



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1010292A5

NUMERO DE DEPOT : 09600425

Classif. Internat. : C08K C08J

Date de délivrance le : 05 Mai 1998

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 10 Mai 1996 à 14H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS DE POLYETHERPOLYOLS ET DE POLYURETHANES PROTEGEES CONTRE L'OXYDATION ET CONTRE LE GRILLAGE A COEUR.

PRIORITE(S) 12.05.95 CH CHA 139395

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

Bruxelles, le 05 Mai 1998
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

**Compositions de polyétherpolyols et de polyuréthanes protégées contre
l'oxydation et contre le grillage à coeur**

L'invention concerne des compositions de polyétherpolyols et de
5 polyuréthanes qui, grâce à la présence d'au moins un dérivé de benzofurane-2-one et
d'au moins un autre composé appartenant au groupe des antioxydants phénoliques
et/ou au groupe des antioxydants aminés de type amine secondaire, sont protégées
surtout contre l'oxydation et contre le phénomène indésirable de grillage à coeur
("scorching") qui se produit lors de la préparation de mousses de polyuréthane, ainsi
10 que l'utilisation de ces dérivés et composés comme additifs destinés à inhiber lesdits
phénomènes, et un procédé de préparation de polyuréthane à l'aide de ces dérivés et
composés.

Dans la pratique actuelle, on utilise dans le but précité principalement du
2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol ("hydroxytoluène butylé", "BHT"). Mais les
15 améliorations de la stabilité obtenues avec produit ne sont pas suffisantes.

On a déjà proposé aussi des combinaisons d'antioxydants spécifiques
comme, par exemple, des mélanges de phénols à encombrement stérique (voir par
exemple les documents de brevet US-A-3 280 049, US-A-4 007 230, US-A-
3 494 880) ou des mélanges de phénols à encombrement stérique avec des
20 diphénylamines spécifiques (voir par exemple les documents de brevet US-A-
4 070 304, US-A-4 265 783, US-A-4 275 173 et US-A-4 021 385). Mais les
stabilisants ou les mélanges de stabilisants qui y sont décrits ne répondent pas aux
exigences élevées de la pratique.

Des dérivés de benzofuranone sont déjà connus comme stabilisants pour
25 différentes matières organiques (par exemple, documents de brevet US-A-4 611 016;
EP-A-0 415 887). On a aussi déjà recommandé leur combinaison avec des
antioxydants phénoliques et/ou aminés (document de brevet EP-A-0 543 778). Mais
il s'est avéré que la mousse pouvait toujours encore prendre une teinte rose dans ces
conditions.

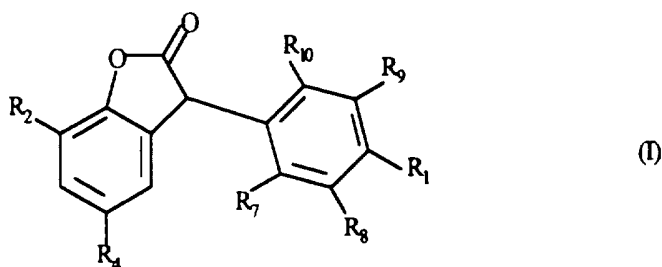
30 On a maintenant trouvé de façon surprenante que, en ajoutant à des
polyétherpolyols une combinaison de
- au moins un dérivé de benzofurane-2-one appartenant à un groupe déterminé de
ces composés avec
- au moins un autre antioxydant appartenant au groupe des antioxydants phénoliques
35 et/ou des antioxydants aminés de type amine secondaire,
on peut préparer des compositions protégées très efficacement contre l'oxydation, à

partir desquelles on peut obtenir des mousses de polyuréthane sans que se produisent les phénomènes gênants de grillage à coeur ou de coloration rose.

L'invention concerne donc des compositions contenant

A) un polyétherpolyol ou des mélanges de tels polyols,

B) au moins un dérivé de benzofuranone de formule I



dans laquelle, soit

deux des restes R_1 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} sont indépendamment les uns des autres des groupes alkyle en C_1 - C_4 et les autres représentent des atomes d'hydrogène,

soit

R_7 à R_{10} représentent des atomes d'hydrogène ou au plus deux de ces restes sont indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle et R_1 représente le groupe $-O-CHR_3-CHR_5-O-CO-R_6$,

R_2 et R_4 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_6 ,

R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

R_5 est un atome d'hydrogène ou un groupe phényle ou alkyle en C_1 - C_6 , et

R_6 est un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

C) au moins un composé appartenant au groupe des antioxydants phénoliques et/ou

D) au moins un composé appartenant au groupe des antioxydants aminés de type amine secondaire.

Dans le constituant B) :

R_1 est de préférence un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_4 , en particulier méthyle, ou le groupe $-O-CHR_3-CHR_5-O-CO-R_6$;

R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} représentent de préférence, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} représentent de façon particulièrement préférée, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

et, en particulier,

deux des R_1 et R_7 à R_{10} sont des groupes méthyle et sont surtout en position ortho l'un par rapport à l'autre, et,

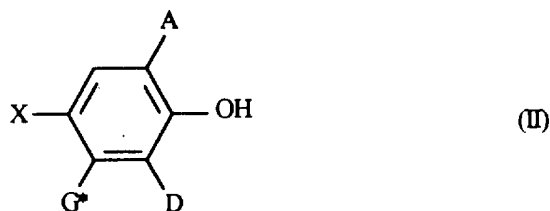
de façon particulièrement préférée,

soit R_1 est un groupe $-O-CH_2CH_2-O-CO-CH_3$,

soit deux des R_1 et R_7 à R_{10} sont des groupes méthyle et les autres des atomes d'hydrogène et, en outre,

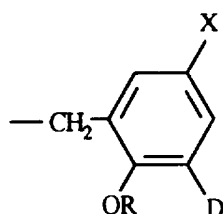
R_2 et R_4 sont de préférence des groupes tert-butyle.

Le constituant phénolique C) correspond de préférence à au moins un composé de formule II



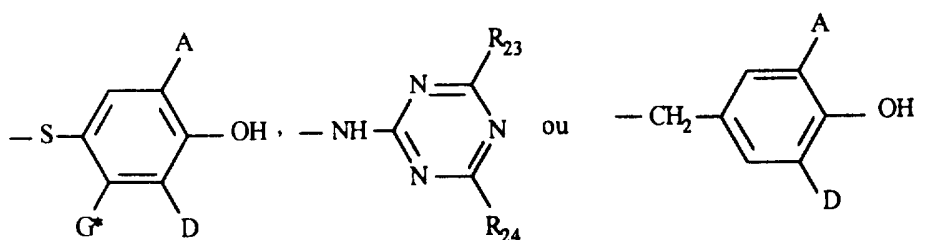
dans laquelle

A représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{24} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényl(alkyle en C_1-C_4) ou phényle, ou un groupe $-CH_2-S-R_{12}$ ou



D représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{24} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényl(alkyle en C_1-C_4) ou phényle, ou un groupe $-CH_2-S-R_{12}$,

X est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou l'un des groupes $-C_aH_{2a}-S_q-R_{13}$, $-C_bH_{2b}-CO-OR_{14}$, $-C_bH_{2b}-CO-N(R_{16})(R_{17})$, $-CH_2N(R_{21})(R_{22})$,

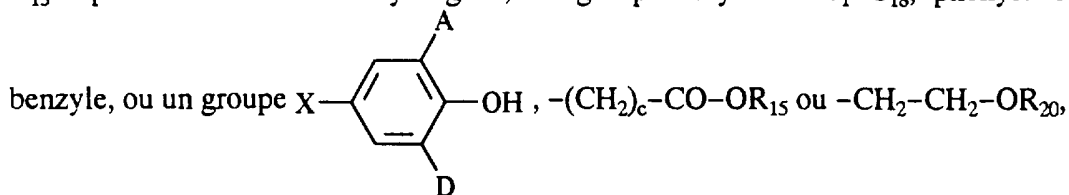


R est un atome d'hydrogène ou un groupe de formule $-CO-CH=CH_2$,

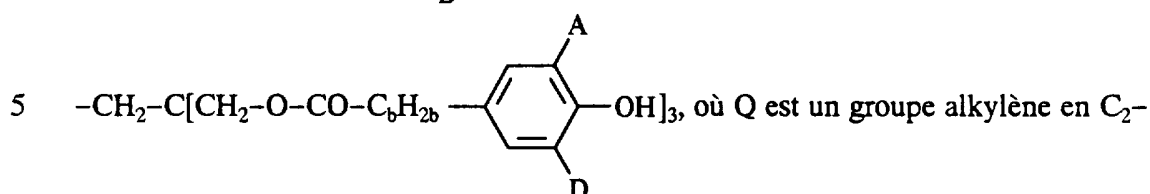
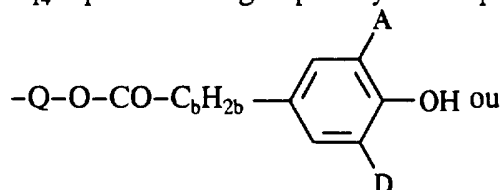
G^* représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

R_{12} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou phényle ou un groupe $-(CH_2)_c-CO-OR_{15}$ ou $-CH_2CH_2OR_{20}$.

R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou



R₁₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₃₀ ou l'un des groupes -CHR₁₈-CH₂-S-R₁₉,

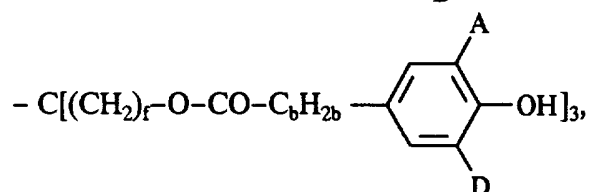
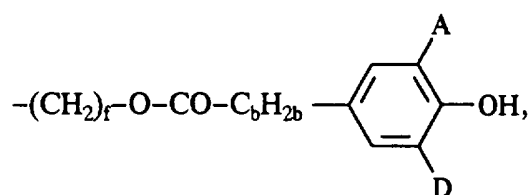
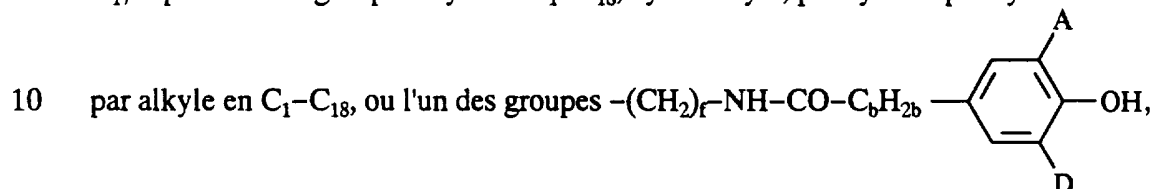


C₈, thiaalkylène en C₄-C₆ ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_d-,

R₁₅ représente un groupe alkyle en C₁-C₂₄,

R₁₆ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou cyclohexyle,

R₁₇ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cyclohexyle, phényle ou phényle substitué



ou bien R₁₆ et R₁₇ forment ensemble un groupe alkylène en C₄-C₈ pouvant être interrompu par -O- ou -NH-,

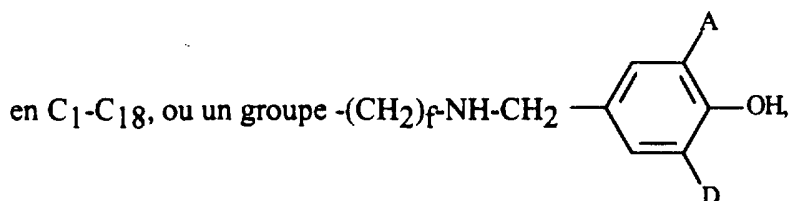
15 R₁₈ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ou phényle,

R₁₉ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈,

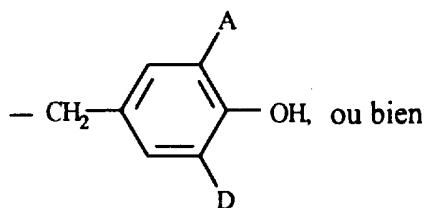
R₂₀ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₂₄, phényle,

alcanoyle en C₂-C₁₈ ou benzoyle,

R₂₁ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cyclohexyle, phényle ou phényle substitué par alkyle



R₂₂ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cyclohexyle ou



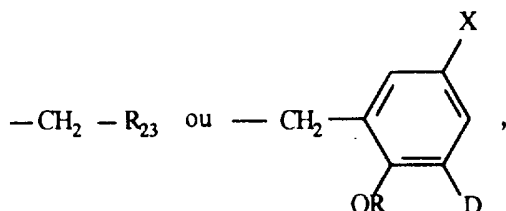
R₂₁ et R₂₂ représentent ensemble un groupe alkylène en C₄-C₈ pouvant être interrompu par -O- ou -NH-,

R₂₃ et R₂₄ représentent un groupe -S-alkyle en C₁-C₁₈,

a est 0, 1, 2 ou 3, b est 0, 1, 2 ou 3, c est 1 ou 2, d est compris entre 1 et 5, f est compris entre 2 et 8 et q est 1, 2, 3 ou 4.

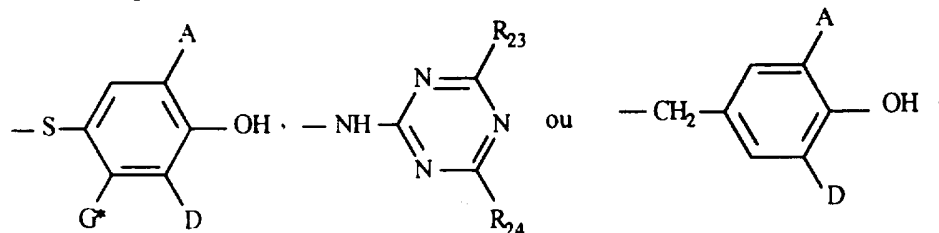
Le constituant C) correspond de façon particulièrement préférée à des composés de formule II dans lesquels

A représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle, phényle,



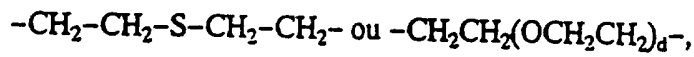
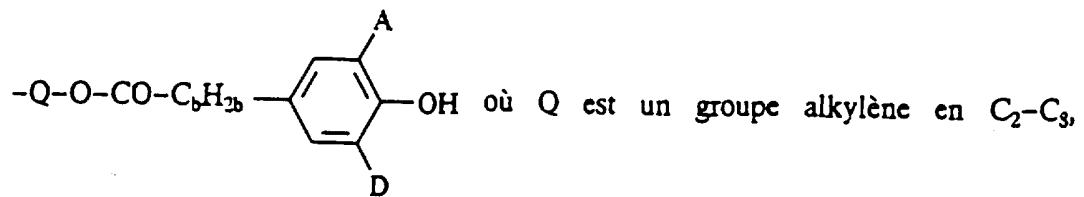
D représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle, phényle ou -CH₂-R₂₄,

X est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ ou l'un des groupes -C_aH_{2a}-S_q-R₁₃, -C_bH_{2b}-CO-OR₁₄, -CH₂N(R₂₁)(R₂₂),



R₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂, phényle ou -(CH₂)_c-CO-OR₁₅,

R₁₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou un groupe



R₁₅ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈,

5 R₂₁ et R₂₂ sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂, ou

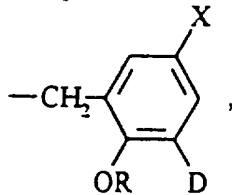
R₂₁ et R₂₂ représentent ensemble un groupe alkylène en C₄-C₈ pouvant être interrompu par -O- ou -NH-,

a est 1 ou 2, b est 1 ou 2, c est 1 ou 2, d est 1, 2 ou 3, et

R₂₃ et R₂₄ représentent un groupe -S-alkyle en C₁-C₁₈.

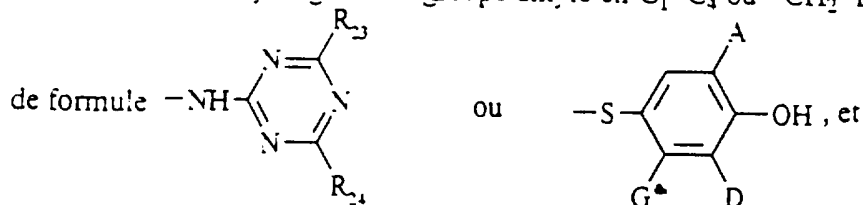
10 On préfère tout particulièrement comme constituant C) des composés de formule II dans lesquels

A représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₆, -CH₂-R₂₃ ou



D représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, et

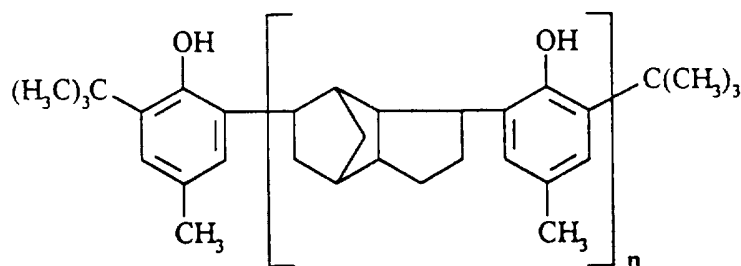
15 X est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou -CH₂-R₂₃, ou un groupe



R₂₃ et R₂₄ représentent un groupe -S-alkyle en C₁-C₁₈.

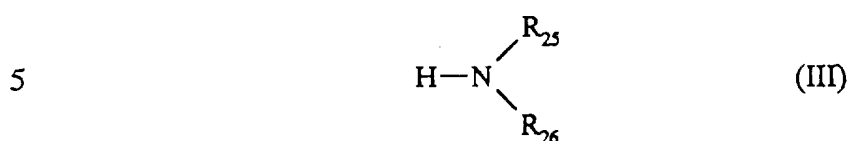
20 Le constituant C) peut aussi être un dérivé de tocophérol ou de vitamine E comme, par exemple, l' α -tocophérol, le β -tocophérol, le γ -tocophérol, le δ -tocophérol et leurs mélanges. On préfère la vitamine E elle-même (α -tocophérol).

Le constituant C) peut aussi représenter un antioxydant oligomère du type ci-dessous:



(masse moléculaire moyenne: 600-700).

Le constituant aminé D) correspond de préférence à la formule III

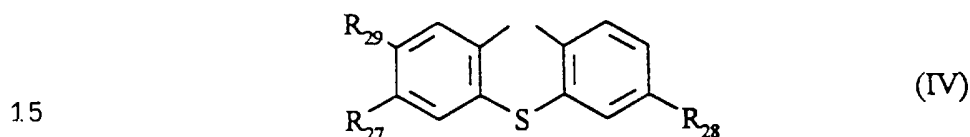


dans laquelle

R₂₅ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈, phényl(alkyle en C₁-C₄), cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényle ou naphthyle, ou un groupe phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂, benzyle ou α,α-diméthylbenzyle,

10 R₂₆ représente un groupe phényle ou naphthyle, ou un groupe phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂, benzyle ou α,α-diméthylbenzyle, ou bien

R₂₅ et R₂₆ forment ensemble un reste de formule IV



dans laquelle

R₂₇ et R₂₈ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou

R₂₈ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈ et

R₂₇ forme avec R₂₉ un groupe de formule $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{CH}$.

20 R₂₉ peut être H (selon la revendication 4) ou forme avec R₂₇ le cycle ci-dessus.

Le constituant D) correspond de façon particulièrement préférée à au moins un composé de formule III, dans laquelle

25 R₂₅ et R₂₆ représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe phényle ou phényle substitué par alkyle en C₁-C₁₂, ou forment ensemble un reste de formule IV.

De façon tout particulièrement préférée, R₂₅ et R₂₆ forment alors dans la formule III un reste de formule IV, dans laquelle R₂₇ et R₂₈ sont des groupes alkyle en C₆-C₁₂ et R₂₉ est un atome d'hydrogène, ou le constituant D) représente un mélange

technique obtenu par réaction de diphénylamine avec du diisobutylène contenant

- a) de la diphénylamine;
 - b) de la 4-tert-butyl-diphénylamine;
 - c) des composés du groupe constitué par
 - 5 i) la 4-tert-octyl-diphénylamine,
 - ii) la 4,4'-di-tert-butyl-diphénylamine,
 - iii) la 2,4,4'-tri-tert-butyl-diphénylamine,
 - d) des composés du groupe constitué par
 - 10 i) la 4-tert-butyl-4'-tert-octyl-diphénylamine,
 - ii) la o,o', m,m' ou p,p'-di-tert-octyl-diphénylamine,
 - iii) la 2,4-di-tert-butyl-4'-tert-octyl-diphénylamine,
 - e) des composés du groupe constitué par
 - i) la 4,4'-di-tert-octyl-diphénylamine,
 - ii) la 2,4-di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphénylamine,
- 15 à raison de 5 % au plus de constituant a), 8 à 15 % de b), 24 à 32 % de c), 23 à 34 % de d) et 21 à 34 % de e).

Les substituants alkyle dans les composés de formule I, II et III peuvent contenir jusqu'à 30 atomes de carbone. Des exemples en sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, eicosyle ou docosyle, et les isomères ramifiés correspondants, en particulier tert-butyle, i-octyle et i-dodécyle. Les reste alcoxy, alcanedioxy, alcanoyle et alcoxycarbonyle dérivent de façon évidente de ces groupes, tout comme les restes alkylène contenus dans les définitions des substituants indiqués dans les formules I à III. Les restes alkyle énumérés et les groupes qui en dérivent peuvent être interrompus par de l'oxygène ou du soufre pour former en particulier des unités de structure telles que $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$.

Les restes alcényle dérivent des restes alkyle par remplacement d'une ou plusieurs liaisons simples C-C par des doubles liaisons C=C. On préfère les groupes allyle et isoallyle. Le reste alcényloxy dérive du reste alcényle par l'adjonction de $-\text{O}-$.

Lorsque des restes quelconques signifient un groupe cycloalkyle en C_5- C_{12} , ils comprennent par exemple les groupes cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclodécyle et cyclododécyle. On préfère les groupes cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle, et en particulier le groupe cyclohexyle. Les restes cycloalcoxy et cycloalcoxycarbonyle en dérivent par l'adjonction de

groupes -CO- ou -O-CO-.

Un reste phényl(alkyle en C₁-C₄) ou phénylalkyle en C₇-C₉ représente par exemple un groupe benzyle, phénéthyle, 3-phénylpropyle, α-méthylbenzyle et α,α-diméthylbenzyle. On préfère le groupe benzyle.

5 Les polyéthers considérés comme constituant A), qui contiennent au moins deux, en général de deux à huit, de préférence deux ou trois groupes hydroxyle, sont des polyéthers de type connu en soi et sont préparés par exemple par polymérisation d'époxydes comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, le tétrahydrofurane, l'oxyde de styrène ou l'épichlorhydrine avec eux-
10 mêmes, par exemple en présence de BF₃, ou par addition de ces époxydes, éventuellement en mélange ou l'un après l'autre, sur des constituants de départ contenant des atomes d'hydrogène réactifs comme l'eau, des alcools, l'ammoniac ou des amines, par exemple l'éthylèneglycol, le propylèneglycol-(1,3) ou (1,2), le triméthylolpropane, le 4,4'-dihydroxydiphénylpropane, l'aniline, l'éthanolamine ou
15 l'éthylènediamine. Des polyéthers de sucrose sont aussi pris en considération selon l'invention. On préfère souvent des polyéthers qui contiennent principalement (jusqu'à 90 % en masse, par rapport à tous les groupes OH présents dans le polyéther) des groupes OH "primaires", c'est-à-dire liés à des groupes CH₂. Des polyéthers modifiés par des polymères vinyliques, tels qu'ils se forment par exemple par polymérisation
20 de styrène et d'acrylonitrile en présence de polyéthers, conviennent aussi, ainsi que des polybutadiènes contenant des groupes OH.

Ces composés ont en général des masses moléculaires de 40 composés polyhydroxylés, en particulier de composés contenant de 2 à 8 groupes OH, spécialement ceux de masse moléculaire comprise entre 800 et 10 000, de préférence
25 entre 1000 et 6000, par exemple de polyéthers ayant au moins 2, en général 2 à 8, mais de préférence 2 à 4, groupes hydroxyle, comme ceux qui sont connus pour la préparation de polyuréthanes homogènes et de polyuréthanes cellulaires.

On peut bien sûr utiliser des mélanges des composés précités contenant au moins deux atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates, ayant en
30 particulier une masse moléculaire de 400 à 10 000.

Les compositions selon l'invention servent en premier lieu à la préparation de polyuréthanes, en particulier à la préparation de mousses souples de polyuréthane. Les compositions selon l'invention et les produits préparés à partir de ces compositions sont efficacement protégés contre la dégradation. En particulier, le
35 grillage à coeur (*scorching*) est évité lors de la préparation de la mousse. Dans cet esprit, l'invention concerne aussi l'application de la combinaison du constituant B)

avec le constituant C) et/ou D) pour la stabilisation de polyétherpolyols et/ou de mousses souples de polyuréthane préparées à partir des ces produits, et un procédé de préparation de polyuréthanes, caractérisé en ce que l'on fait réagir avec des polyisocyanates un polyétherpolyol stabilisé par addition du constituant B) en
5 combinaison avec le constituant C) et/ou D), ainsi que le polyuréthane ou la mousse souple de polyuréthane que l'on peut obtenir par ce procédé, et le polyuréthane contenant les constituants B), C) et/ou D) définis précédemment.

Comme polyisocyanates à utiliser dans ce procédé, on prend en considération des polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques,
10 aromatiques et hétérocycliques, par exemple le diisocyanate d'éthylène, le diisocyanate de 1,4-tétraméthylène, le diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, le 1,12-diisocyanatododécane, le 1,3-diisocyanatocyclobutane, le 1,3- et le 1,4-diisocyanatocyclohexane et des mélanges quelconques de ces isomères, le 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhylcyclohexane, le diisocyanate de
15 2,4- et 2,6-hexahydrotolylène et des mélanges quelconques de ces isomères, le diisocyanate d'hexahydro-1,3- et/ou -1,4-phénylène, le perhydro-2,4'- et/ou -4,4'-diisocyanatodiphénylméthane, le diisocyanate de 1,3- et 1,4-phénylène, le diisocyanate de 2,4- et 2,6-tolylène et des mélanges quelconques de ces isomères, le 2,4'- et/ou 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane, le diisocyanate de 1,5-naphtylène, le
20 4,4',4''-triisocyanatotriphénylméthane, des polyisocyanates de polyphénylpolyméthylène tels qu'ils peuvent être obtenus par condensation d'aniline et de formaldéhyde suivie d'une phosgénation, des isocyanates de m- et p-isocyanatophénylsulfonyle, des arylpolyisocyanates perchlorés, des polyisocyanates contenant des groupes carbodiimide, des polyisocyanates contenant des groupes
25 allophanate, des polyisocyanates contenant des groupes isocyanurate, des polyisocyanates contenant des groupes uréthane, des polyisocyanates contenant des groupes urée acylés, des polyisocyanates contenant des groupes biuret, des polyisocyanates contenant des groupes ester, des produits de réaction des isocyanates précités avec des acétals, et des polyisocyanates contenant des restes d'acides gras
30 polymères.

On peut aussi utiliser les résidus de distillation contenant des groupes isocyanate formés lors de la préparation industrielle d'isocyanates, éventuellement dissous dans un ou plusieurs des polyisocyanates précités. Il est possible en outre d'utiliser des mélanges quelconques des polyisocyanates précités.

35 On préfère particulièrement, en règle générale, les polyisocyanates faciles à obtenir industriellement, par exemple le diisocyanate de 2,4- et 2,6-tolylène et des

mélanges quelconques de ces isomères ("TDI"), des polyisocyanates de polyphényl-polyméthylène tels qu'ils sont obtenus par condensation d'aniline et de formaldéhyde suivie d'une phosgénation ("MDI brut") et des polyisocyanates contenant des groupes carbodiimide, des groupes uréthane, des groupes allophanate, des groupes isocyanurate, des groupes urée ou des groupes biuret ("polyisocyanates modifiés").

On peut préparer les composés de formule (I) par des procédés connus. Leur préparation est décrite de façon détaillée dans les documents de brevet DE-A-44 32 732 (GB-A-2 281 910) et EP-A-591 102.

Les antioxydants phénoliques et aminés sont disponibles dans le commerce (on trouvera des désignations commerciales dans les exemples de mise en oeuvre donnés plus loin) ou peuvent être préparés par des procédés connus.

Dans les compositions de polyols selon l'invention, la quantité totale de constituants B), C) et D) est avantageusement de 0,01 à 10, par exemple de 0,05 à 5, de préférence de 0,05 à 3, et en particulier de 0,1 à 2 % en masse. Les rapports en masse B:C, B:D et B:C:D peuvent varier dans de larges limites. Les rapports B:C et B:D sont avantageusement compris entre 10:1 et 1:10, de préférence entre 5:1 et 1:5. Le rapport B:C:D est avantageusement compris à l'intérieur des limites 10:1:1, 1:1:10 et 1:10:1, par exemple de 5:1:1 (1:5:1, 1:1:5) ou de 2:1:1 (1:2:1, 1:1:2). Il peut aussi être judicieux d'utiliser les trois constituants en des quantités à peu près équimolaires.

On peut aussi avantageusement utiliser des phosphites, en plus des constituants B), C) et D). On en trouvera des exemples dans la liste ci-dessous. Parmi eux, on préfère ceux qui contiennent des groupes phénol encombrés:

le phosphite de triphényle, les phosphites de diphényle et d'alkyle, les phosphites de phényle et de dialkyle, le phosphite de tris(nonylphényle), le phosphite de trilauryle, le phosphite de trioctadécyle, le diphosphite de distéaryl-pentaérythritol, le phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle), le diphosphite de diisodécylpentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis-isodécyloxy-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4,6-tri-tert-butylphényl)-pentaérythritol, le triphosphite de tristéarylsorbitol, le diphosphonite de tétrakis(2,4-di-tert-butylphényl)-4,4'-biphénylène, la 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, la 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényle) et de méthyle, le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle.

On utilise de préférence les compositions de polyols selon l'invention pour préparer des polyuréthanes, en particulier des mousses de polyuréthane, de façon appropriée en présence d'agents moussants.

Pour la préparation de polyuréthanes, on peut donc utiliser en outre
5 comme agents moussants de l'eau et/ou des substances organiques volatiles. Comme agents moussants organiques, on peut prendre en considération par exemple l'acétone, l'acétate d'éthyle, des alcanes halogénés comme le chlorure de méthylène, le chloroforme, le chlorure d'éthylidène, le chlorure de vinylidène, le monofluoro-
10 trichlorométhane, le chlorodifluorométhane, le dichlorodifluorométhane, ou encore le butane, l'hexane, l'heptane, ou le diéthyléther. On peut aussi obtenir un effet moussant en ajoutant des composés qui se décomposent à des températures supérieures à la température ambiante avec un dégagement gazeux, par exemple d'azote, par exemple des composés azoïques comme l'azoisobutyronitrile.

Le procédé de préparation de polyuréthanes selon l'invention s'effectue de
15 façon appropriée en présence de catalyseurs convenables. On utilise comme tels des catalyseurs connus comme, par exemple, des amines tertiaires comme la triéthylamine, la tributylamine, la N-méthylmorpholine, la N-éthylmorpholine, la N-coco-morpholine, la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine, le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, la N-méthyl-N'-diméthylaminoéthylpipérazine, la N,N-
20 diméthylbenzylamine, l'adipate de bis(N,N-diéthylaminoéthyle), la N,N-diéthylbenzylamine, la pentaméthyl-diéthylènetriamine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butanediamine, la N,N-diméthyl-β-phényléthylamine, le 1,2-diméthylimidazole et le 2-méthylimidazole, ou encore des bases de Mannich connues formées à partir d'amines secondaires comme la
25 diméthylamine et d'aldéhydes, de préférence le formaldéhyde, ou de cétones comme l'acétone, la méthyléthylcétone ou la cyclohexanone et de phénols comme le phénol, le nonylphénol ou le bisphénol.

Des amines tertiaires contenant des atomes d'hydrogène actifs vis-à-vis des groupes isocyanate comme catalyseurs sont par exemple la triéthanolamine, la
30 triisopropanolamine, la N-méthyl-diéthanolamine, la N-éthyl-diéthanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, et leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène comme l'oxyde de propylène et/ou l'oxyde d'éthylène.

Comme autres catalyseurs, on peut envisager en outre des sila-amines ayant des liaisons carbone-silicium comme, par exemple, la 2,2,4-triméthyl-2-
35 silamorpholine et le 1,3-diéthylaminométhyl-tétraméthylsiloxane, ou encore des bases azotées comme les hydroxydes de tétraalkylammonium, ou bien des

hydroxydes de métaux alcalins comme l'hydroxyde de sodium, des phénolates de métaux alcalins comme le phénolate de sodium ou des alcoolates de métaux alcalins comme le méthylate de sodium, ou des hexahydrotriazines, ou encore des composés métalliques organiques, en particulier des composés organiques de l'étain, par exemple des sels d'étain (II) d'acides carboxyliques comme l'acétate d'étain (II), l'octanoate d'étain (II), l'éthylhexanoate d'étain (II) et le laurate d'étain (II), et des composés d'étain (IV), par exemple l'oxyde de dibutylétain, le dichlorure de dibutylétain, le diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le maléate de dibutylétain ou le diacétate de dioctylétain. On peut bien sûr utiliser tous les catalyseurs précités sous forme de mélanges.

D'autres additifs connus tels que, par exemple, des additifs tensioactifs comme des émulsionnants et des stabilisants de mousses, peuvent éventuellement être présents.

Comme émulsionnants, on peut utiliser par exemple les sels de sodium de ricinolsulfonates ou des sels d'acides gras avec des amines comme le sel de diéthylamine et d'acide oléique et le sel de la diéthanolamine et de l'acide stéarique. On peut aussi utiliser comme additifs tensioactifs des sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'acides sulfoniques comme ceux de l'acide dodécylbenzènesulfonique ou de l'acide dinaphtylméthanedisulfonique, ou d'acides gras comme l'acide ricinoléique, ou d'acides gras polymères.

Comme stabilisants de mousse, on prend surtout en considération des polyéthersiloxanes, en particulier ceux qui sont solubles dans l'eau. Ces composés ont en général une structure dans laquelle un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est lié à un reste polydiméthylsiloxane.

Comme autres additifs, il peut aussi y avoir dans les compositions des retardateurs de réaction, par exemple des produits à réaction acide comme l'acide chlorhydrique ou des halogénures d'acides organiques, ou encore des agents de réglage de la porosité de type connu en soi comme des paraffines ou des alcools gras, ou des diméthylpolysiloxanes, ainsi que des pigments ou des colorants et des agents ignifuges de type connu en soi, par exemple le phosphate de tri(chloroéthyle), le phosphate de tricrésyle ou le phosphate et polyphosphate d'ammonium, ou bien des stabilisants contre les effets du vieillissement et des intempéries, des plastifiants et des substances à effet fongistatique et bactériostatique, ainsi que des charges comme le sulfate de baryum, le kieselguhr, le noir de carbone ou le blanc de Meudon.

D'autres exemples d'additifs tensioactifs et de stabilisants de mousse éventuellement présents, ainsi que des exemples d'agents de réglage de la porosité, de

retardateurs de réaction, de stabilisants, de substances ignifuges, de plastifiants, de colorants et de charges et de substances à activité fongistatique et bactériostatique, et des détails sur le mode d'utilisation et d'activité de ces additifs sont bien connus de l'homme de l'art.

5 Le procédé selon l'invention permet de préparer des polyuréthanes sous une forme quelconque, par exemple des objets de forme quelconque comme des fibres. Mais on peut de préférence préparer des mousses, le choix approprié des constituants permettant d'obtenir des mousses élastiques ou rigides, ainsi que tous les produits situés entre ces extrêmes.

10 On prépare les mousses de polyuréthane de préférence à partir de constituants de départ liquides soit en mélangeant les produits de départ à faire réagir dans un procédé en une étape, soit en préparant d'abord un produit d'addition intermédiaire contenant des groupes NCO à partir d'un polyol et d'un excès de polyisocyanate, que l'on soumet ensuite à une expansion, par exemple par réaction
15 avec de l'eau.

 Selon l'invention, on fait réagir les constituants de la réaction selon le procédé en une étape connu, selon le procédé du prépolymère ou selon le procédé du semi-prépolymère, en se servant souvent de dispositifs mécaniques bien connus de l'homme de l'art.

20 Pour la préparation de mousses, on effectue souvent l'expansion dans des moules. On introduit à cet effet le mélange réactionnel dans un moule. Comme matière du moule, on peut utiliser du métal, par exemple de l'aluminium, ou une matière plastique, par exemple une résine époxy. Le mélange réactionnel expansible mousse dans le moule et forme l'objet moulé. On peut effectuer l'expansion dans le
25 moule de façon que l'élément moulé présente à la surface une structure cellulaire, mais on peut aussi l'effectuer de façon que l'élément moulé présente une peau compacte et une partie interne cellulaire. A ce propos, on peut procéder de manière à introduire dans le moule une quantité de mélange réactionnel expansible telle que la mousse formée remplisse juste le moule. Mais on peut aussi travailler en introduisant
30 dans le moule plus de mélange réactionnel expansible que nécessaire pour le remplissage de l'intérieur du moule avec la mousse. Dans le dernier cas, on travaille donc "en surcharge".

 Lors de l'expansion dans le moule, on utilise souvent des agents de démoulage "externes" connus comme des huiles de silicone. Mais on peut aussi
35 utiliser des agents de démoulage dits "internes", éventuellement en mélange avec des agents de démoulage externes.

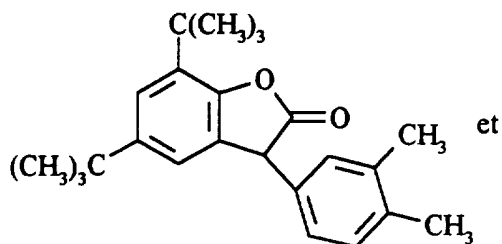
Selon l'invention, on peut aussi préparer des mousses durcissant à froid. Mais on peut bien sûr préparer aussi des mousses par formation de mousse en bloc ou par le procédé connu avec une bande transporteuse double.

Le procédé selon l'invention permet de préparer des mousses de polyuréthane flexibles, semi-flexibles ou dures. Elles ont les applications connues pour des produits de ce type, par exemple comme matelas et comme matériaux de capitonnage pour l'industrie du meuble et de l'automobile, ou encore pour la fabrication de garnitures comme celles utilisées dans l'industrie automobile, et enfin comme produits calorifuges et comme produits isolants du froid et de la chaleur, par exemple dans le secteur de la construction ou dans l'industrie des réfrigérateurs, ou dans l'industrie textile, par exemple comme épaulettes.

Les exemples suivants expliquent l'invention de façon plus détaillée, sans la limiter. Sauf indication contraire, et comme dans le reste de la description, les données en parties et en pourcentages se rapportent à la masse.

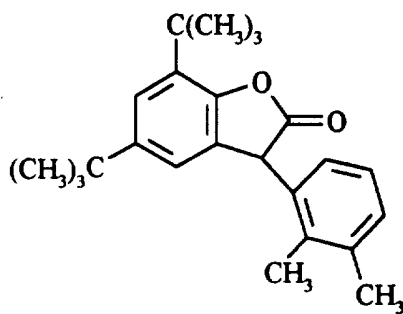
Les constituants contenus dans les mélanges de stabilisants utilisés sont résumés ci-dessous avec leurs abréviations:

BF-1: mélange d'environ 5 parties de



et

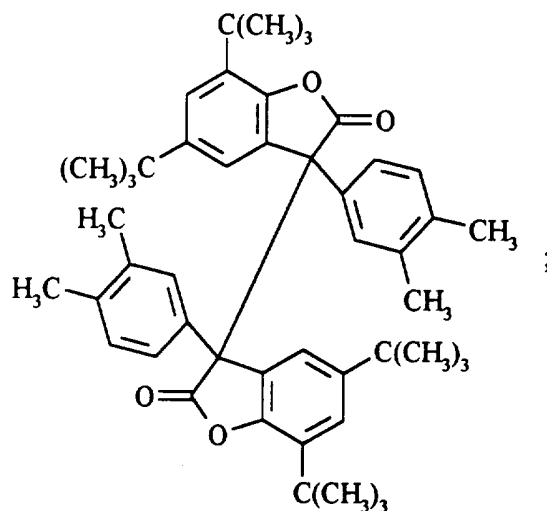
d'environ 1 partie de



, préparés selon le document

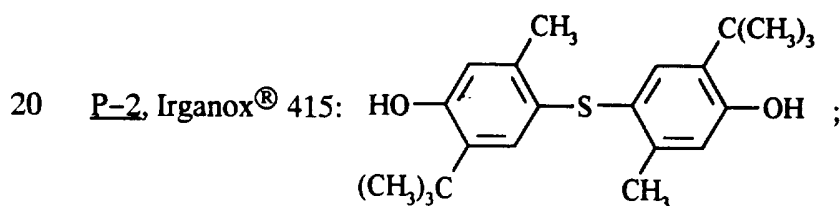
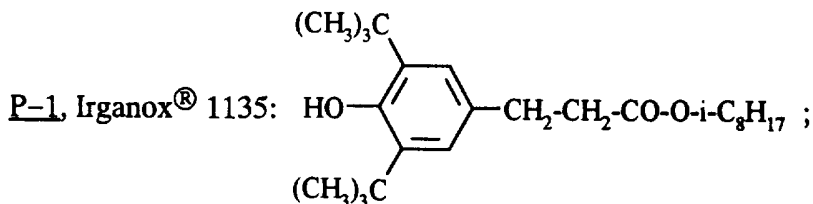
de brevet DE-A-44 32 703, exemple 103;

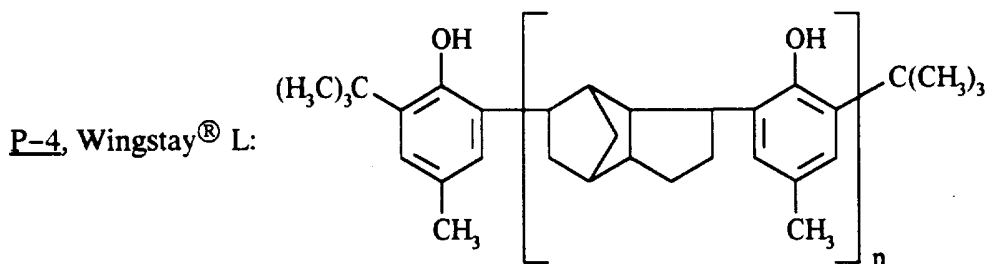
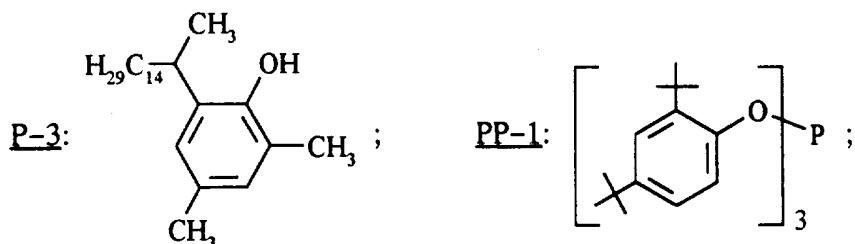
BF-2:



A-1, Irganox® 5057: mélange technique obtenu par réaction de diphenylamine avec du diisobutylène, contenant:

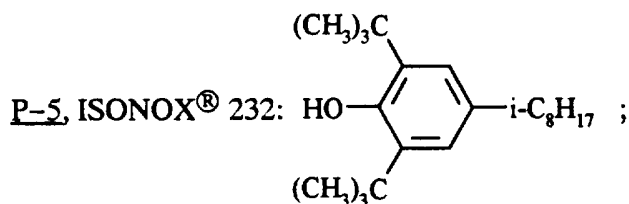
- a) 3 % de diphenylamine;
- 5 b) 14 % de 4-tert-butyl-diphenylamine;
- c) 30 % de composés du groupe constitué par
 - i) la 4-tert-octyl-diphenylamine;
 - ii) la 4,4'-di-tert-butyl-diphenylamine;
 - iii) la 2,4,4'-tri-tert-butyl-diphenylamine;
- 10 d) 29 % de composés du groupe constitué par
 - i) la 4-tert-butyl-4'-tert-octyl-diphenylamine;
 - ii) la o,o', m,m' ou p,p'-di-tert-octyl-diphenylamine;
 - iii) la 2,4-di-tert-butyl-4'-tert-octyl-diphenylamine;
- 15 e) 24 % de composés du groupe constitué par
 - i) la 4,4'-di-tert-octyl-diphenylamine (18 %)
 - ii) la 2,4-di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphenylamine (6 %);





(masse moléculaire moyenne: 600-700);

5



- P-6, Irganox[®] 1076: 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle;
 P-7, Irganox[®] 1010: tétrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythrityle;
 P-8, vitamine E: cf. *Merck Index* 10ème édition, 9832.

10

Exemple 1: Préparation de mousses souples de polyéther-polyuréthane et leur stabilisation

Dans 157 g d'un polyétherpolyol sans antioxydant, le [®]Lupranol 2045 (polyétherpolyol trifonctionnel ayant des groupes hydroxyle primaires; indice d'hydroxyle = 35 mg KOH/g, teneur en eau inférieure à 0,1 %, indice d'acide inférieur à 0,1 mg KOH/g), on dissout 470 mg exactement (0,3 % par rapport au polyol) d'un mélange de stabilisants selon l'invention (voir les exemples numérotés, tableaux 1 à 4). (Le "polyol du lot A" représente dans ces tableaux le même polyol, décrit ci-dessus, que le "polyol du lot B". Les types A et B ne se différencient que par la durée du stockage).

15

20

On y ajoute 10,24 g d'une solution constituée de 1,74 g de [®]TECOSTAB [polysilicone de la firme Goldschmidt, DE], de 0,48 g de diazabicyclooctane [catalyseur de type amine] et de 8,0 g d'eau, et on agite vigoureusement à 100

tours/minute pendant 60 secondes.

On ajoute ensuite 3,2 g d'une solution de 0,32 g d'octoate d'étain (catalyseur) dans 2,9 g du polyol ci-dessus et on agite de nouveau vigoureusement pendant 60 secondes à 100 tours/minute. On ajoute aussitôt, en agitant vigoureusement, 98 g d'un isocyanate ([®]Lupranat T80 de la firme BASF; mélange de diisocyanates de 2,4- et 2,6-tolylène), on verse le mélange au bout de 6 secondes dans un moule muni d'un revêtement et on mesure la température de la réaction exothermique pendant l'expansion en un bloc de mousse.

On refroidit les blocs de mousse pendant 24 heures dans une chambre climatique à 5°C et on les stocke. On prélève à la scie des plaques de 2 cm d'épaisseur au milieu des blocs et on en découpe des échantillons à essayer ronds (cylindriques) à l'aide d'un outil à forer. On soumet les échantillons à un vieillissement dans un tube à essai en faisant entrer de l'air à 170, 180, 190, 200, 210 et 220°C pendant 30 minutes, dans un thermostat à bloc d'aluminium préchauffé (essai à la chaleur dynamique).

On détermine le jaunissement de ces échantillons sous forme de l'indice de jaunissement YI (*Yellowness Index*) selon la norme ASTM D-1925.

Les résultats (exemples 3 à 31) sont rassemblés dans les tableaux 1 à 4 ci-dessous. On observe l'activité des combinaisons de stabilisants selon l'invention par rapport aux exemples 3, 11, 17, 18, 22 et 23 de l'état de la technique: le jaunissement reste longtemps faible (plus la valeur de l'indice de jaunissement YI est basse, plus le jaunissement est faible).

Tableau 1: Indice de jaunissement d'après l'essai dynamique au bloc d'aluminium.
 Résultats avec des mélanges d'antioxydants phénoliques et d'une lactone dans le polyol du lot A.

ex. n°	mélange de stabilisants	concentration en % par rapport au polyol	YI après l'essai à la chaleur dynamique de 30 minutes à °C						
			tempér. amb.	170	180	190	200	210	220
1	témoin	-	-2,1	40	45	55	70	80	
2	BHT A-1	0,24 0,06	-3,6	-1,9	3,5	21	38	77	
3	P-1 A-1	0,24 0,06	-3,8	-2,1	4,6	13	31	65	
4	P-2 BF-1	0,24 0,06	-3,1	-2,2	-2,0	-1,6	0,9	12	64
5	P-3 BF-1	0,24 0,06	-2,8	-2,6	-1,9	-1,3	1,1	22	68
6	P-4 BF-1	0,24 0,06	-3,1	-2,7	0,2	0,2	1,3	30	88
7	BF-1	0,3	-2,9	-2,4	-1,9	-1,6	0,1	24	79
8	P-1 BF-1	0,15 0,15	-3,5	-2,6	-2,2	-1,1	-0,5	6	65
9	P-5 BF-1	0,24 0,06	-3,1	-2,2	-1,4	-0,9	0,2	46	80
10	P-8 BF-1	0,24 0,06	-3,2	-2,7	-1,3	-0,8	5,1	25	56

Tableau 2: Indice de jaunissement d'après l'essai dynamique au bloc d'aluminium.

Résultats avec des mélanges d'antioxydants phénoliques et d'une lactone dans le polyol du lot B.

ex. n°	mélange de stabilisants	concentration en % par rapport au polyol	YI après l'essai à la chaleur dynamique de 30 minutes à °C						
			0	170	180	190	200	210	220
11	P-1	0,24	-1,3	1	2,1	8,9	21	46	74
	A-1	0,06							
12	P-6	0,14	-1,6	-1	-0,4	0,9	2,6	30	62
	BF-1	0,15							
13	P-1	0,14	-1,5	-1,4	-0,8	-0,4	4,2	22	62
	BF-1	0,15							
14	P-7	0,14	-1,9	-1,6	-0,7	0,5	7,4	36	54
	BF-1	0,15							
15	P-4	0,14	-1,3	-1,5	-0,5	0,3	15,2	28	58
	BF-1	0,15							
16	P-3	0,14	-1,6	-1,6	-0,8	-0,4	6,1	32	63
	BF-1	0,15							

Tableau 3: Indice de jaunissement d'après l'essai au bloc d'aluminium.

Résultats avec des mélanges d'amines et de lactones dans le polyol du lot B.

ex. n°	mélange de stabilisants	concentration en % par rapport au polyol	YI après l'essai à la chaleur dynamique de 30 minutes à °C						
			0	170	180	190	200	210	220
17	BHT A-1	0,24 0,06	-2,2	-2,2	-1,0	6,1	16,6	49	67
18	P-1 A-1	0,24 0,06	-2,3	-1,4	-0,3	7,3	16,0	42	69
19	A-1 BF-1	0,24 0,06	-2,0	-2,5	-2,0	-0,7	5,8	27	56
20	A-1 BF-1	0,225 0,075	-2,1	-2,1	-1,8	-1,6	3,9	24	47
21	A-1 BF-1	0,14 0,15	-1,4	-0,8	-0,7	0,2	2,9	21	45

Tableau 4: Indice de jaunissement d'après l'essai au bloc d'aluminium.

Résultats avec des mélanges d'antioxydants phénoliques, d'amines et de lactones dans le polyol du lot B.

ex. n°	concentration en % par rapport au polyol	mélange de stabilisants	YI après l'essai à la chaleur dynamique de 30 minutes à °C						
			0	170	180	190	200	210	220
22	0,24 0,06	BHT A-1	-1,7	-1,9	-0,2	5,4	21	49	72
23	0,24 0,06	P-1 A-1	-1,6	-1,7	1,1	6,6	21	48	69
24	0,10 0,15 0,05	P-1 A-1 BF-1	-1,6	-1,7	-1,2	-0,7	4,9	23	43
25	0,05 0,20 0,05	P-1 A-1 BF-1	-1,6	-1,8	-1,6	-0,5	2,3	22	51
26	0,08 0,12 0,04	P-1 A-1 BF-1	-1,7	-2,1	-1,8	-1,3	5,0	26	54
27	0,04 0,16 0,04	P-1 A-1 BF-1	-1,4	-1,3	-1,4	-1,3	6,8	27	49
28	0,06 0,09 0,03	P-1 A-1 BF-1	-1,8	-2,2	-2,4	-1,1	7,3	30	56
29	0,03 0,12 0,03	P-1 A-1 BF-1	-1,8	-1,6	-2,0	-1,8	8,2	34	56
30	0,12 0,08 0,04	P-1 A-1 BF-1	-1,9	-1,8	-2,2	-1,4	5,1	26	49
31	0,08 0,12 0,04	P-3 A-1 BF-1	-1,9	-1,2	-1,6	0,2	11,6	30	53

Tableau 5: Indice de jaunissement d'après l'essai au bloc d'aluminium.

Résultats avec des mélanges d'amines et de lactones dans le polyol du lot C.

5

ex. n°	mélange de stabilisants	concentration en % par rapport au polyol	YI après l'essai à la chaleur dynamique de 30 minutes à °C						
			0	170	180	190	200	210	220
39	P-1	0,10	-1,6	-1,5	-2,1	-1	5	19	45
	A-1	0,15							
	BF-1	0,05							
40	P-1	0,10	-2	-2,3	-1,6	0,7	8	27	56
	A-1	0,15							
	BF-2	0,05							

Stabilisation du polyol

On détermine la stabilité à l'oxydation du polyétherpolyol en mesurant la valeur de CDB (calorimétrie différentielle à balayage, calorimétrie à programme de température contrôlée). A cet effet, on pèse 20 mg d'échantillon dans un creuset en aluminium et on le chauffe, à partir d'une température de 50°C, à une vitesse de chauffage de 5°C/minute. On détermine le début de l'oxydation exothermique par une mesure de calorimétrie différentielle à balayage par rapport à une substance de référence non stabilisée. On indique la température à laquelle commence l'oxydation et la différence de température (ΔT) entre la température mesurée pour l'échantillon stabilisé et la température correspondante mesurée pour le polyol non stabilisé. Des valeurs élevées représentent une stabilité élevée à l'oxydation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous (exemples 32 à 38).

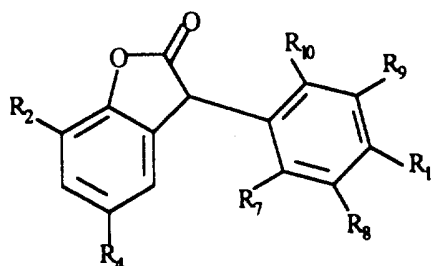
Tableau 6: Stabilité à l'oxydation selon la méthode de CDB

ex. n°	%	antioxydant	%	antioxydant	%	antioxydant	T _{ox} (°C)	ΔT
32		témoin					125	-
33	0,24	BHT	0,06	A-1			172	47
34	0,24	P-1	0,06	A-1			177	52
35	0,24	A-1	0,06	BF-1			183	58
36	0,225	A-1	0,075	BF-1			184	59
37	0,10	P-1	0,15	A-1	0,05	BF-1	184	59
38	0,05	P-1	0,20	A-1	0,05	BF-1	183	58

REVENDICATIONS

1. Compositions contenant

- A) un polyétherpolyol ou un mélange de tels polyols
 B) au moins un dérivé de benzofuranone de formule I



(I)

dans laquelle, soit

deux des restes R_1 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} sont indépendamment les uns des autres des groupes alkyle en C_1 - C_4 et les autres représentent des atomes d'hydrogène,

soit

R_7 à R_{10} représentent des atomes d'hydrogène ou au plus deux de ces restes sont indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle, et R_1 représente le groupe $-O-CHR_3-CHR_5-O-CO-R_6$,

R_2 et R_4 sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_6 ;

R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

R_5 est un atome d'hydrogène ou un groupe phényle ou alkyle en C_1 - C_6 , et

R_6 est un groupe alkyle en C_1 - C_4 ,

C) au moins un composé appartenant au groupe des antioxydants phénoliques et/ou

D) au moins un composé appartenant au groupe des antioxydants aminés de type amine secondaire.

2. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles, dans le constituant B), R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou $-O-CHR_3-CHR_5-O-CO-R_6$,

3. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles, dans le constituant B), R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

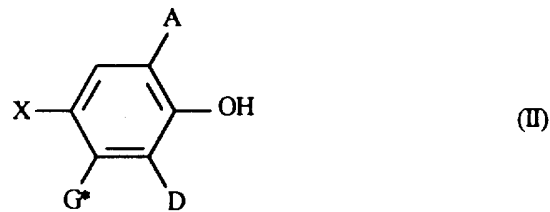
4. Compositions selon la revendication 3 dans lesquelles, dans le constituant B), R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

5. Compositions selon la revendication 2 dans lesquelles, dans le constituant B), R₁ représente le groupe -O-CH₂CH₂-O-CO-CH₃,

6. Compositions selon la revendication 2 dans lesquelles, dans le constituant B), deux des R₁ et R₇ à R₁₀ représentent des groupes méthyle et les autres des atomes d'hydrogène.

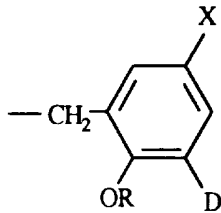
7. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles, dans le constituant B), R₂ et R₄ représentent des groupes tert-butyle.

8. Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles le constituant C) représente un ou plusieurs composés de formule II



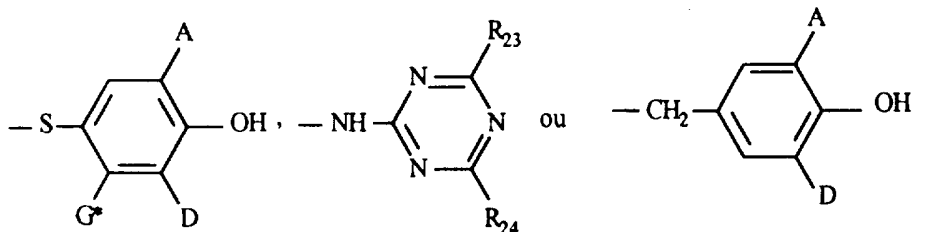
dans laquelle

A représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₂₄, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényl (alkyle en C₁-C₄) ou phényle, ou un groupe -CH₂-S-R₁₂ ou



D représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₄, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényl(alkyle en C₁-C₄) ou phényle, ou un groupe -CH₂-S-R₁₂,

X est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou l'un des groupes -C_aH_{2a}-S_q-R₁₃, -C_bH_{2b}-CO-OR₁₄, -C_bH_{2b}-CO-N(R₁₆)(R₁₇), -CH₂N(R₂₁)(R₂₂),

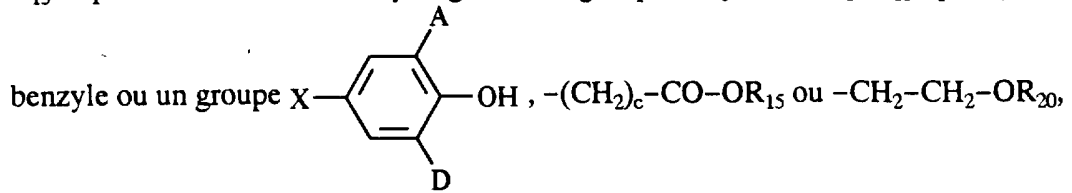


R est un atome d'hydrogène ou un groupe de formule -CO-CH=CH₂,

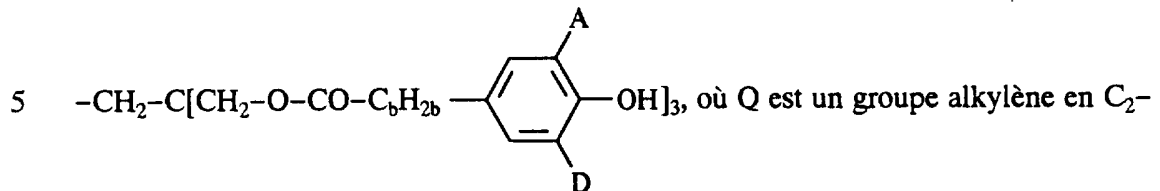
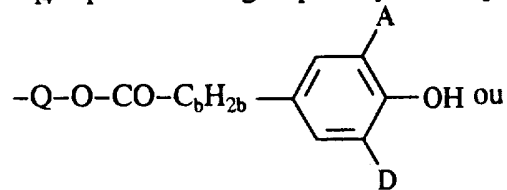
G* représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,

R₁₂ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou phényle ou un groupe -(CH₂)_c-CO-OR₁₅ ou -CH₂CH₂OR₂₀,

R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou



R₁₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₃₀ ou l'un des groupes -CHR₁₈-CH₂-S-R₁₉,

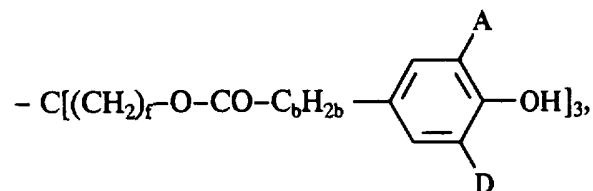
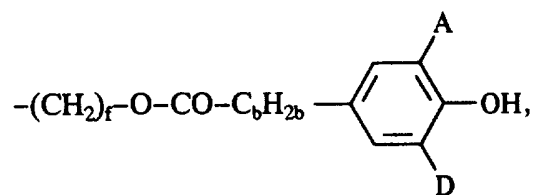
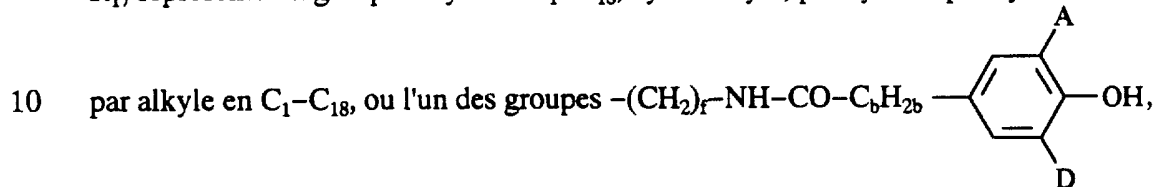


C₈, thiaalkylène en C₄-C₆ ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_d-,

R₁₅ représente un groupe alkyle en C₁-C₂₄,

R₁₆ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou cyclohexyle,

R₁₇ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cyclohexyle, phényle ou phényle substitué



ou bien R₁₆ et R₁₇ forment ensemble un groupe alkylène en C₄-C₈ pouvant être interrompu par -O- ou -NH-

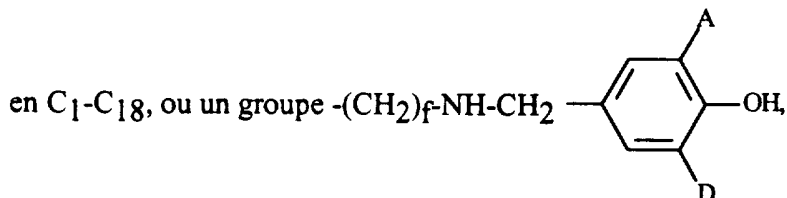
15 R₁₈ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ou phényle,

R₁₉ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈,

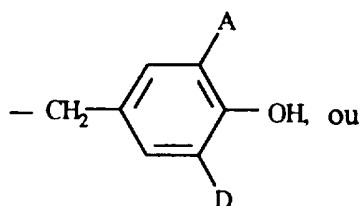
R₂₀ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₂₄, phényle,

alcanoyle en C₂-C₁₈ ou benzoyle,

R₂₁ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cyclohexyle, phényle ou phényle substitué par alkyle



R₂₂ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cyclohexyle ou



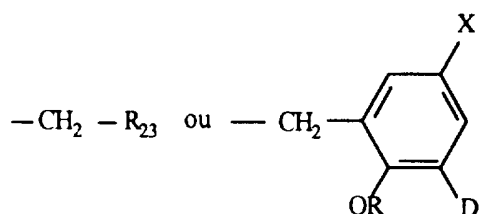
R₂₁ et R₂₂ représentent ensemble un groupe alkylène en C₄-C₈ pouvant être interrompu par -O- ou -NH-

R₂₃ et R₂₄ représentent un groupe -S-alkyle en C₁-C₁₈,

a est 0, 1, 2 ou 3, b est 0, 1, 2 ou 3, c est 1 ou 2, d est compris entre 1 et 5, f est compris entre 2 et 8 et q est 1, 2, 3 ou 4.

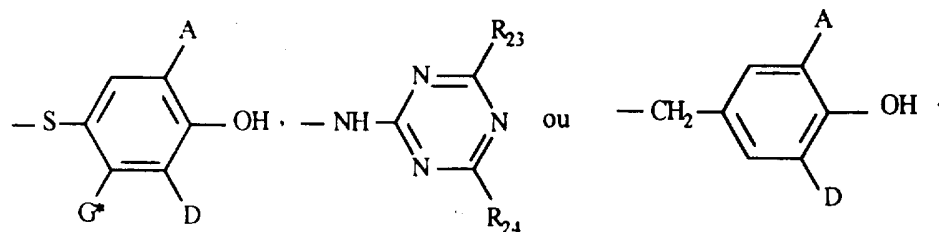
9. Compositions selon la revendication 8, dans lesquelles

A représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle, phényle,



D représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle, phényle ou -CH₂-R₂₄,

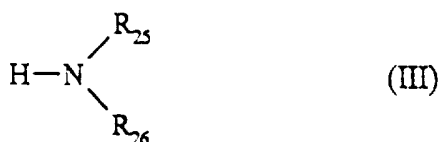
X est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ ou l'un des groupes -C_aH_{2a}-S_q-R₁₃, -C_bH_{2b}-CO-OR₁₄, -CH₂N(R₂₁)(R₂₂),



R₁₃ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂, phényle ou -(CH₂)_c-CO-OR₁₅,

R₁₄ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou un groupe

12. Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles le constituant D) correspond à la formule III

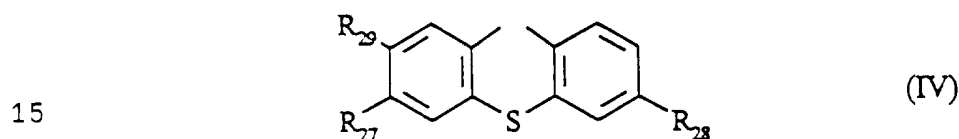


5 dans laquelle

R_{25} représente un groupe alkyle en C_1-C_{18} , phényl(alkyle en C_1-C_4), cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou naphthyle, ou un groupe phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_{12} , benzyle ou α,α -diméthylbenzyle,

10 R_{26} représente un groupe phényle ou naphthyle, ou un groupe phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_{12} , benzyle ou α,α -diméthylbenzyle, ou bien

R_{25} et R_{26} forment ensemble un reste de formule IV



dans laquelle

R_{27} et R_{28} représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou

R_{28} est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} et

20 R_{27} forme avec R_{29} un groupe de formule $\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}$.

R_{29} peut être H (selon la revendication 4) ou forme avec R_{27} le cycle ci-dessus.

13. Compositions selon la revendication 12, dans lesquelles

25 R_{25} et R_{26} représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe phényle ou phényle substitué par alkyle en C_1-C_{12} , ou forment ensemble un reste de formule IV.

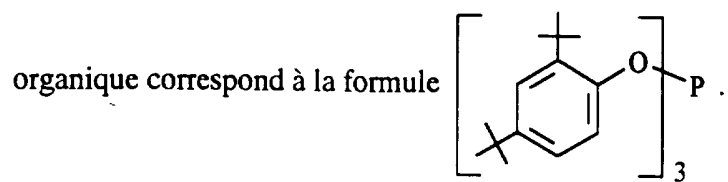
14. Compositions selon la revendication 12, dans lesquelles, dans la formule III,

R_{25} et R_{26} forment un reste de formule IV dans laquelle R_{27} et R_{28} sont des groupes alkyle en C_6-C_{12} et R_{29} est un atome d'hydrogène,

30 ou le constituant D) représente un mélange technique obtenu par réaction de diphénylamine avec du diisobutylène contenant

- a) de la diphénylamine;
- b) de la 4-tert-butylidiphénylamine;
- c) des composés du groupe constitué par

- i) la 4-tert-octyldiphénylamine,
ii) la 4,4'-di-tert-butyl-diphénylamine,
iii) la 2,4,4'-tri-tert-butyl-diphénylamine,
- d) des composés du groupe constitué par
- 5 i) la 4-tert-butyl-4'-tert-octyldiphénylamine,
ii) la o,o', m,m' ou p,p'-di-tert-octyldiphénylamine,
iii) la 2,4-di-tert-butyl-4'-tert-octyldiphénylamine,
- e) des composés du groupe constitué par
- i) la 4,4'-di-tert-octyldiphénylamine,
- 10 ii) la 2,4-di-tert-octyl-4'-tert-butyl-diphénylamine,
- à raison de 5 % au plus de constituant a), de 8 à 15 % de b), de 24 à 32 % de c), de 23 à 34 % de d) et de 21 à 34 % de e).
- 15 15. Utilisation de composés de formule I selon la revendication 1 en combinaison avec au moins un composé du groupe des antioxydants phénoliques et/ou au moins un composé du groupe des antioxydants aminés de type amine secondaire pour la stabilisation de polyétherpolyols et/ou de polyuréthanes préparés à partir de ces polyétherpolyols.
- 20 16. Procédé de stabilisation de polyétherpolyols, caractérisé en ce qu'on leur ajoute au moins un composé de formule I selon la revendication 1 en combinaison avec au moins un composé du groupe des antioxydants phénoliques et/ou au moins un composé du groupe des antioxydants aminés de type amine secondaire.
- 25 17. Procédé de préparation de polyuréthanes, caractérisé en ce que l'on fait réagir des compositions de polyétherpolyols selon la revendication 1 avec des polyisocyanates.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'un agent moussant pour la préparation de mousses de polyuréthane.
- 30 19. Polyuréthane pouvant être obtenu selon l'une des revendications 16 à 18.
20. Polyuréthane contenant les constituants B, C et/ou D définis dans la revendication 1.
21. Compositions selon la revendication 1, contenant en outre E) un phosphite organique.
- 35 22. Compositions selon la revendication 21, dans lesquelles le phosphite





Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 6074
BE 9600425

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,X	EP 0 543 778 A (CIBA-GEIGY) * le document en entier * ---	1-14	C08K5/15 C08J9/00
D,A	GB 2 281 910 A (CIBA-GEIGY) * page 1, ligne 1 - page 18, ligne 19 * * page 34, ligne 9 - ligne 10; revendications 1-10,18,19 * ---	1	
D,A	US 4 007 230 A (HINZE) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08K C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
20 Août 1997		Bourgonje, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1500 01.82 (P04C04)

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

BO 6074
BE 9600425

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-08-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 543778 A	26-05-93	CA 2083111 A	20-05-93
		JP 6200143 A	19-07-94
		US 5422415 A	06-06-95
		US 5308899 A	03-05-94

GB 2281910 A	22-03-95	CH 686306 A	29-02-96
		BE 1008613 A	04-06-96
		BR 9403589 A	16-05-95
		CA 2132131 A	18-03-95
		CN 1106809 A	16-08-95
		CZ 9402263 A	12-04-95
		DE 4432732 A	23-03-95
		FR 2710063 A	24-03-95
		IT MI941891 A	17-03-95
		JP 7233160 A	05-09-95
		NL 9401507 A	18-04-95
		SE 9403091 A	18-03-95
		SK 110594 A	07-06-95
		US 5516920 A	14-05-96

US 4007230 A	08-02-77	US 4070304 A	24-01-78
