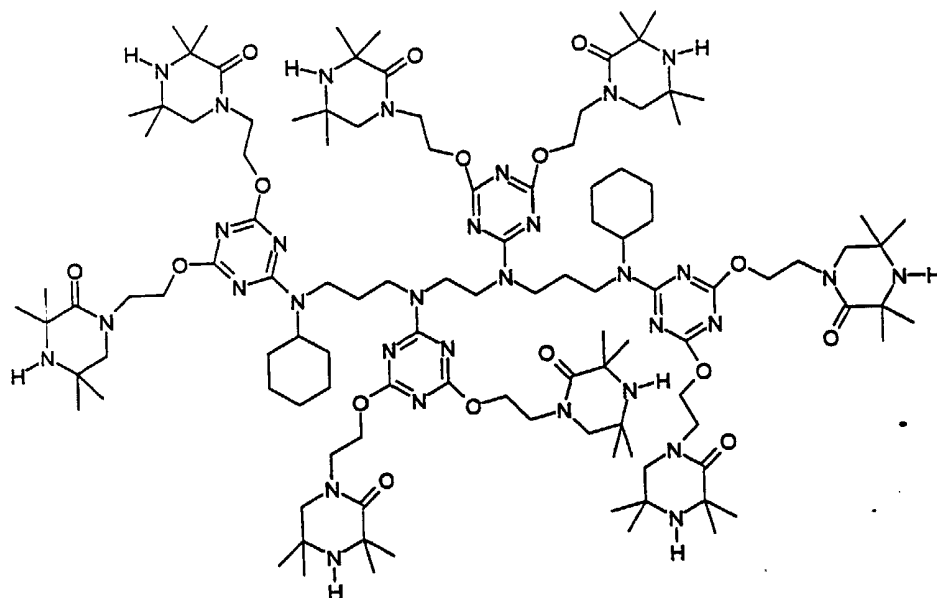
Exemple 33 :

a) Synthèse de 1-(2-sodioalcoxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthyl-pipérazine-2-one

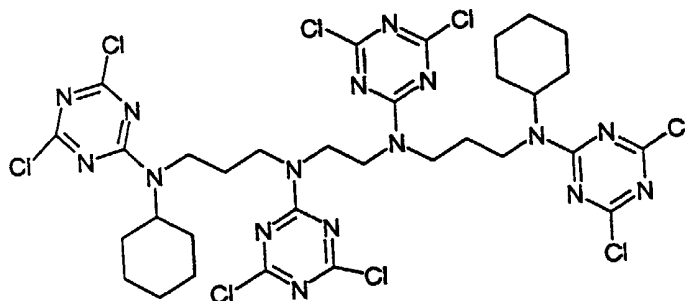


On dissout 150 g (0,75 mole) de 1-(2-hydroxy-
 5 éthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one dans 1500 ml
 de toluène. La solution est chauffée au reflux, tandis
 que l'eau est éliminée par distillation azéotropique.
 Le mélange est ensuite refroidi à 10°C et l'on ajoute
 lentement, sous agitation, 23,6 g (0,787 mole) de NaH
 10 (80 % en poids). On laisse la température s'élever au
 reflux pendant 8 heures. La solution est utilisée dans
 l'Exemple 33b.

b) Préparation du composé de formule :



On met en suspension dans du toluène 30 g (0,032 mole) du composé de formule

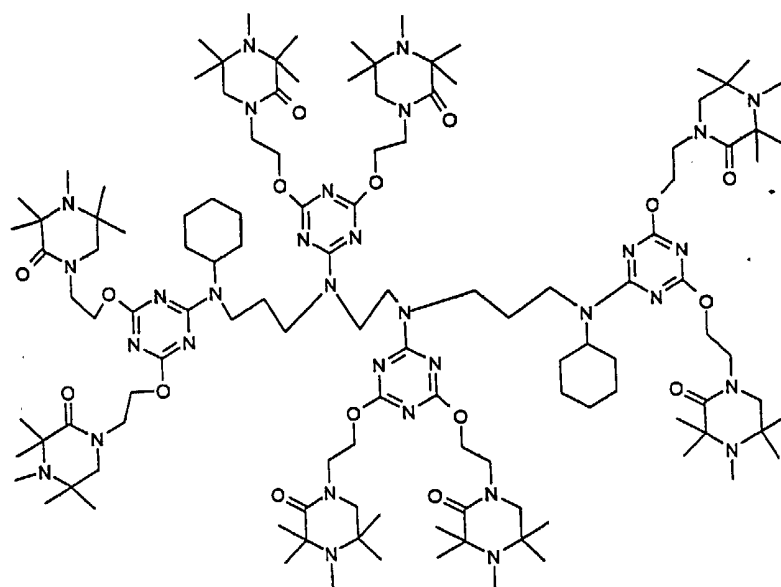


On ajoute lentement 66,2 g (0,299 mole) du réactif de l'Exemple 34a. On laisse le mélange réagir pendant 2 heures. La solution est ensuite refroidie à la température ambiante et évaporée sous vide (70°C/2,4 kPa). Le résidu est repris avec 400 ml de dichlorométhane et lavé trois fois avec 50 ml d'eau. La solution organique est ensuite déshydratée sur sulfate de sodium et évaporée sous vide (70°C/2,4 kPa). On obtient une poudre jaune pâle. Le spectre RMN des protons confirme la structure ci-dessus.

c) A une solution de 25 g (0,0111 mole) du composé de l'Exemple 33b dans 150 ml d'alcool *tert*-amylique, on ajoute 16 g (0,512 mole) de paraformaldéhyde. Le mélange est chauffé à 80°C et l'on ajoute lentement 24,4 g (0,540 mole)

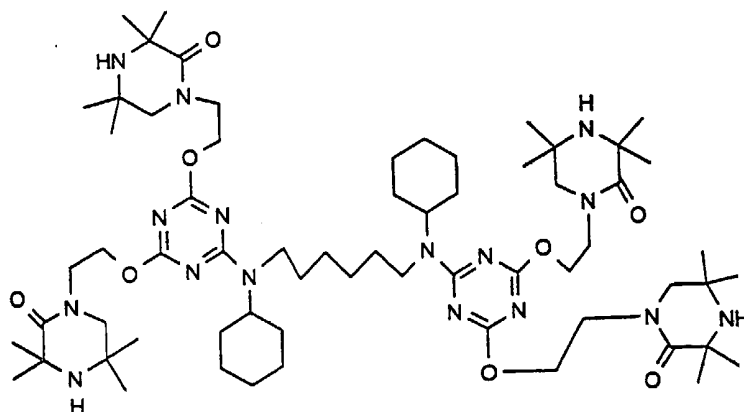
d'acide formique dans 10 ml d'alcool *tert*-amylique. Le mélange est ensuite agité pendant 3 heures à 80°C. On ajoute ensuite 300 ml de toluène et le mélange est refroidi à la température ambiante. On ajoute ensuite lentement une solution de 23 g (0,575 mole) d'hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau. Après agitation pendant 1 heure, la phase organique est séparée, lavée deux fois à l'eau, déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtrée et évaporée sous vide (80°C/130 Pa). On obtient une poudre jaune pâle, P.F. 56-62°C.

10 Le spectre RMN des protons confirme la structure attendue :



Exemple 34

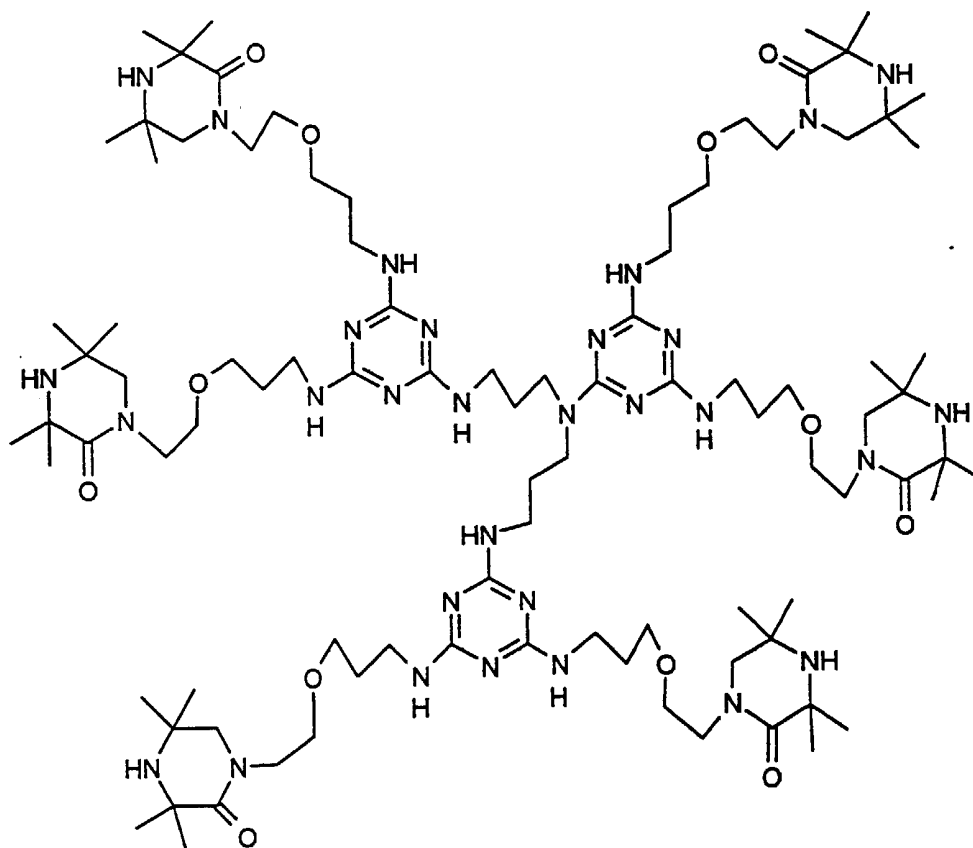
En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 33b dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant les réactifs appropriés, on prépare le composé de formule



sous forme d'une poudre jaune pâle, P.F. 77-82°C. Les spectres RMN des protons et du carbone confirment la structure.

Exemple 35

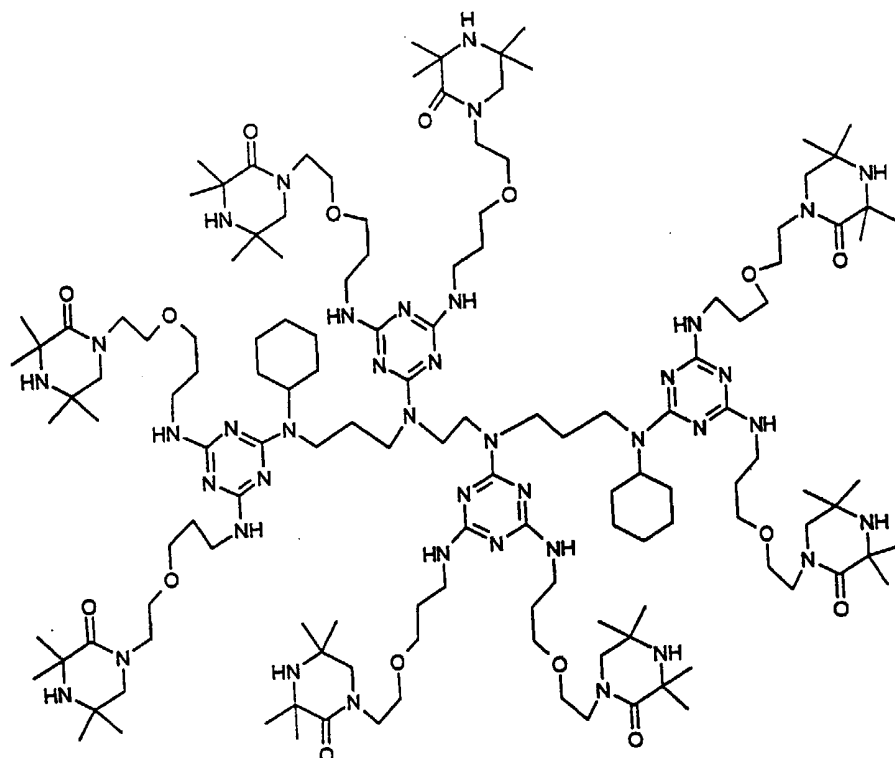
- 5 En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 33b dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant les réactifs appropriés, on obtient le composé de la formule indiquée ci-dessous sous forme d'une poudre jaune pâle de P.F. 56-62°C. Le spectre RMN des protons confirme la
- 10 structure :



Exemple 36

- En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 33c dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant les réactifs appropriés, on obtient le composé de la formule indiquée ci-dessous. Le spectre RMN des protons confirme la structure attendue :
- 15

89



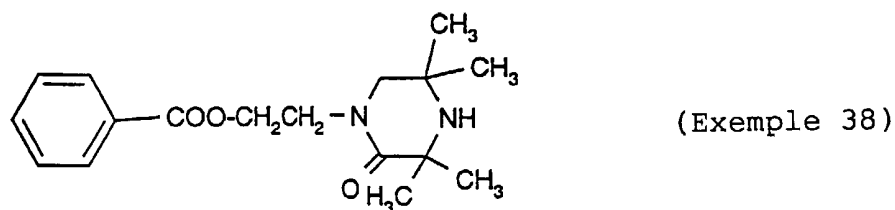
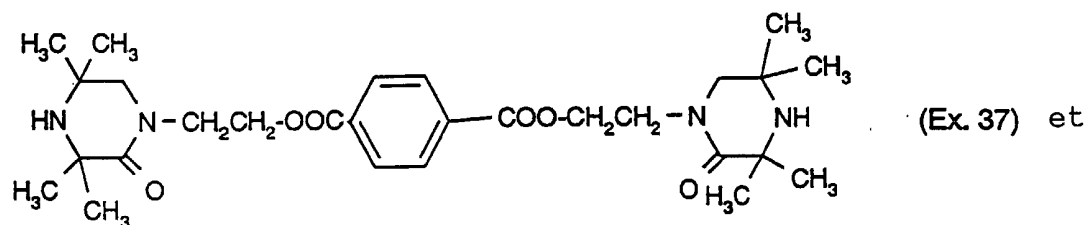
Analyse élémentaire :

Calculé : C-60,5 % ; H-9,1 % ; N-20,8 %

Trouvé : C-60,2% ; H-9,3 % ; N-20,8 %

Exemples 37 et 38

- 5 En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 21 dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant les réactifs appropriés, on obtient les composés des formules



Résultats physiques :

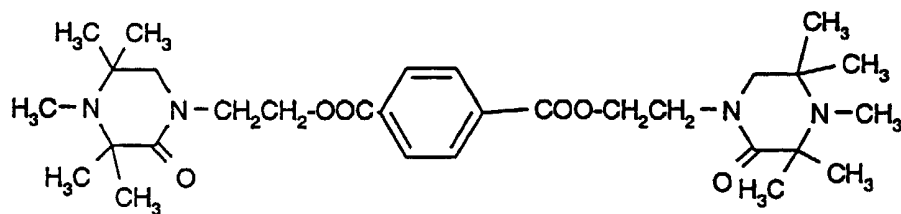
Exemple 37 : Solide blanc, P.F. 123°C

Exemple 38 : Huile ; RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) :

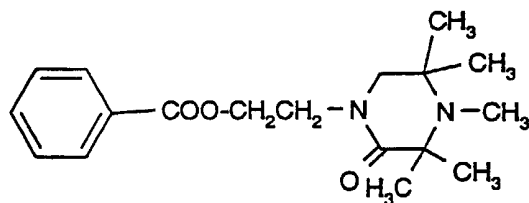
1,11 (s, 6H) ; 1,29 (s, 6H) ; 3,27 (s, 2H) ; 3,73 (t, 2H) ;
 5 4,44 (t, 2H) ; 7,20-7,40 (m, 3H) ; 7,96 (m, 1H).

Exemples 39 à 41

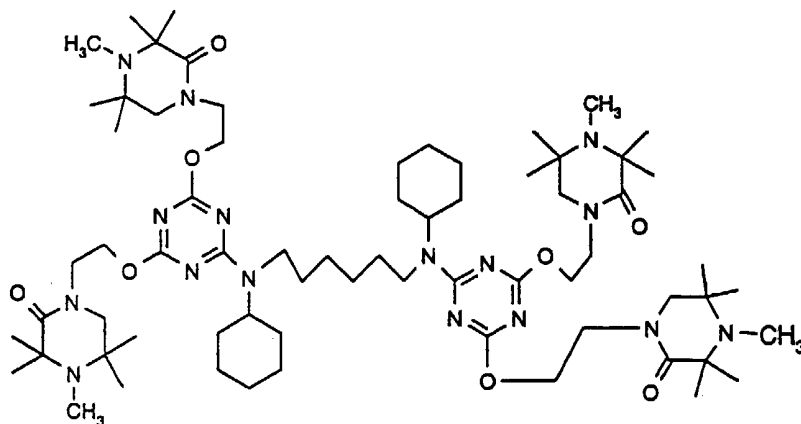
En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 22
 dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant les
 réactifs appropriés, on obtient les composés des formules
 10 suivantes :



(Exemple 39)



(Exemple 40)



(Exemple 41)

Résultats physiques :

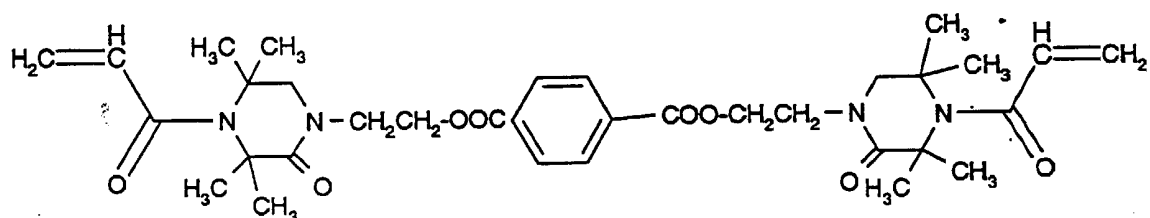
15 Exemple 39 : Solide blanc, P.F. 123°C

Exemple 40 : Solide blanc, P.F. 79,3°C

Exemple 41 :

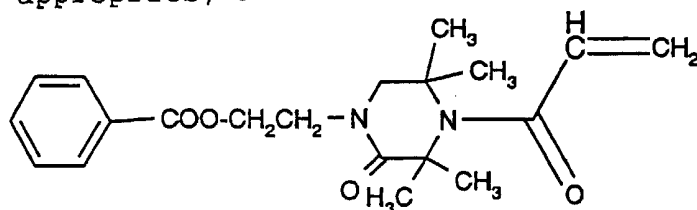
Exemples 42 à 44 :

A une solution de 60 g (0,113 mole) du produit de l'Exemple 37 dans 250 ml de dichlorométhane refroidi à 0°C et 22,9 g (0,226 mole) de triéthylamine, on ajoute lentement une solution de 21,5 g (0,237 mole) de chlorure d'acroyle dans 50 ml de dichlorométhane. Après l'addition, on laisse le mélange réagir pendant 1 heure de plus à 0°C, puis le mélange est chauffé à la température ambiante et on le laisse réagir pendant 4 heures de plus. Le mélange est ensuite filtré et lavé trois fois à l'eau ; la phase organique est séparée, déshydratée sur sulfate de sodium, puis évaporé sous vide. On obtient le composé de formule

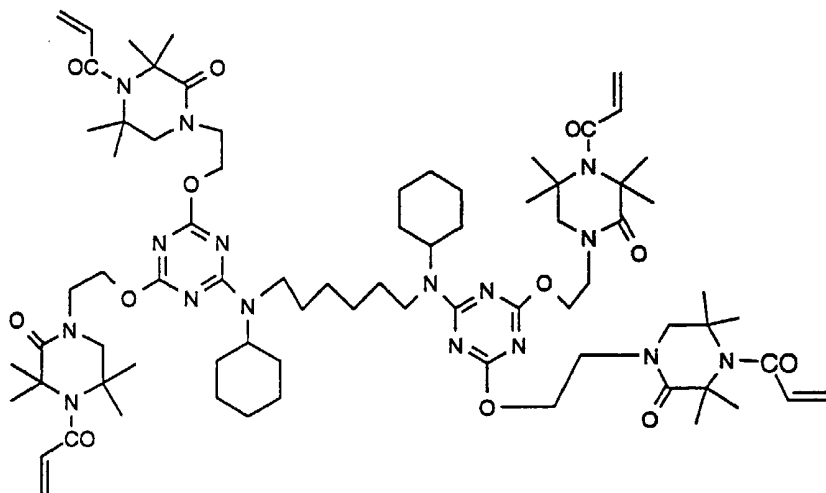


(Exemple 42) sous forme d'un solide blanc, P.F. 167°C.

En suivant le mode opératoire ci-dessus dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant les réactifs appropriés, on obtient les composés des formules suivantes :



(Exemple 43)



(Exemple 44)

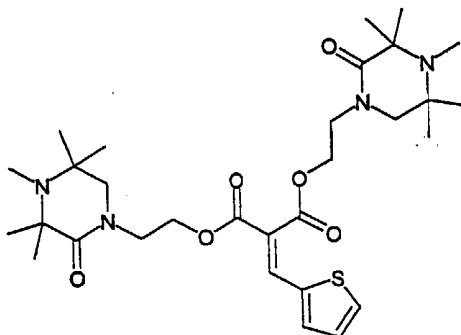
Résultats physiques :

Exemple 42 : Solide blanc, P.F. 167°C.

Exemple 43 : Solide circieux ; RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 6 ppm) : 1,37 (s, 6H) ; 1,61 (s, 6H) ; 3,29 (s, 2H) ; 3,82 (t, 2H) ; 4,42 (t, 2H) ; 5,41-5,53 (m, 1H) ; 6,24-6,31 (m, 1H) ; 6,38-6,72 (m, 1H) ; 7,30-7,61 (m, 3H) ; 7,83 (m, 2H).

Exemple 44 :

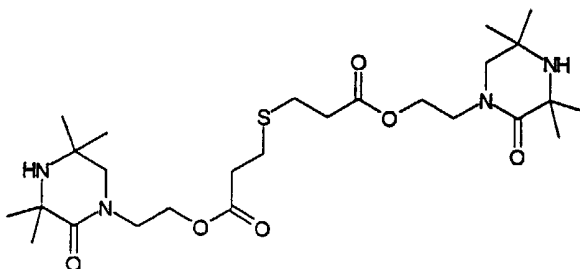
Exemple 45 : Préparation du composé de formule



En suivant le mode opératoire de l'Exemple 21, on
10 fait réagir 30 g (0,133 mole) d'ester diméthylique d'acide
2-thiophène-2-ylméthylènemalonique avec 58,4 g (0,292 mole)
de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one.
Le produit est ensuite traité selon la préparation de
l'Exemple 22 pour exécuter l'étape de méthylation. On
15 obtient le composé du titre sous forme d'une résine brune.
RMN de ^1H :

20 7,83 (s, 1H) ; 7,58-6,91 (m, 3H) ; 4,46 (t, 2H) ;
4,35 (t, 2H) ; 3,64 (t, 4H) ; 3,12 (s, 2H) ;
3,07 (s, 2H) ; 2,21 (s, 3H) ; 2,16 (s, 3H) ;
1,28 (s, 6H) ; 1,24 (s, 6H) ; 1,04 (s, 6H) ;
0,94 (s, 6H).

Exemple 46 : Préparation du composé de formule



En suivant le mode opératoire de l'Exemple 21, on fait réagir 26,6 g (0,1136 mole) d'ester éthylique d'acide 3-(2-éthoxycarbonyléthylsulfanyl)propionique avec 50 g (0,25 mole) de 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthyl-

5 pipérazine-2-one. On obtient le composé du titre sous forme d'un liquide jaune.

RMN de ^1H :

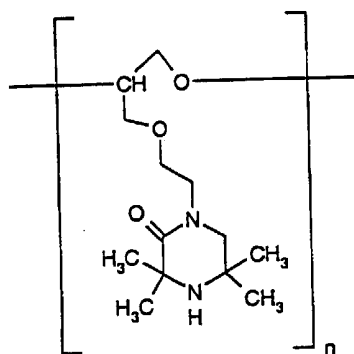
4,18 (t, 4H) ; 3,54 (t, 4H) ; 3,19 (s, 4H) ;

2,48 (t, 4H) ; 1,26 (s, 12H) ; 1,10 (s, 12H).

10 Les composés suivants sont des exemples de composés polymères de l'invention pouvant être obtenus à partir des composés de formule I (n étant compris entre 5 et 25) :

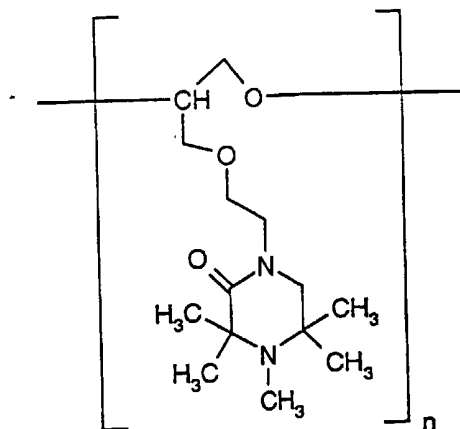
Exemple 50

Une solution de 36,6 g (0,143 mole) du produit de l'Exemple 7 dans 150 ml de toluène est chauffée au reflux, l'eau étant éliminée par distillation azéotropique. Le mélange est ensuite refroidi à 80°C et l'on ajoute 0,64 g (0,006 mole) de *tert*-butylate de potassium. Le mélange est chauffé au reflux pendant 7 heures, puis évaporé sous vide (150°C/2,4 kPa). Le composé de la formule ci-dessous est obtenu sous forme d'une résine brune ; $M_p = 5489$; $M_n = 4450$; $M_p/M_n = 1,23$ (CPG).



Exemple 51

En suivant le mode opératoire décrit à l'Exemple 50 dans les mêmes conditions expérimentales et en utilisant le réactif de l'Exemple 8, on obtient le composé de formule



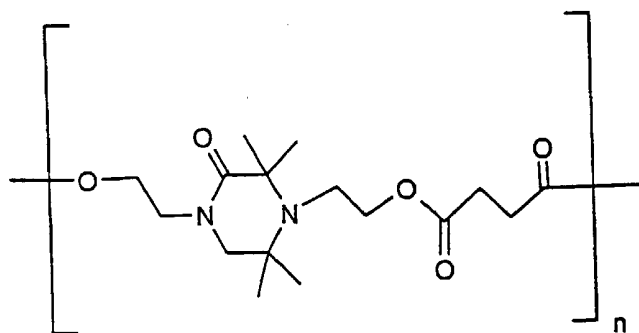
$$M_p = 4987$$

$$M_n = 3917$$

$$M_p/M_n = 1,27 \text{ (CPG).}$$

Exemple 52

- 5 Un mélange de 10,5 g (0,072 mole) de succinate de diméthyle et 17,5 g (0,072 mole) de 1,4-bis(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one (Exemple 6) dans 250 ml de xylène est chauffé au reflux, l'eau étant éliminée par distillation azéotropique. Le mélange est ensuite refroidi
- 10 à 90°C et l'on ajoute 0,15 g (0,008 mole) d'amidure de lithium. Le mélange est ensuite chauffé au reflux, le xylène et le méthanol formés au cours de la réaction étant partiellement éliminés par distillation. Après 20 heures de réaction, le mélange est refroidi et la solution organique
- 15 est ensuite lavée trois fois avec 50 ml d'eau, déshydratée sur sulfate de sodium anhydre, filtré et évaporée sous vide (150°C/2,4 kPa). On obtient le composé de formule



sous forme d'une résine jaune ; analyse CPG : $M_p = 6229$;
 $M_n = 3915$; $M_p/M_n = 1,59$.

Exemples d'ApplicationExemple 60 : Action de stabilisation à la lumière
de plaques de polypropylène

1 g de chacun des composés indiqués au Tableau 1,
 5 1 g de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), 0,5 g
 de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]
 de pentaérythritol, 1 g de stéarate de calcium et 1 g de
 Filofin Blue G sont mélangés dans un turbomélangeur avec
 1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice de fluidité
 10 à chaud de 4 g/10 minutes (mesuré à 230°C et 2,16 kg).

Les mélanges obtenus sont extrudés à une température
 de 200 à 230°C pour produire des granulés de polymère qui
 sont ensuite transformés en plaques de 2 mm d'épaisseur par
 moulage par injection à 200-220°C. Les plaques obtenues sont
 15 exposées dans un appareil Weather-O-Meter de modèle 65 WR
 (ASTM D2565-85) avec une température de panneau noir de 63°C
 jusqu'au début d'une fragilisation superficielle (farinage).
 Une plaque de polypropylène préparée dans les mêmes conditions
 que celles indiquées ci-dessus, mais sans l'addition des
 20 composés de l'invention, est exposée à titre de comparaison.

Le temps d'exposition nécessaire pour atteindre ce
 début de fragilisation est donné en heures dans le Tableau 1.
 L'effet stabilisant est d'autant meilleur que le temps est
 plus long.

25

TABLEAU 1

Stabilisant à la lumière	Temps de farinage (heures)
Aucun	570
Composé de l'Exemple 21	5700
Composé de l'Exemple 22	>1000

30 Exemple 62 : Action de stabilisation à la lumière
 dans des bandes de polypropylène

Dans un turbomélangeur, 1 g de chacun des composés
 indiqués au Tableau 2, 1 g de phosphite tris(2,4-di-*tert*-
 butylphényle), 0,5 g de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-
 35 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
 5 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), Italien] et en opérant dans les conditions suivantes :

10 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
 15 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 prélevés après divers temps d'exposition à la lumière, et l'on
 20 calcule d'après ces valeurs le temps, en heures, nécessaire pour réduire de moitié la ténacité initiale (T_{50}).

A titre de comparaison, on soumet à l'exposition des bandes préparées dans les mêmes conditions que celles indiquées ci-dessus, mais sans l'addition des stabilisants
 25 de la présente invention. Les résultats sont présentés au Tableau 2.

TABLEAU 2

	Stabilisant	T_{50} (heures)
	Aucun	500
30	Composé de l'Exemple 11	2060
	Composé de l'Exemple 12	1700
	Composé de l'Exemple 14	2260
	Composé de l'Exemple 15	2190
	Composé de l'Exemple 31	2170
35	Composé de l'Exemple 32	1860
	Composé de l'Exemple 52	2660

Exemple 63 : Action de stabilisation à la lumière dans
des plaques de polypropylène

1 g de chacun des composés indiqués au Tableau 3,
1 g de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), 0,5 g
5 de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle)propionate]
de pentaérythritol, 1 g de stéarate de calcium et 1 g de
Filofin Blue G sont mélangés dans un turbomélangeur avec
1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice de
fluidité à chaud de 4 g/10 minutes (mesuré à 230°C et
10 2,16 kg).

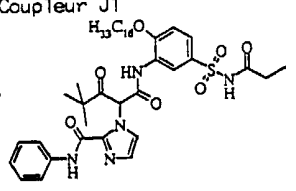
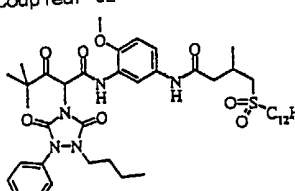
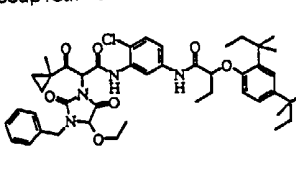
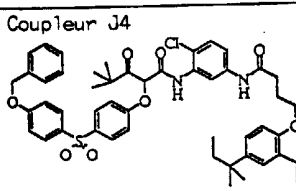
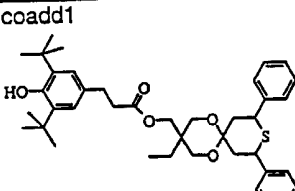
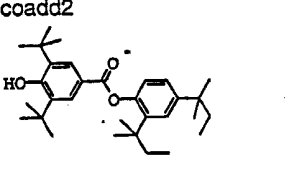
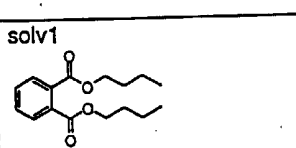
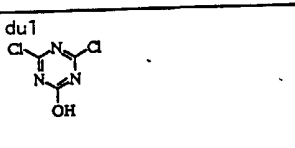
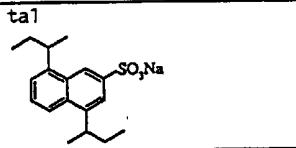
Les mélanges obtenus sont extrudés à une température
de 200 à 230°C pour produire des granulés de polymère qui
sont ensuite transformés en plaques de 2 mm d'épaisseur par
moulage par injection à 200-220°C. Les plaques obtenues sont
15 exposées dans un appareil Weather-O-Meter de modèle 65WR
(ASTM D2565-85) avec une température de panneau noir de 63°C
jusqu'au début d'une fragilisation superficielle (farinage).
Une plaque de polypropylène préparée dans les mêmes condi-
tions que celles indiquées ci-dessus, mais sans l'addition
20 des composés de l'invention, est exposée à titre de compa-
raison.

Le temps d'exposition nécessaire pour atteindre ce
début de fragilisation est donné en heures dans le Tableau 3.
L'effet stabilisant est d'autant meilleur que le temps est
25 plus long.

TABLEAU 3

Stabilisant	Temps de farinage (heures)
Aucun	570
Composé de l'Exemple 11	4000
Composé de l'Exemple 12	3160
Composé de l'Exemple 14	2830
Composé de l'Exemple 15	2830

Composants utilisés dans les Exemples 65 à 67 suivants :

Coupleur J1 	Coupleur J2 	Coupleur J3 
Coupleur J4 	coadd1 	coadd2 
solv1 	du1 	ta1 

Exemple 64 :

Des couches photographiques chromogènes sont préparées par application à la main d'une émulsion de 5 gélatine contenant du bromure d'argent, un coupleur pour le jaune et un additif de l'invention sur un papier revêtu de polyéthylène.

La composition de la couche est telle qu'indiquée dans le tableau suivant :

10	Composant	Quantité dans la couche
	Gélatine	5150 mg/m ²
	AgBr	520 mg/m ²
	Coupleur pour le jaune (voir Tableau 4)	1,07 mmol/m ²
15	Solvant de coupleur solv1	0,33 g/g de coupleur
	Additif (voir Tableau 4)	0,30 g/g de coupleur
	Durcisseur du1	300 mg/m ²
	Agent tensio-actif ta1	340 mg/m ²

Les couches sont séchées pendant 7 jours dans une armoire 20 ventilée.

Les échantillons séchés sont exposés à la lumière blanche à travers une gamme de gris à pas d'exposition de 0,3 logE. Ils sont ensuite développés par le procédé P94 pour papier négatif en couleurs de Agfa-Gevaert, en suivant les recommandations du fabricant.

Après exposition et traitement, la densité de réémission du colorant jaune est mesurée dans le canal bleu.

TABLEAU 4

	Additif	Coupleur	100 × D _{max}
10	Aucun	Coupleur J1	206
	32	Coupleur J1	270
	10	Coupleur J1	238
	11	Coupleur J1	238
	14	Coupleur J1	262
15	15	Coupleur J1	255
	21	Coupleur J1	236
	Aucun	Coupleur J2	176
	32	Coupleur J2	199
	Aucun	Coupleur J4	212
20	32	Coupleur J4	222
	34	Coupleur J4	218
	31	Coupleur J4	219

Les résultats précédents montrent que l'additif de la présente invention améliore le rendement maximal du colorant.

Exemple 65

Des couches photographiques chromogènes sont préparées par application à la main d'une émulsion de gélatine contenant du bromure d'argent, un coupleur pour le jaune et un additif sur un papier revêtu de polyéthylène.

La composition de la couche est donnée dans le tableau suivant, les quantités étant exprimées en mg/m².

5	Composant	Quantité dans la couche
	Gélatine	5150
	AgBr	520
	Coupleur pour le jaune (voir Tableau 5)	1,07 mmol/m ²
	Solvant de coupleur solv1	0,33 g/g de coupleur
	Additif (voir Tableau 5)	0,30 g/g de coupleur
	Durcisseur du1	300
	Agent tensio-actif ta1	340

10 Les couches sont séchées pendant 7 jours dans une armoire ventilée.

Les échantillons séchés sont exposés à la lumière blanche à travers une gamme de gris à pas d'exposition de 0,3 logE. Ils sont ensuite développés par le procédé P94
15 pour papier négatif en couleurs de Agfa-Gevaert, en suivant les recommandations du fabricant.

Après exposition et traitement, la densité de réémission du colorant jaune est mesurée dans le canal bleu. Les échantillons sont ensuite exposés dans un Weather-O-
20 Meter Atlas de manière à recevoir une énergie lumineuse de 60 kJ/cm². La température est de 43°C et l'humidité relative de 50 %. On détermine la perte de densité par rapport à une densité de bleu de 1.

TABLEAU 5

25	Additif	Coupleur	-ΔD (60 kJ/cm ² , par rapport à D ₀ = 1) en %
	Aucun	Coupleur J1	55
	32	Coupleur J1	32
	34	Coupleur J1	39
	10	Coupleur J1	31
	31	Coupleur J1	28
	35	Coupleur J1	29

30

TABLEAU 5 (suite)

	Additif	Coupleur	$-\Delta D$ (60 kJ/cm ² , par rapport à DO = 1) en %
5	33c	Coupleur J1	35
	13	Coupleur J1	36
	Aucun	Coupleur J2	47
	34	Coupleur J2	29
	31	Coupleur J2	19
10	35	Coupleur J2	24
	33c	Coupleur J2	20
	16	Coupleur J2	30
	Aucun	Coupleur J3	32
	34	Coupleur J3	22
15	16	Coupleur J3	24
	Aucun	Coupleur J4	41
	32	Coupleur J4	31
	34	Coupleur J4	22
	31	Coupleur J4	27
	33c	Coupleur J4	30

Les résultats précédents montrent que les additifs de la présente invention améliorent la stabilité à la lumière des couches photographiques jaunes.

Exemple 66

Des couches photographiques chromogènes sont préparées par application à la main d'une émulsion de gélatine contenant du bromure d'argent, un coupleur pour le jaune, un additif de l'invention en association avec un co-stabilisant sur un papier revêtu de polyéthylène.

La composition de la couche est telle qu'indiquée dans le tableau suivant, les quantités étant exprimées en mg/m² :

	Composant	Quantité dans la couche
	Gélatine	5150
	AgBr	520
	Coupleur pour le jaune J1	835
5	Solvant de coupleur solv1	278
	Additif de l'invention	Voir Tableau 6
	Co-stabilisant	Voir Tableau 6
	Durcisseur du1	300
	Agent tensio-actif ta1	340

- 10 Les couches sont séchées pendant 7 jours dans une armoire ventilée.

Les échantillons séchés sont exposés à la lumière blanche à travers une gamme de gris à pas d'exposition de 0,3 logE. Ils sont ensuite développés par le procédé P94
 15 pour papier négatif en couleurs de Agfa-Gevaert, en suivant les recommandations du fabricant.

Après exposition et traitement, la densité de réémission du colorant jaune est mesurée dans le canal bleu. Les échantillons sont ensuite exposés dans un Weather-O-
 20 meter Atlas de manière à recevoir une énergie lumineuse de 60 kJ/cm². La température est de 43°C et l'humidité relative de 50 %. On détermine la perte de densité par rapport à densité de bleu de 1.

TABLEAU 6

	Additif de l'invention	mg/m ²	Co-additif	mg/m ²	-ΔD (60 kJ/cm ² , par rapport à D0 = 1)
25	Aucun				55
	-		coadd1	250	43
	31	250	-	-	38
30	31	125	coadd1	125	37
	31	83	coadd1	167	37
	-	-	coadd2	250	49
	31	125	coadd2	125	36
	31	83	coadd2	167	38

Les résultats précédents montrent que les additifs de la présente invention améliorent l'efficacité des stabilisants classiques utilisés dans les couches photographiques jaunes.

5 Exemple 67

Des couches photographiques chromogènes sont préparées par application à la main d'une émulsion de gélatine contenant du bromure d'argent, un coupleur pour le jaune et un additif de l'invention en association avec
10 un co-stabilisant sur un papier revêtu de polyéthylène.

La composition de la couche est telle qu'indiquée dans le tableau suivant, les quantités étant exprimées en mg/m^2 :

	Composant	Quantité dans la couche
15	Gélatine	5150
	AgBr	520
	Coupleur pour le jaune J2	854
	Solvant de coupleur solv1	285
	Additif de l'invention	voir Tableau 7
20	Co-stabilisant	voir Tableau 7
	Durcisseur du1	300
	Agent tensio-actif ta1	340

Les couches sont séchées pendant 7 jours dans une armoire ventilée.

25 Les échantillons séchés sont exposés à la lumière blanche à travers une gamme de gris à pas d'exposition de 0,3 logE. Ils sont ensuite développés par le procédé P94 pour papier négatif en couleurs de Agfa-Gevaert, en suivant les recommandations du fabricant.

30 Après exposition et traitement, la densité de réémission du colorant jaune est mesurée dans le canal bleu.

Les échantillons sont ensuite exposés dans un Weather-O-meter Atlas de manière à recevoir une énergie lumineuse de 60 kJ/cm^2 . La température est de 43°C et l'humidité relative de 50 %. On détermine la perte de densité par rapport à une densité de bleu de 1.

TABLEAU 7

10	Additif de l'invention	mg/m ²	Co-additif	mg/m ²	-ΔD (60 kJ/cm^2 , par rapport à DO = 1)
	Aucun				43
	-		coadd1	256	27
	31	256	-	-	24
	31	128	coadd1	128	22

Les résultats précédents montrent que les additifs de la présente invention améliorent l'efficacité des stabilisants classiques utilisés dans les couches photographiques jaunes.

Exemple 68 : Stabilisation d'un mélange polycarbonate/ABS pigmenté en gris

A un mélange PC/ABS du commerce (Cycloy[®] MC8002 Natural), on ajoute le pigment et les additifs indiqués ci-dessous, puis le tout est mélangé par extrusion dans une extrudeuse à double vis de 18 mm fonctionnant à une température de la filière de 245°C . Le pigment est Gray 9779 (Uniform Color Co.) utilisé en une quantité de 1 % en poids du mélange polymère.

Des barreaux pour essai Izod ($6,35 \times 1,27 \times 0,3175 \text{ cm}$) sont moulés sur une machine de moulage par injection BOY de 50 tonnes fonctionnant à $268\text{--}277^\circ\text{C}$. Tous les échantillons sont stabilisés par addition de 1 % en poids de 2-(2'-hydroxy-3',5'-bis(1,1-diméthylbenzyl)phényl)benzotriazole (C) et la quantité de composé de formule I qui est indiquée dans le tableau suivant (les quantités sont exprimées en poids par rapport au poids du mélange polymère). D'autres échantillons sans additifs sont soumis à l'essai à titre

de comparaison. Les valeurs chromatiques sont mesurées selon la norme ASTM D1925 sur un spectrophotomètre Chromasensor ACS. Un vieillissement accéléré aux intempéries est conduit en utilisant un Weather-O-meter à arc au xénon Atlas Ci65A.

- 5 Les paramètres de xénon à sec sont une température de panneau noir de 63°C, irradiance de 0,35 watt/mètre carré. Le xénon auto intérieur est une température de panneau noir de 89°C, irradiance de 0,55 watt/mètre carré. Les résultats sont rassemblés au Tableau 8.

10

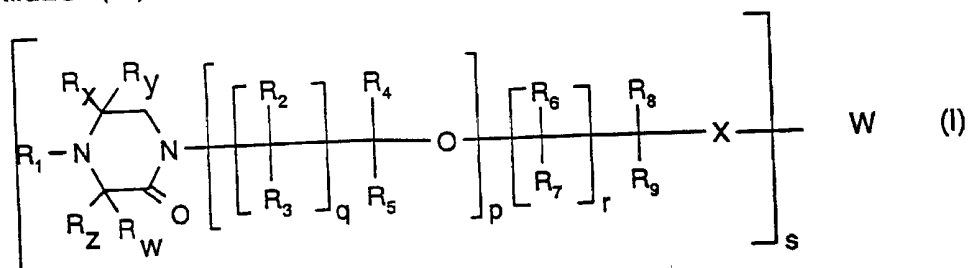
TABLEAU 8

PC/ABS Cycoloy MC8002 (Pigmenté avec Gray 9779). Couleur ΔE.
Exposition par Weather-O-Meter à arc au xénon à sec.

% en poids d'additif	Heures d'irradiation						
	94,8	249,7	500,5	750,0	999,7	1249,0	1498,7
15 Néant	1,5	3,3	6,9	9,0	9,8	11,0	10,7
1 % de C	0,7	1,7	4,2	6,7	7,7	9,0	9,1
1 % de C + 0,5 % de composé 11	0,2	0,6	2,2	4,7	5,5	7,7	8,2
20 1 % de C + 0,5 % de composé 21	0,6	0,5	2,0	5,5	6,2	8,4	8,7

REVENDICATIONS

1. Composé caractérisé en ce qu'il répond à la formule (I)

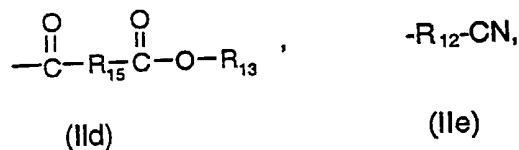
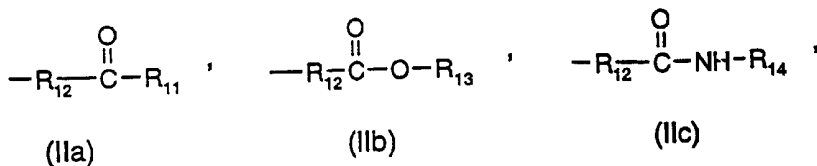


dans laquelle

- 5 p est 0 ou 1 ;
 q et r sont chacun, indépendamment de l'autre, un
 nombre entier de 1 à 6 ; et
 s est un nombre de 1 à 8 ;
 X est -O- ou, lorsque p est 1, X peut également être
 10 un groupe $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ R_{10} \end{array}$;
 R_w , R_x , R_y et R_z sont chacun, indépendamment des
 autres, un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou
 hydroxyalkyle en C_1 - C_5 ;
 R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_{18} ;
 15 oxyde ; OH ; CH_2CN ; alcoxy en C_1 - C_{18} ; cycloalcoxy en
 C_5 - C_{12} ; alcényle en C_3 - C_8 ; alcynyle en C_3 - C_8 ; phénylalkyle
 en C_7 - C_{12} ; phénylalkyle en C_7 - C_{15} qui est substitué sur le
 noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi les
 groupes alkyle en C_1 - C_4 et alcoxy en C_1 - C_4 ; phénylalcoxy
 20 en C_7 - C_{15} ; phénylalcoxy en C_7 - C_{15} qui est substitué sur
 le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi
 les groupes alkyle en C_1 - C_4 et alcoxy en C_1 - C_4 ; ou bien
 R_1 est un groupe alcanoyloxy en C_1 - C_8 ; alcénoyle en C_3 - C_5 ;
 alcanoyloxy en C_1 - C_{18} ; glycidyle ; ou $-CH_2CH(OH)-G$ où G est
 25 l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle ;
 R_2 et R_6 sont chacun, indépendamment de l'autre,
 l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_8 , cycloalkyle en
 C_5 - C_{12} ou hydroxyalkyle en C_1 - C_4 ;
 R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 sont chacun, indépendamment
 30 des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_8 ou
 cycloalkyle en C_5 - C_{12} ;

lorsque s est 1,

W est un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ; alkyle en C₂-C₁₈ qui est substitué par un ou des groupes NH₂, NHR₁₀, N(R₁₀)₂, nitro, hydroxyle et/ou OR'₁₃ ; ou bien W est un groupe
 5 cycloalkyle en C₅-C₁₂ ; cycloalkyle en C₅-C₁₂ qui est substitué par un ou des groupes OH, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ; alcényle en C₃-C₆ ; époxyalkyle en C₃-C₁₂ ; phénylalkyle en C₇-C₁₅ qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux
 10 choisis parmi les groupes alkyle en C₁-C₄ et alcoxy en C₁-C₄ ; ou bien W est l'un des groupes des formules (IIa) à (IIe)



ou bien, lorsque R₁ est un groupe -CH₂CH(OH)-G, W peut aussi être l'hydrogène ;

15 R₁₀ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phénylalkyle en C₇-C₁₅ qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C₁-C₄ et alcoxy en C₁-C₄ ;

20 R₁₁ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₇ ; alkyle en C₁-C₁₂ substitué par un ou des groupes OH, alcoxy en C₁-C₁₂ et/ou un résidu benzophénonyle ou benzophényloxy, où l'un des noyaux phényliques du fragment benzophénone ou ces deux noyaux ne sont pas substitués ou sont substitués
 25 par un ou plusieurs OH, atomes d'halogène, groupes alkyle en C₁-C₄ et/ou groupes alcoxy en C₁-C₁₈ ; ou bien R₁₁ est un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ qui n'est pas substitué

ou est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; alcényle en C_2-C_{17} ; phényle ; phényle substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$, alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ; phénylalkyle en C_7-C_{15} ; phénylalcényle en C_8-C_{15} ;
 5 ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui est substitué sur le noyau phénylique par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{12} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{12} , phénylène ou cyclohexylène ;

10 R_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18} qui est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$, nitro, hydroxyle et/ou OR_{13} ; alcényle en C_3-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou interrompu par
 15 $-O-$; et, lorsque W est un groupe (IIId) ou lorsque W est un groupe (IIb) alors que R_{12} n'est pas une liaison directe, R_{13} peut également être l'hydrogène ou un équivalent d'un cation du Groupe Ia ou IIa du Tableau Périodique ;

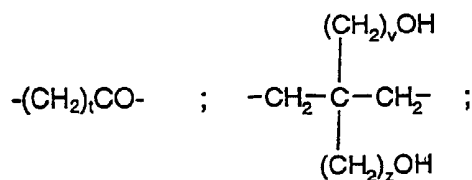
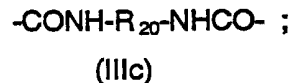
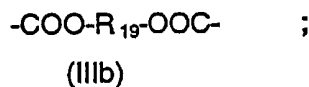
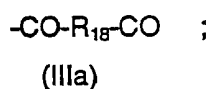
R'_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en
 20 C_2-C_{18} qui est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$, nitro, hydroxyle et/ou OR_{13} ; alcényle en C_3-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; ou cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou interrompu par $-O-$;

25 R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18} qui est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$, hydroxyle et/ou OR_{13} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 et/ou interrompu par $-O-$; ou phénylalkyle en C_7-C_{15}
 30 qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{15} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{20} ; alcénylène en C_2-C_{10} ; alcénylène en C_2-C_8 substitué
 35 par un ou des groupes aryle en C_6-C_{12} ou groupes aryle en C_6-C_{12} qui sont substitués par un ou des groupes alkyle en C_1-C_8 , alcoxy en C_1-C_8 , di(alkyle en C_1-C_4)amino, nitro,

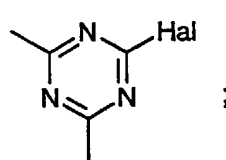
thiényle, phénoxyphényle, phénylthiophényle, benzo[b]-thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle, 9H-fluorényle, biphénylyle ou 10H-phénothiazinyle ; oxaalkylène en C₂-C₄ ; cycloalkylène en C₅-C₇ ; cycloalcénylène en C₅-C₇ ou
 5 phénylène ;
 lorsque s est 2,

W est un groupe alkylène en C₂-C₁₂ ; alkylène en C₄-C₁₂ substitué par OH et/ou interrompu par de l'oxygène ou du soufre ou -NR₁₀- ; alcénylène en C₄-C₁₂ ; alcénylène
 10 en C₆-C₁₂ substitué par OH et/ou interrompu par O ; 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 l'un des groupes des formules (IIIa) à (IIIh)

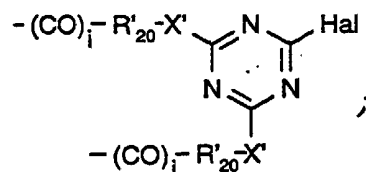


(IIIId)

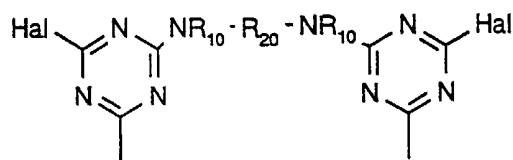
(IIIe)



(IIIff)



(IIIgg)



(IIIhh)

15 dans lesquelles

Hal représente un halogène ou un groupe alcoxy en

C₁-C₄ ;

R₁₈ est une liaison directe ou un groupe alkylène en C₁-C₁₂ ; alkylène en C₂-C₁₂ interrompu par de l'oxygène,

du soufre et/ou $-NR_{10}-$; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cyclo-
alcénylène en C_5-C_7 ; phénylène ; alcénylène en C_2-C_8 ;
alcénylène en C_2-C_8 substitué par un ou des groupes aryle en
5 C_4-C_{12} ou groupes aryle en C_4-C_{12} qui sont substitués par un
ou des groupes alkyle en C_1-C_8 , alcoxy en C_1-C_8 , di(alkyle
en C_1-C_4)amino ou nitro ; ou alcénylène en C_2-C_8 substitué
par un ou des groupes thiénylène, phénoxyphénylène, phényl-
thiophénylène, benzo[b]thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle,
9H-fluorénylène, biphénylène, 10H-phénothiazinène ou thio-
10 furannène ;

R_{19} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} ; alkylène en
 C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ; cyclo-
alkylène en C_5-C_7 ; cycloalkylène en C_5-C_7 -di(alkylène en
 C_1-C_4) ; ou alkylidène en C_1-C_4 -di(cycloalkylène en C_5-C_7) ;
15 R_{20} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , cycloalkylène
en C_5-C_7 ou phénylène ;

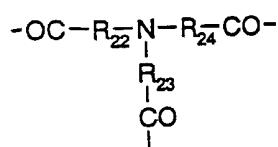
R'_{20} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , cycloalkylène
en C_5-C_7 ou phénylène ; et, si i est 1, R'_{20} inclut en outre
un groupe méthylène ;

20 i est zéro ou 1 ;

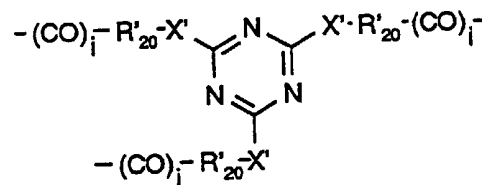
t est zéro ou un nombre entier de 1 à 7 ;

v et z sont chacun, indépendamment de l'autre,
un nombre entier de 1 à 4 ;
lorsque s est 3,

25 W est un groupe triacycle aliphatique en C_4-C_{18} ,
triacycle cycloaliphatique en C_6-C_{18} ou triacycle aromatique
en C_9-C_{18} , 1,3,5-triazine-2,4,6-triyle ou un groupe de
formule (IVa) ou (IVb)



(IVa)



(IVb)

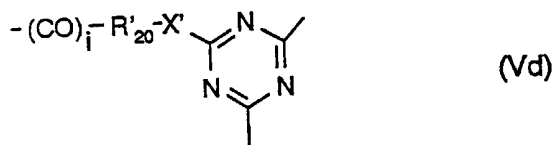
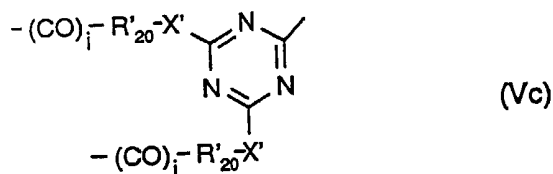
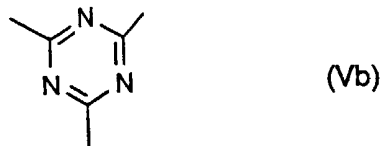
où R_{22} , R_{23} et R_{24} sont chacun, indépendamment des autres,
30 un groupe alkylène en C_1-C_7 ;

lorsque s est 4,

W est un groupe tétraacycle aliphatique en C₅-C₁₈,
tétraacycle cycloaliphatique en C₈-C₁₈ ou tétraacycle aroma-
tique en C₁₀-C₁₈, ou un résidu tétravalent de formule Va

5
$$Z_1-NR_{10}-R_{20}-NR_{10}-Z_2 \quad (Va)$$

où Z₁ et Z₂ sont chacun, indépendamment de l'autre, un
groupe de formule Vb, Vc ou Vd



et le groupe de formule Vb, Vc ou Vd est attaché par une
liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de
10 la formule Va ;

lorsque s est 5,

W est un groupe pentaacycle aliphatique en C₇-C₁₈,
pentaacycle cycloaliphatique en C₁₀-C₁₈ ou pentaacycle
aromatique en C₁₁-C₁₈ ;

15 lorsque s est 6,

W est un groupe hexaacycle aliphatique en C₈-C₁₈,
hexaacycle cycloaliphatique ou aromatique en C₁₂-C₁₈ ou
un résidu hexavalent de formule VIa

$$Z_1-NR_{10}-R_{20}-N(Z_2)-R_{20}-NR_{10}-Z_3 \quad (VIa)$$

20 où Z₁, Z₂ et Z₃ sont chacun, indépendamment des autres,
un groupe de formule Vb, Vc ou Vd qui est attaché par une

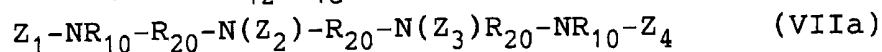
liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule VIa ;

lorsque s est 7,

W est un groupe heptaacycle aliphatique, cycloalipha-
5 tique ou aromatique en C₁₂-C₁₈ ;

lorsque s est 8,

W est un groupe octaacycle aliphatique, cycloalipha-
tique ou aromatique en C₁₂-C₁₈ ou un résidu de formule VIIa



10 où Z₁, Z₂, Z₃ et Z₄ sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd qui est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule VIIa ; et

X' est -O- ou -N(R₁₀)-.

15 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule I,

R_w, R_x, R_y et R_z sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle ou hydroxy-
alkyle en C₁-C₅ ;

20 R₁ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, oxyle, OH, alcoxy en C₁-C₁₈, cycloalcoxy en C₅-C₁₂, alcényle en C₃-C₈, alcynyle en C₃-C₈, phénylalkyle en C₇-C₁₂, phényl-
alcoxy en C₇-C₁₅, alcanoyale en C₁-C₈, alcénoyle en C₃-C₅, glycidyle, ou -CH₂CH(OH)-G où G est l'hydrogène ou un groupe
25 méthyle ou phényle ;

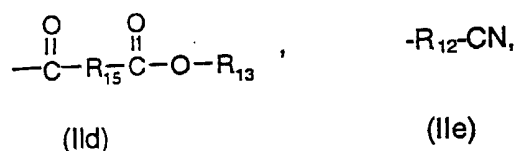
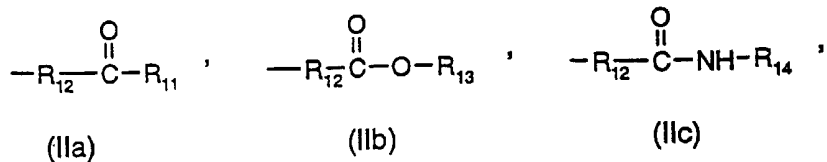
R₂ et R₆ sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle ou
hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

30 R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈ ou cyclohexyle ;

lorsque s est 1,

W est un groupe alkyle en C₄-C₁₈ ; alkyle en C₂-C₁₈ qui est substitué par NH₂, NHR₁₀, N(R₁₀)₂, OH et/ou OR'₁₃ ;
35 cycloalkyle en C₅-C₁₂ ; cyclohexyle qui est substitué par un ou des groupes OH, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ;
alcényle en C₃-C₆ ; époxyalkyle en C₃-C₁₂ ; phénylalkyle

en C₇-C₁₅ qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C₁-C₄ et alcoxy en C₁-C₄ ; ou bien W est l'un des groupes des formules (IIa) à (IIe)



5 ou bien, lorsque R₁ est un groupe -CH₂CH(OH)-G, W peut également être l'hydrogène ;

R₁₀ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, cycloalkyle en C₅-C₁₂ ou phénylalkyle en C₇-C₁₅ ;

10 R₁₁ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₇ ; alkyle en C₁-C₁₂ substitué par un ou des groupes OH, alcoxy en C₁-C₁₂ et/ou un résidu benzophénonyloxy, où l'un des noyaux phényliques du fragment benzophénone ou ces deux noyaux ne sont pas substitués ou sont substitués par un ou plusieurs OH, atomes d'halogène, groupes alkyle
15 en C₁-C₄ et/ou groupes alcoxy en C₁-C₁₈ ; ou bien R₁₁ est un groupe cycloalkyle en C₅-C₁₂ qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes alkyle en C₁-C₄ ; alcényle en C₂-C₁₇ ; phényle ; phényle substitué par un ou des groupes NH₂, NHR₁₀, N(R₁₀)₂, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en
20 C₁-C₄ ; phénylalkyle en C₇-C₁₅ ; ou phénylalkyle en C₇-C₁₅ qui est substitué sur le noyau phénylique par un ou des groupes alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄ ;

R₁₂ est une liaison directe ou un groupe alkylène en C₁-C₁₂, phénylène ou cyclohexylène ;

25 R₁₃ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ; alkyle en C₂-C₁₈ qui est substitué par NH₂, NHR₁₀, N(R₁₀)₂, OH et/ou OR₁₃ ; alcényle en C₃-C₁₈ ; cycloalkyle en C₅-C₁₂ ; cyclohexyle

ou oxacyclohexyle qui peut être substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; et, lorsque W est un groupe (IIId) ou lorsque W est un groupe (IIb) alors que R_{12} n'est pas une liaison directe, R_{13} peut également être l'hydrogène,
 5 ou un équivalent d'un cation sodium ou potassium ;

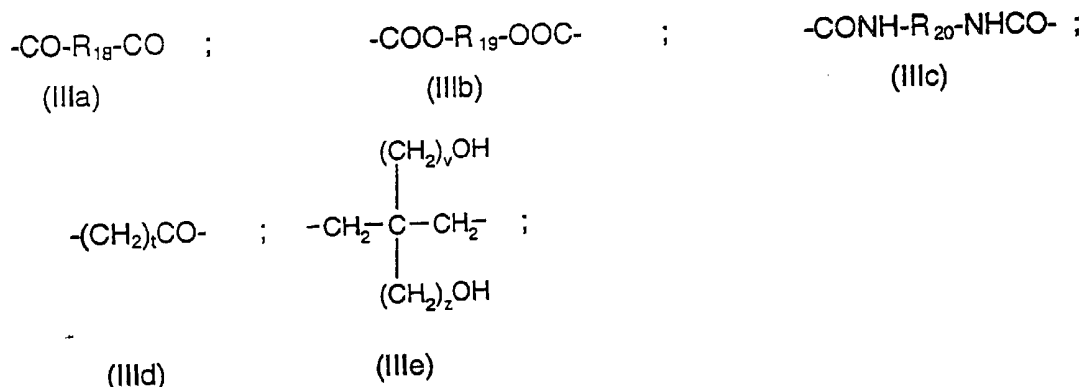
R'_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18} qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$, OH et/ou OR_{13} ; alcényle en C_3-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; oxacyclohexyle ; ou cyclohexyle qui est substitué par un ou des
 10 groupes alkyle en C_1-C_4 ;

R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18} qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$, OH et/ou OR_{13} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ou oxacyclohexyle dont chacun n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes alkyle
 15 en C_1-C_4 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{15} est une liaison directe ou un groupe alkylène en
 20 C_1-C_{20} ; alcénylène en C_2-C_{10} ; alcénylène en C_2-C_8 substitué par un ou des groupes aryle en C_6-C_{12} ou groupes aryle en C_6-C_{12} qui sont substitués par un ou des groupes alkyle en C_1-C_8 , alcoxy en C_1-C_8 , di(alkyle en C_1-C_4)amino, nitro, thiénylène, phénoxyphényle, phénylthiophényle, benzo[b]-
 25 thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle, 9H-fluorénylène, biphénylène ou 10H-phénothiazinylène ; oxaalkylène en C_2-C_4 ; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cycloalcénylène en C_5-C_7 ou phénylène ;

lorsque s est 2,

30 W est un groupe alkylène en C_2-C_{12} ; alkylène en C_4-C_{12} substitué par OH et/ou interrompu par de l'oxygène ou du soufre ; alcénylène en C_4-C_{12} ; alcénylène en C_6-C_{12} substitué par OH et/ou interrompu par O ; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cycloalkylène en C_5-C_7 -di(alkylène en C_1-C_4) ;
 35 alkylène en C_1-C_4 -di(cycloalkylène en C_5-C_7) ; phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ; ou l'un des groupes des formules (IIIa) à (IIIe)



R_{18} est une liaison directe ou un groupe alkylène en $C_1\text{-}C_{12}$; alkylène en $C_2\text{-}C_{12}$ interrompu par de l'oxygène, du soufre et/ou $\text{-NR}_{10}\text{-}$; cycloalkylène en $C_5\text{-}C_7$; cycloalcénylène en $C_5\text{-}C_7$; phénylène ; alcénylène en $C_2\text{-}C_8$;
 5 alcénylène en $C_2\text{-}C_8$ substitué par un ou des groupes aryle en $C_4\text{-}C_{12}$ ou groupes aryle en $C_4\text{-}C_{12}$ qui sont substitués par un ou des groupes alkyle en $C_1\text{-}C_8$, alcoxy en $C_1\text{-}C_8$ ou di(alkyle en $C_1\text{-}C_4$)amino ; ou alcénylène en $C_2\text{-}C_8$ substitué par un ou des groupes thiénylène, phénoxyphénylène, phénylthiophénylène,
 10 benzo[b]thiophène-2-yle, benzofuranne-2-yle, 9H-fluorénylène, biphénylylène, 10H-phénothiazinylène ou thiofurannylène ;

R_{19} est un groupe alkylène en $C_2\text{-}C_{12}$, alkylène en $C_4\text{-}C_{12}$ interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, cycloalkylène en $C_5\text{-}C_7$, cycloalkylène en $C_5\text{-}C_7$ -di(alkylène en $C_1\text{-}C_4$) ou alkylidène en $C_1\text{-}C_4$ -di(cycloalkylène en $C_5\text{-}C_7$) ;
 15

R_{20} est un groupe alkylène en $C_2\text{-}C_{12}$, cyclohexylène ou phénylène ;

R'_{20} est un groupe alkylène en $C_2\text{-}C_{12}$, cyclohexylène ou phénylène ; et, si i est 1, R'_{20} inclut en outre un
 20 groupe méthylène ;

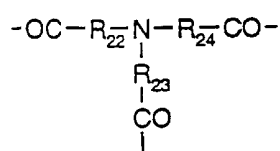
i est zéro ou 1 ;

t est zéro ou un nombre entier de 1 à 7 ;

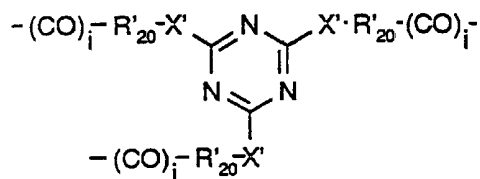
v et z sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 4 ;

25 lorsque s est 3,

W est un groupe triacycle aliphatique en $C_4\text{-}C_{18}$, triacycle cycloaliphatique en $C_6\text{-}C_{18}$ ou triacycle aromatique en $C_9\text{-}C_{18}$, 1,3,5-triazine-2,4,6-triyle ou un groupe de formule (IVa) ou (IVb)



(IVa)

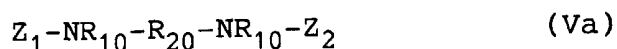


(IVb)

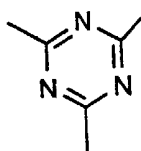
où R_{22} , R_{23} et R_{24} sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkylène en C_1 - C_7 ;

lorsque s est 4,

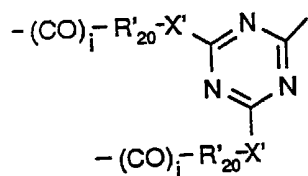
W est un groupe tétraacycle aliphatique en C_5 - C_{18} ,
5 tétraacycle cycloaliphatique en C_8 - C_{18} ou tétraacycle aromatique en C_{10} - C_{18} , ou un résidu tétravalent de la formule Va



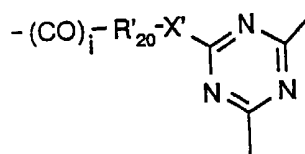
où Z_1 et Z_2 sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd



(Vb)



(Vc)



(Vd)

10 et le groupe de formule Vb à Vd est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule Va ;

lorsque s est 5,

W est un groupe pentaacycle aliphatique en C_7 - C_{18} ,
15 pentaacycle cycloaliphatique en C_{10} - C_{18} ou pentaacycle aromatique en C_{11} - C_{18} ;

lorsque s est 6,

W est un groupe hexaacycle aliphatique en C_8-C_{18} , hexaacycle cycloaliphatique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$ ou un résidu hexavalent de formule VIa

5
$$Z_1-NR_{10}-R_{20}-N(Z_2)-R_{20}-NR_{10}-Z_3 \quad (VIa)$$

où Z_1 , Z_2 et Z_3 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd qui est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de la formule VIa ;

10 lorsque s est 7,

W est un groupe heptaacycle aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$;

lorsque s est 8,

15 W est un groupe octaacycle aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique en $C_{12}-C_{18}$ ou un résidu de formule VIIa

$$Z_1-NR_{10}-R_{20}-N(Z_2)-R_{20}-N(Z_3)-R_{20}-NR_{10}-Z_4 \quad (VIIa)$$

où Z_1 , Z_2 , Z_3 et Z_4 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule Vb, Vc ou Vd, qui est attaché par une liaison allant du noyau triazinique à l'atome d'azote de

20 la formule VIIa ; et

X' est $-O-$ ou $-N(R_{10})-$.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule I,

p est zéro ou 1 ;

25 q et r sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 6 ;

s est 1, 2, 3, 4, 6 ou 8 ;

R_w , R_x , R_y et R_z sont chacun un groupe méthyle ou éthyle ;

30 R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , oxyle, OH, alcoxy en C_1-C_{18} , cycloalcoxy en C_5-C_{12} , alcényle en C_3-C_8 , alcynyle en C_3-C_8 , phénylalkyle en C_7-C_{12} , phényl-alcoxy en C_7-C_{15} , alcanoyale en C_1-C_8 , alcénoyale en C_3-C_5 , glycidyle, ou $-CH_2CH(OH)-G$ où G est l'hydrogène ou un groupe
35 méthyle ou phényle ;

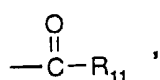
R_2 et R_6 sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ;

$R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9$ sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe méthyle ;

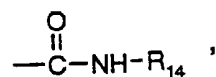
X est -O- ou, lorsque p est 1, X peut également être un groupe $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ | \\ R_{10} \end{array}$ où R_{10} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en

- 5 C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué sur le noyau phénylique par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; lorsque s est 1,

- 10 W est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alkyle en C_2-C_{18} qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} ou $N(R_{10})_2$; cycloalkyle en C_5-C_{12} ; alcényle en C_3-C_6 ; glycidyle ; phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en
15 C_1-C_4 ; ou bien W peut également être un groupe de la formule (IIb) ou (IIc) ci-dessus ou un groupe de la formule (II'a) ou (II'c) :



(II'a)



(II'c)

ou, lorsque R_1 est un groupe $-CH_2CH(OH)-G$, W peut également être l'hydrogène ;

- 20 R_{11} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{17} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; alcényle en C_2-C_{17} ; phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou des groupes NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$ ou alkyle
25 en C_1-C_4 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ;

- R_{12} est une liaison directe ou un groupe alkylène en
30 C_1-C_{12} ;

R_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_3-C_{18} ; ou cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué

ou est mono-, di- ou trisubstitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; et, lorsque W est un groupe (IIId), R_{13} peut également être l'hydrogène, le sodium ou le potassium ;

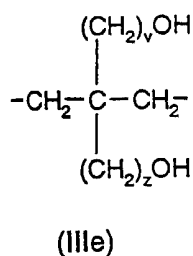
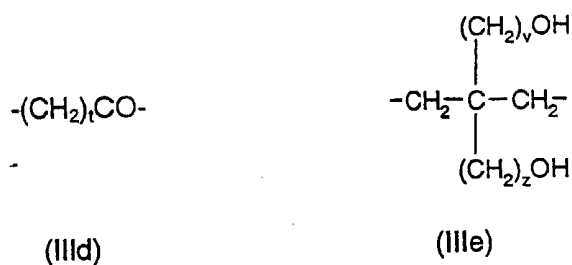
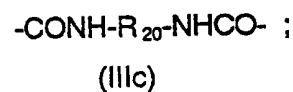
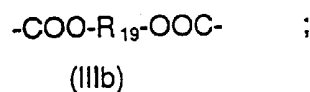
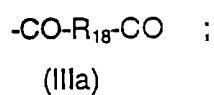
R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{15} qui n'est pas substitué ou est mono-, di- ou trisubstitué sur le noyau phénylique par un ou des radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ;

R_{15} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{20} , $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_{16}}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}=\underset{\text{R}_{17}}{\text{C}}-$, oxaalkylène en C_2-C_4 , cycloalkylène en C_5-C_7 , cycloalcénylène en C_5-C_7 ou phénylène ;

R_{16} est un groupe alcényle en C_3-C_8 ; et

R_{17} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 ; lorsque s est 2,

W est un groupe alkylène en C_2-C_{12} ; alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ; 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) ; alkylidène en C_2-C_4 -di(cycloalkylène en C_5-C_7) ; phénylène-di(alkylène en C_1-C_4) ; ou l'un des groupes des formules (IIIa) à (IIIe)



dans lesquelles

R_{18} est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{12} ; alkylène en C_2-C_{12} interrompu par O ou S ;

alcénylène en C_2-C_8 ; cycloalkylène en C_5-C_7 ; cyclo-
alcénylène en C_5-C_7 ; phénylène ; ou alcénylène en C_2-C_8
substitué par un ou des groupes phényle, naphtyle,
thiofurannyle, ou phényle ou naphtyle dont chacun est
5 substitué par un ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy
en C_1-C_4 ;

R_{19} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alkylène en
 C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, cyclo-
alkylène en C_5-C_7 , cycloalkylène en C_5-C_7 -di(alkylène en
10 C_1-C_4) ou alkylidène en C_1-C_4 -di(cycloalkylène en C_5-C_7) ;

R_{20} et R'_{20} sont chacun, indépendamment de l'autre,
un groupe alkylène en C_2-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_7 ou
phénylène ;

t est zéro ou un nombre entier de 1 à 7 ;

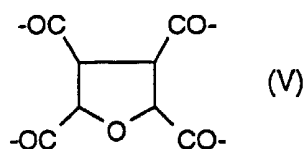
15 v et z sont chacun, indépendamment de l'autre,
un nombre entier de 1 à 4 ;

lorsque s est 3,

W est un groupe triacycle aliphatique en C_4-C_{18} , un
groupe triacycle aromatique en C_9-C_{18} ou un groupe de formule
20 (IVa) ou (IVb) ;

lorsque s est 4,

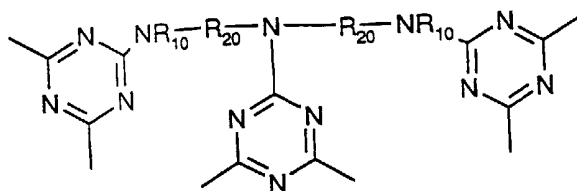
W est un groupe tétraacycle aliphatique en C_6-C_{18} , un
groupe tétraacycle aromatique en $C_{10}-C_{18}$, un groupe de
formule (V)



25 ou un groupe de formule (Va) ;

lorsque s est 6,

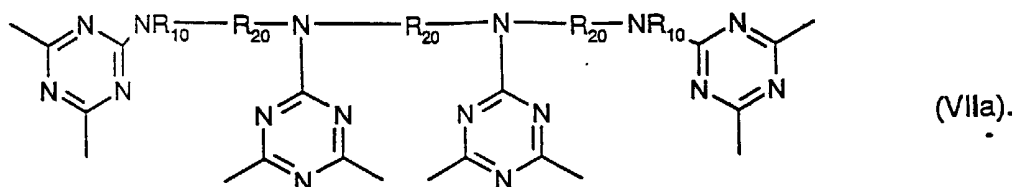
W est un groupe cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexacarboxy
ou un groupe de formule VIa



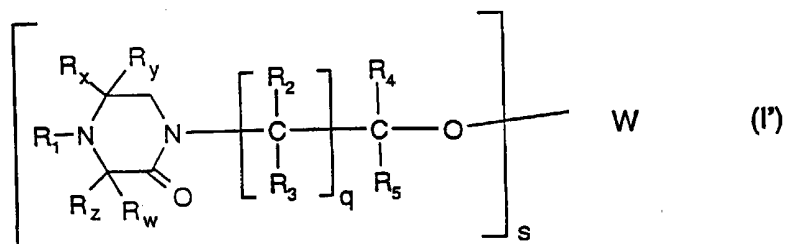
(VIa) ;

lorsque s est 8,

W est un résidu de formule VIIa



4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule I'



5 dans laquelle

q est 1 ou 2 ; et s est 1, 2, 4, 4, 6 ou 8 ;

R_w , R_x , R_y et R_z sont chacun, indépendamment des autres, un groupe méthyle ou éthyle ;

R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,
 10 alcoxy en C_3-C_{12} , cyclohexyloxy, acétyl, alcénoyle en C_3-C_5 ,
 glycidyle ou $-CH_2CH(OH)-G$ où G est l'hydrogène ou un groupe
 méthyle ;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe méthyle ;

15 lorsque s est 1,

W est un groupe alkyle en C_6-C_{18} ; cyclohexyle ;
 alkyle en C_2-C_8 qui est substitué par NH_2 , NHR_{10} ou $N(R_{10})_2$;
 glycidyle ; ou un groupe de formule (IIa)



20 ou, lorsque R_1 est un groupe $-CH_2CH(OH)-G$, W peut également être l'hydrogène ;

R_{10} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 ou cyclohexyle ;

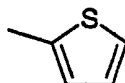
R_{11} est un groupe alkyle en C_1-C_{17} , cyclohexyle,
 25 phényle ou phényle substitué par NH_2 , NHR_{10} , $N(R_{10})_2$;

R_{12} est une liaison directe ;

lorsque s est 2,

W est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, un groupe alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par du soufre ou un groupe de formule (IIIa) :

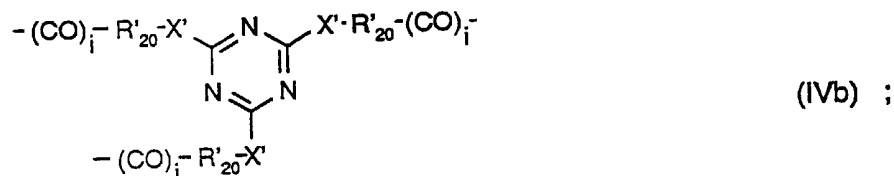
- 5 $\text{CO-R}_{18}\text{-CO}$ (IIIa) ;
 R₁₈ est un groupe alkylène en C₁-C₁₂ ; alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par O ou S ou NR₁₀ ; phénylène ; cyclohexylène ; alcénylène en C₂-C₈ ; ou alcénylène en C₂-C₈ substitué par



- 10 ou par un ou des groupes phényle ou naphtyle, ou par un ou des groupes phényle ou naphtyle dont chacun est substitué par un ou des groupes méthyle ou méthoxy ;

lorsque s est 3,

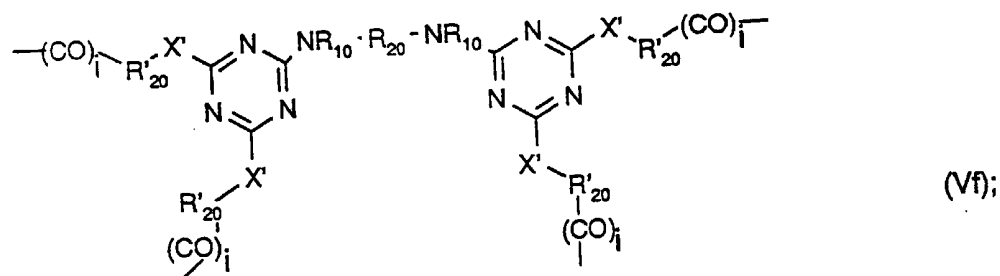
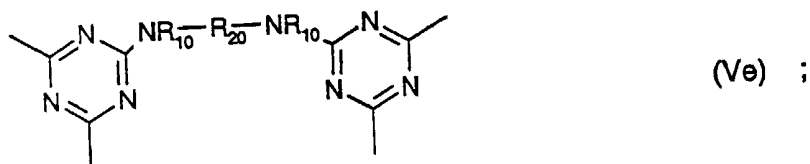
- W est un groupe 1,3,5-triazine-2,4,6-triyle ou un
 15 groupe de formule IVb



R'₂₀ est un groupe alkylène en C₂-C₈ ou phénylène ;
 i est zéro ou 1 ;

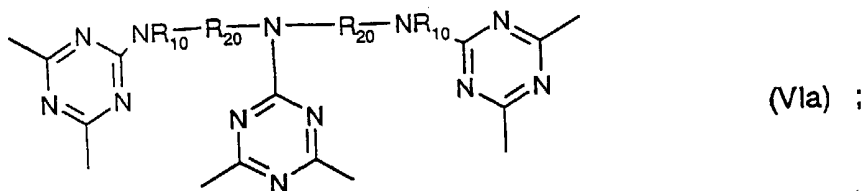
lorsque s est 4,

W est un résidu de formule Ve ou Vf



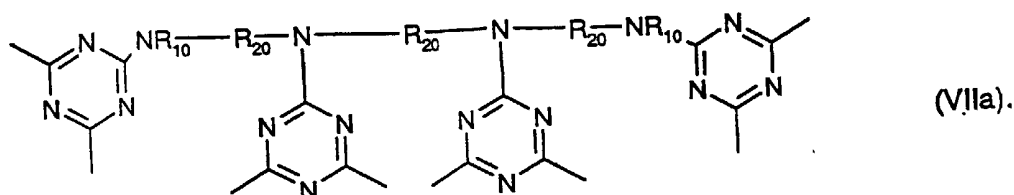
lorsque s est 6,

W est un groupe cyclohexane-hexaacycle ou un résidu de formule VIa

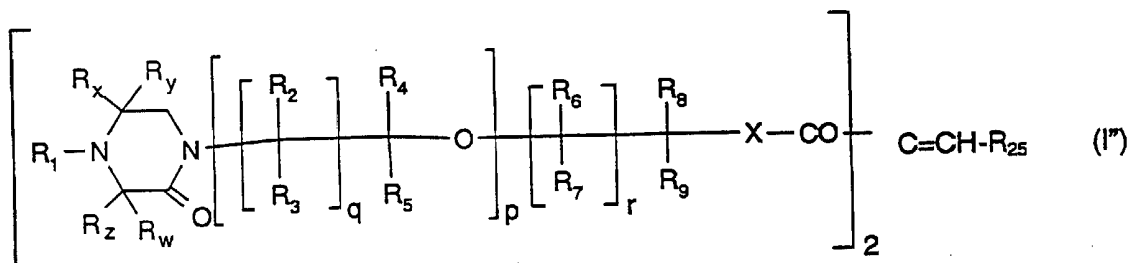


lorsque s est 8,

5 W est un résidu de formule VIIa



5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule I''

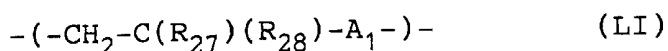


dans laquelle

10 R_w , R_x , R_y et R_z sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} ou hydroxyalkyle en C_1-C_5 ;

15 R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} ; oxyde ; OH ; CH_2CN ; alcoxy en C_1-C_{18} ; cycloalcoxy en C_5-C_{12} ; alcényle en C_3-C_8 ; alcynyle en C_3-C_8 ; phénylalkyle en C_7-C_{12} ; phénylalkyle en C_7-C_{15} qui est substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; phénylalcoxy en C_7-C_{15} ; phénylalcoxy en C_7-C_{15} qui est substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 radicaux choisis parmi
20 les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 ; ou bien R_1 est un groupe alcanoyale en C_1-C_8 , alcénoyale en C_3-C_5 ,

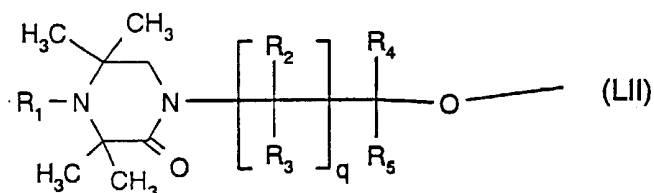
et 0 à 99 mol % de motifs récurrents de formule LI



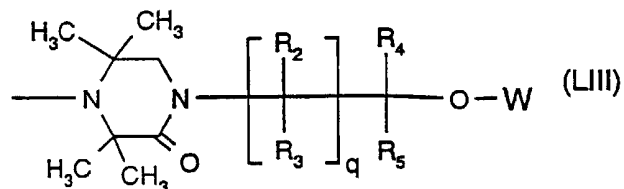
formules dans lesquelles

TMPZ est une chaîne latérale tétraméthylpipérazinone

5 de formule



ou



où R_1 est H ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_3 - C_{12} , cyclohexyloxy ou acétyle ; R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont chacun, indépendamment des autres, H ou un groupe méthyle ; W est
 10 un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , cyclohexyle ou $-\text{CO}-R_{11}$ où R_{11} est un groupe alkyle en C_1 - C_{17} , cyclohexyle ou phényle ; et q est un nombre de 1 à 6 ;

A_1 est l'oxygène ou une liaison directe ;

lorsque A_1 est l'oxygène,

15 A_2 est CH_2 ,

R_{26} et R_{27} sont chacun H, et

R_{28} est un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , alcoxy en C_1 - C_{18} , alcoxyméthyle en C_1 - C_{12} , cycloalkyle en C_5 - C_9 , cyclohexyloxy, phényle, phénylalkyle en C_7 - C_9 ou l'hydrogène ;

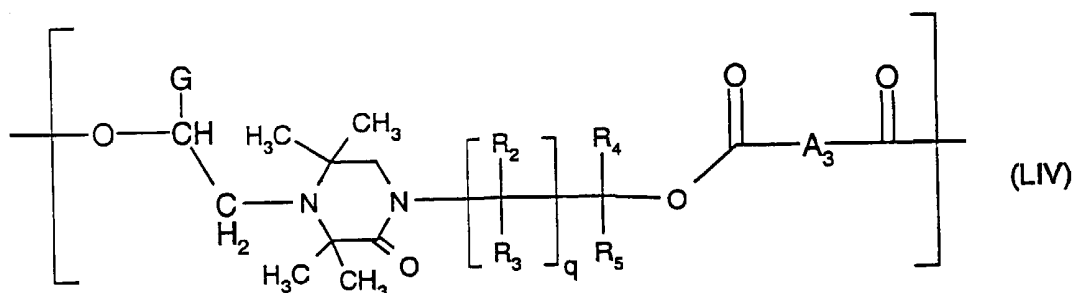
20 lorsque A_1 est une liaison directe,

A_2 est CO,

R_{26} et R_{27} sont chacun indépendamment H ou un groupe méthyle, et

R_{28} est COOH , CONH_2 ou COOR_{29} où R_{29} est un groupe
 25 alkyle en C_1 - C_{12} ou hydroxyalkyle en C_1 - C_8 .

7. Polymère caractérisé en ce qu'il comprend des motifs récurrents de formule LIV



dans laquelle

R_2 , R_3 , R_4 et R_5 sont chacun indépendamment H ou
5 un groupe méthyle ;

G est H ou un groupe méthyle ou phényle ;

q est un nombre compris entre 1 et 6 ;

A_3 est une liaison directe ou un groupe alkylène
en C_1-C_{12} ; alkylène en C_2-C_{12} interrompu par S, NR_{10} ou O,
10 où R_{10} est tel que défini dans la revendication 1 ; cyclo-
hexylène ; ou phénylène.

8. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend

A) une matière organique sensible à une dégradation
provoquée par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur, et

15 B) comme stabilisant, un composé de formule I selon
la revendication 1.

9. Composition selon la revendication 8, caracté-
risée en ce qu'elle comprend, comme matière organique, un
polymère organique thermoplastique ou un liant pour un
20 produit de revêtement ou un matériau d'enregistrement
photographique ou reprographique.

10. Composition selon la revendication 8, caracté-
risée en ce qu'elle comprend 0,1 à 10 % en poids, par
rapport à la matière à stabiliser, du stabilisant du
25 composant B.

11. Composition selon la revendication 8, caracté-
risée en ce qu'elle comprend un autre composant choisi
parmi des solvants, pigments, colorants, plastifiants,
antioxydants, stabilisants, agents de thixotropie, adjuvants
30 d'égalisation, autres stabilisants à la lumière, passivateurs
de métaux, phosphites et phosphonites.

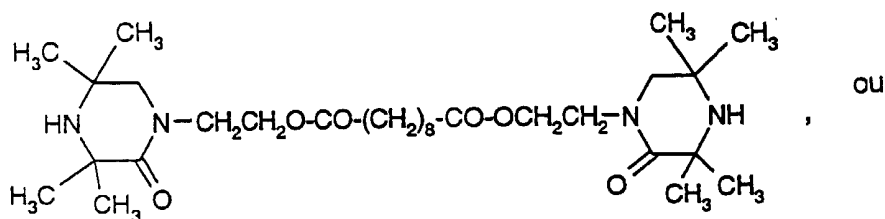
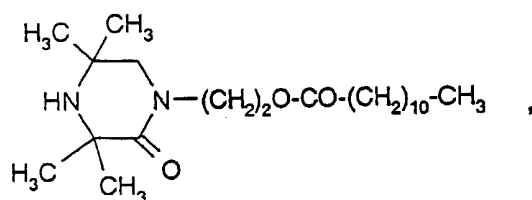
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend, comme autre composant, un additif de la classe des 2-hydroxyphényltriazines et/ou des 2-hydroxyphénylbenzotriazoles.

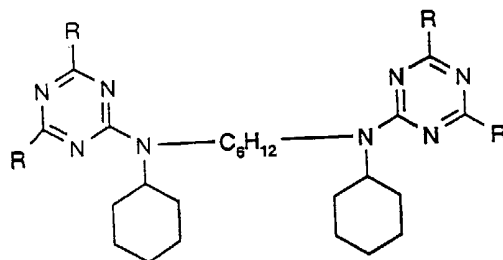
5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 8, 9, 11 et 12, caractérisée en ce qu'elle comprend, comme composant A, sur un substrat, au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent photosensible contenant un coupleur chromogène.

10 14. Procédé pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter ou appliquer à ladite matière au moins un composé de formule I selon la revendication 1.

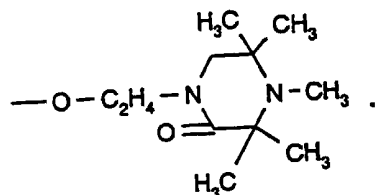
15 15. Utilisation d'un composé de formule I selon la revendication 1, pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur.

20 16. Composé caractérisé en ce qu'il est choisi parmi la 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one, la 1-(2-hydroxyéthyl)-3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one, la 1-(2-hydroxypropyl)-3,3,5,5-tétraméthylpipérazine-2-one, la 1-(2-hydroxypropyl)-3,3,4,5,5-pentaméthylpipérazine-2-one et un composé de formule





où R est



17. Procédé pour modifier un polymère organique fonctionnel, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé de formule I selon la revendication 1, ce composé
 5 portant un groupe hydroxyle ou époxy ou carboxyle ou ayant une double liaison éthylénique, ou un composé à fonction hydroxyle selon la revendication 16, avec un polymère organique contenant des groupes fonctionnels capables de réagir avec un groupe hydroxyle ou époxy ou une double
 10 liaison éthylénique.

18. Utilisation d'un polymère selon la revendication 6 ou 7 ou d'un polymère modifié selon la revendication 17 pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur.