

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 juillet 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/053633 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08K 3/32,
13/02, C08G 69/00, C08L 77/00, C08K 3/00, D01F 6/90

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04151

(22) Date de dépôt international :
21 décembre 2001 (21.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/17260 29 décembre 2000 (29.12.2000) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : NYL-
STAR S.A. [FR/FR]; Avenue de l'Ermitage, F-69054 Saint
Laurent Blangy (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : CHAR-
BONNEAUX, Thierry [FR/IT]; 33A, via Roma, I-20030
Lentate Sul Seveso (MI) (IT). THIERRY, Jean-François
[FR/FR]; 3, rue des Cerisiers, F-69340 Francheville (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
recherches de Lyon, B.P.62, F-69192 Saint-Fons (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR MAKING STABILISED POLYAMIDE COMPOSITIONS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSITIONS STABILISEES A BASE DE POLYAMIDE.

(57) Abstract: The invention concerns a method for making stabilised polyamide compositions. The stabilizer is a phosphorous stabilizer selected among phosphorous acid and hyperphosphorous acid. It is introduced before or during polymerisation of the polyamide. The use of said stabilizers enables to avoid foaming phenomena.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication de compositions stabilisées à base de polyamide. Le stabilisant est un stabilisant phosphoré choisi parmi l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux. Il est introduit avant ou pendant la polymérisation du polyamide. L'utilisation de ces stabilisants permet d'éviter des phénomènes de moussage.

WO 02/053633 A2

Procédé de fabrication de compositions stabilisées à base de polyamide.

L'invention concerne un procédé de fabrication de compositions stabilisées à base
5 de polyamide, et les compositions susceptibles d'être obtenues par le procédé. Les
compositions selon l'invention peuvent en particulier être utilisées pour la fabrication de
fils, fibres et filaments synthétiques.

Le polyamide est un polymère synthétique largement utilisé pour la fabrication de
fils, fibres et filaments. Ces fibres, fils et filaments sont ensuite utilisés pour la réalisation
10 de surfaces textiles, et en particulier de surfaces textiles teintées.

Le polyamide peut subir des dégradations lorsqu'il est soumis à des éléments ou
conditions externes tels que les rayons UV, la chaleur, les intempéries. Des dégradations
peuvent également être induites par la chaleur utilisée au cours de sa fabrication et/ou de
sa mise en forme. Cette instabilité se traduit par des dégradations, des pertes de
15 propriétés mécaniques, des changements de couleur. Ces problèmes peuvent devenir
critiques pour un certain nombre d'applications.

Pour améliorer la stabilité des polyamides, il est connu de leur associer des additifs.
De nombreux additifs sont commercialisés à cet effet. Ils sont souvent classés par leur
mode d'action: anti-oxydant, anti-UV, absorbeurs d'UV...

20 Pour stabiliser le polyamide, on connaît notamment les antioxydants présentant des
motifs phénols encombrés, les stabilisants phosphorés, les stabilisants à la lumière
présentant au moins un motif amine encombrée.

On connaît pour la stabilisation les phosphites substitués par des radicaux alkyles
et/ou aryles, par exemple le tris-(2,4-di-tert-butylphényl) phosphite. Ces stabilisants,
25 lorsqu'ils sont introduits dans le milieu de préparation du polyamide provoquent un fort
moussage qui risque d'altérer les installations et les produits fabriqués. Ce fort moussage
intervient même en présence d'agents antimousse conventionnels. Afin d'éviter ce
problème, le document WO 9418364 enseigne par exemple d'introduire ces stabilisants
par mélange en phase fondue du polyamide et d'un mélange maître du stabilisant dans
30 une matrice en polyamide.

Des problèmes de moussage peuvent également être rencontrés avec d'autres
additifs de stabilisation.

Pour diverses raisons d'ordre technico-économique, on préfère souvent introduire
des additifs dans un polymère autrement que par mélange en phase fondue. On préfère
35 ainsi souvent introduire les additifs dans le milieu de synthèse du polymère, avant
d'effectuer la polymérisation. Ce procédé d'introduction est généralement résumé sous le
terme "introduction à la synthèse". Un tel procédé permet entre autres d'obtenir une très

bonne dispersion des additifs dans le polymère et d'éviter parfois des opérations de refusion du polymère. De plus, l'introduction des stabilisants à la synthèse permet d'éviter des dégradations au cours de la fabrication du polyamide et/ou de sa mise en forme.

L'invention a pour but de proposer un procédé de fabrication d'une composition stabilisée à base de polyamide, comprenant un additif à base phosphorée introduit à la
5 synthèse.

A cet effet l'invention propose un procédé de fabrication d'une composition stabilisée à base de polyamide, comprenant un additif de stabilisation phosphoré, caractérisé en ce que l'additif de stabilisation phosphoré est choisi parmi l'acide
10 phosphoreux et l'acide hypophosphoreux, et en ce qu'il est introduit dans le milieu de polymérisation du polyamide, avant ou pendant la phase de polymérisation. La proportion en poids dans la composition est de préférence comprise entre 0,01% et 0,04%.

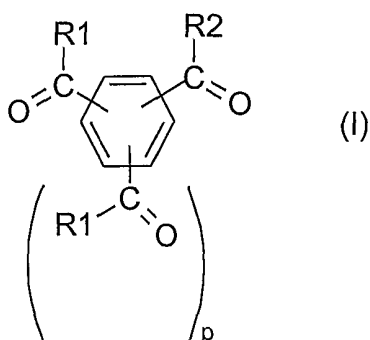
Selon un mode préférentiel de réalisation, on peut utiliser au moins un autre additif
15 de stabilisation, introduit dans le milieu de polymérisation du polyamide, avant ou pendant la phase de polymérisation. L'additif complémentaire est choisi parmi les anti-oxydants phénoliques encombrés et les stabilisants à la lumière présentant au moins un motif amine encombrée (Hindered Amine Light Stabilizer H.A.L.S.). On peut également utiliser une combinaison de ces deux additifs avec le stabilisant phosphoré. La présence
20 du stabilisant phosphoré choisi parmi l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux permet en outre de diminuer le moussage dû aux seuls additifs complémentaires.

Les stabilisants à la lumière présentant au moins un motif amine encombrée permettent d'améliorer la stabilité à la lumière du polyamide, et d'éviter une perte d'éclat
25 des couleurs lorsque celui-ci est teint ou contient des pigments colorés.

Le procédé de fabrication du polyamide selon l'invention peut être choisi parmi tous les procédés connus, à condition que le stabilisant phosphoré, et le cas échéant les autres additifs de stabilisation, soient introduits dans le milieu de polymérisation, avant
30 que la phase de polymérisation n'ait proprement débuté. Il est possible qu'un produit présentant un faible degré de polycondensation soit formé avant l'introduction des additifs.

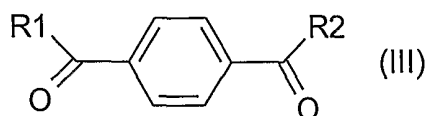
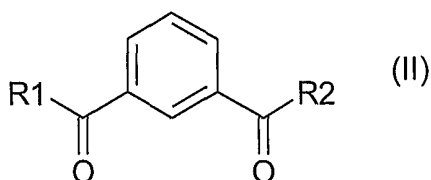
Dans le cas où on utilise plusieurs additifs de stabilisation, ceux-ci peuvent être introduits dans le milieu de polymérisation soit successivement, à différents stades du
35 procédé avant la phase de polymérisation, soit en même temps.

- Le stabilisant à la lumière présentant au moins un motif amine encombrée est de préférence choisi parmi la 4-amino-2,2,6,6-tétramethylpipéridine, la 4-carboxy-2,2,6,6-tétramethylpipéridine, les composés aromatiques de formule (I) comprenant deux ou trois fonctions carbonyles et comprenant au moins un groupement présentant un motif amine encombrée, ledit motif étant compris dans un groupement lié à une des fonctions carbonyles. La fonction carbonyle peut être comprise dans un groupement amide, ester ou ester-amide.

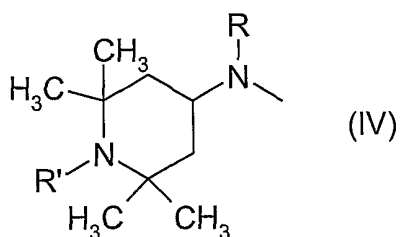


- où p est égal à 0 ou 1, et R1 et R2 sont des groupements identiques ou différents, dont l'un au moins présente un motif amine encombrée.

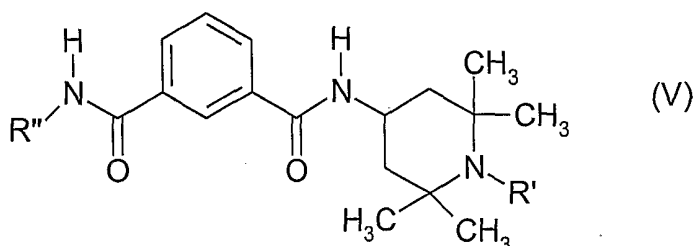
Si p est égal à 0, l'additif peut avoir une structure chimique (II) ou (III), définies comme suit:



- où R1 ou R2 sont des groupements identiques ou différents dont au moins un présente un motif amine encombrée, un groupement ne comprenant pas de motif amine stériquement encombrée pouvant être choisi parmi les alcoxy de C₁ à C₁₈; les aminoalkyles éventuellement substitués par l'hydrogène, les alcoxy de C₁ à C₅, les groupes carbonyles, les groupes carbamyles ou les groupes alcoxycarbonyles; les epoxydes en C₃ à C₅;
- le ou les groupements comprenant un motif amine stériquement encombrée pouvant être choisi(s) parmi les composés de formule (IV) suivants:

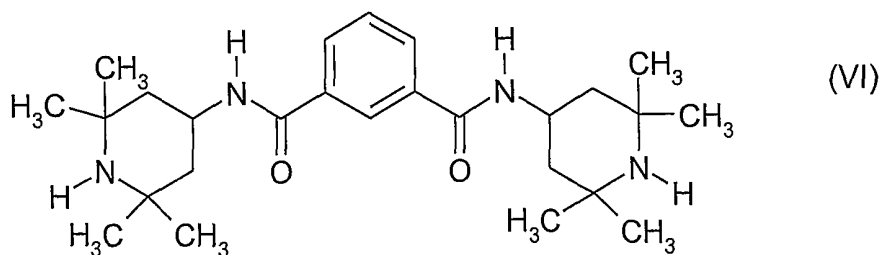


- où R et R' sont indépendamment choisis parmi l'hydrogène, les alkyles de C₁ à C₁₂, les alcoxy de C₁ à C₈, les groupements de structure -COR₃, où R₃ est choisi parmi l'hydrogène, les alkyles de C₁ à C₆, le phényle; le groupement -COO(alkyle de C₁ à C₄); le groupement de structure NR₅R₆, où R₅ et R₆ sont choisis indépendamment parmi
- 5 l'hydrogène, les alkyles de C₁ à C₁₂, les cycloalkyles en C₅ ou C₆, le phényle, les alkylphényles dont l'alkyle est de C₁ à C₁₂, où R₅ et R₆ forment avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle de 5 à 7 atomes, comprenant éventuellement un atome d'oxygène ou un autre atome d'azote, formant de préférence un groupe de la famille des pipéridines ou des morpholines.
- 10 Un composé préféré pour le stabilisant à la lumière est le composé de formule (V):



- où R'' est choisi parmi les alkyles de C₁ à C₂₀, les aminoalkyles de C₁ à C₂₀, les aminoalkyles substitués de C₁ à C₂₀, les hydroxyalkyles de C₁ à C₂₀, les alcènes de C₁ à C₂₀, les alcènes substitués de C₁ à C₂₀, les groupements alcoxyalkyles, les groupements C₁₋₂₀-oxy-N-C₁₋₂₀-alkyles, les groupements -N-cycloalkyles de C₁ à C₁₀, les groupements -
- 15 N-cycloalkyles de C₁ à C₁₀ substitués par un groupement -COR₄ où R₄ est choisi parmi l'hydrogène, les alkyles de C₁ à C₆, le phényle, les groupements C₁₋₂₀COO(H ou C₁₋₄alkyle), et où R' a la même signification que pour la formule (IV)

Le stabilisant à la lumière est plus préférablement encore le composé de formule (VI)



Cet additif est par exemple fourni par la société Clariant sous la dénomination Nylostab S-EED.

La proportion dans la composition de l'additif de stabilisation à la lumière est avantageusement comprise entre 0,15% et 0,5% en poids.

5 Le stabilisant à la lumière de formule (VI) est de préférence introduit dans le milieu de polymérisation sous forme d'une suspension ou d'une solution dans de l'eau, du caprolactame, ou un mélange d'eau et de caprolactame. La concentration en poids dans la solution ou dans la suspension peut par exemple être comprise entre 5% et 50%. On utilise de préférence un mélange de caprolactame et d'eau comprenant plus de
10 caprolactame que d'eau. La forme d'introduction, suspension ou solution, peut dépendre en partie des conditions de température et de pression lors de l'introduction.

L'anti-oxydant est de préférence choisi parmi les monophénols alkylés, les hydroxyquinones alkylées, les alkylidènes bisphénols, les composés benzyles à
15 encombrement alkyle, les acylaminophénols, les esters de l'acide propionique β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle). On cite en particulier le 1,3,5-triméthyle-2,4,6-tris(3,5-tert-butyle-4-hydroxybenzyle)benzène, par exemple fourni par la société CIBA sous la dénomination IRGANOX 1330, et N,N'-hexaméthylène bis(3,5-tert-butyle-4-hydroxyhydrocinnamamide), par exemple fourni par la société CIBA sous la
20 dénomination IRGANOX 1098.

La proportion du deuxième additif dans la composition est avantageusement comprise entre 0,10% et 0,30% en poids.

La composition stabilisée à base de polyamide peut comporter d'autres additifs, en
25 supplément des additifs déjà mentionnés. Ces additifs peuvent être introduits par mélange au milieu de polymérisation ou par mélange en phase fondue. A titre d'exemple de tels additifs, on cite les pigments ou matifiants, destinés à conférer aux compositions un aspect mat et/ou coloré, les ignifugeants, les autres stabilisants.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions
30 comprennent un matifiant, sous forme de particules à base de dioxyde de titane ou de sulfure de zinc. La concentration en particules dans la composition peut être comprise entre 0,01% et 3% en poids. Elle est avantageusement supérieure à 1%. Le matifiant est de préférence introduit dans le milieu de polymérisation, avant ou pendant la phase de polymérisation. Selon ce mode de réalisation, les particules sont avantageusement
35 introduites sous forme d'une suspension aqueuse. Les particules à base de dioxyde de

titane sont avantageusement enrobées. Il peut par exemple s'agir d'un enrobage à base de silice avec le cas échéant de l'alumine et/ou un oxyde de manganèse.

La composition fabriquée par le procédé selon l'invention peut être à base d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation à partir d'un lactame et/ou d'un aminoacide, ou à base d'un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation d'un diacide carboxylique et d'une diamine. Les compositions sont de préférence à base de polyamide 6, de polyamide 66, de mélanges et copolymères à base de ces polyamides. Il peut s'agir en particulier d'un copolymère polyamide-6,6/6 si on utilise un stabilisant de formule (VI) introduit dans le milieu de polymérisation sous forme de solution ou de dispersion dans un liquide comprenant du caprolactame.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition est à base de polyamide 6,6. Un procédé de fabrication avantageux utilise comme matière première un sel d'adipate d'hexaméthylène diammonium, de préférence sous forme d'une solution à des concentrations en sel comprises entre 50 et 70 % en poids. Ce procédé, continu ou discontinu, comporte une première phase d'évaporation de l'eau, et une deuxième phase de polymérisation par polycondensation.

Les compositions peuvent être mises en forme de fils, fibres et filaments, directement après la polymérisation, sans étapes intermédiaires de solidification et de refusion. Elles peuvent aussi être mises en forme de granulés, destinés à subir une refusion pour mise en forme définitive ultérieure, par exemple pour la fabrication d'articles moulés ou pour la fabrication de fils, fibres ou filaments.

Les fils, fibres et filaments mis en forme à partir de compositions obtenues par le procédé selon l'invention sont réalisés par filage en fondu: la composition est extrudée à l'état fondu à travers des filières comprenant un ou plusieurs orifices.

Tous les procédés de filage en fondu peuvent être utilisés. Les filaments peuvent être étirés, sous forme d'un fil multifilamentaire ou d'une mèche, en une étape continue ou en reprise, et subir divers traitements: ensimages, texturation, fixation...

Pour la fabrication de fils multifilamentaires, on cite en particulier les procédés de filage haute vitesse, à vitesse de filage supérieure à 3500 m/min. De tels procédés sont souvent désignés par les termes suivants: POY (partially oriented yarn), FOY (fully oriented yarn), FEI (filage-étirage-intégré). Ces fils peuvent de plus être texturés, selon l'usage auquel ils sont destinés. Les fils obtenus par ces procédés conviennent tout particulièrement à la réalisation de surfaces textiles, tissées ou tricotées.

Pour la fabrication de fibres, les filaments peuvent par exemple être réunis sous forme de mèche ou de nappe, directement après le filage ou en reprise, étirés, texturés et coupés. Les fibres obtenues peuvent être utilisées pour la fabrication de non tissés ou de filés de fibres.

Les compositions peuvent également être utilisées pour la fabrication de câble flock.

Les fils, fibres et filaments, et les articles obtenus à partir des fils, fibre et filaments peuvent être teints. On cite en particulier les procédés de teinture en bain ou par jets. Les
5 teintures préférées sont les teintures acide, métallifères ou non métallifères.

Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des articles dont la tenue tinctoriale à la lumière est excellente. Elles permettent de plus d'obtenir une meilleure résistance de la teinture au lavage.

10 D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous, uniquement à titre indicatif.

Exemple 1

15 On fabrique un copolymère à base de polyamide 66 à partir de 3590 kg d'une solution aqueuse d'un sel d'adipate d'hexaméthylène diammonium concentrée à 62% en poids, et à laquelle sont ajoutés:

- 3940 g d'une solution aqueuse d'acide acétique à 25%
- 1000 g d'une solution aqueuse d'acide phosphoreux à 40%
- 20 - 300 g d'antimousse Rhodia Silcolapse 5020
- une dispersion par mélange de 40 l de caprolactame, de 10 l d'eau, de 6 kg de Nylostab SEED commercialisé par la société Clariant, 3 kg d'Irganox 1098 commercialisé par la société Ciba.

Le polyamide est fabriqué selon un procédé standard, comprenant une étape de
25 concentration de la solution dans un évaporateur, une étape de polycondensation dans un réacteur autoclave agité, avec une phase d'environ 45 minutes de distillation sous un palier en pression à 1,85 MPa pour laquelle la température finale est de 245°C, une phase d'environ 35 minutes de décompression de 1,85 MPa à 0,1 MPa à température finale de 260°C, et une phase de finition d'environ 30 minutes pour laquelle la
30 température finale est de 270°C.

Au cours de la phase de distillation sous pression, après 6 minutes, on ajoute 128 kg d'une dispersion aqueuse à 25% en poids de particules de dioxyde de titane enrobées.

On n'observe pas de moussage lors de la phase de décompression. On obtient un copolymère à base de polyamide 6,6 comprenant 2,0% en poids de motifs du polyamide
35 6 et 1,6% de dioxyde de titane.

Le copolyamide est filé selon un procédé de Filage-Etirage-Intégré. La vitesse de renvidage est de 4500 m/min. Le titre des fils obtenus est de 78 dtex pour 68 filaments. La ténacité du fil est de 42 cN/tex et l'élongation à la rupture est de 38%.

On réalise une surface tricotée à partir des fils. La surface est lavée à 60°C pendant
5 20 minutes en présence d'une composition de détergence composée de 2g/l de Sandozine MRN commercialisée par la société Clariant, de 2 g/l de Sirrix AR, et de 2g/l de carbonate de sodium. La surface est ensuite thermofixée à 190°C pendant 45 secondes.

La surface est teinte par trempe à 98°C, pendant 45 minutes, à pH 6, en présence
10 des agents suivants:

- agents de teinture, commercialisés par la société Ciba
 - 0,0247% en poids d'Irgalanyellow 3 RV 250%
 - 0,0170% en poids d'Irgalanbordo EL 200%
 - 0,2220% en poids d'Irgalangray 200%
- 15 - 2% en poids d'un agent d'Unisson, C14 commercialisé par la société CHT
- 0,5 g/l d'acétate de sodium

La résistance à la lumière de la surface a été testée, à l'aide d'un appareil Xenotest
450, selon la norme DIN 75202, sur 4 cycles (test FAKRA). Après 4 cycles, la cotation est
20 de 6-7.

Exemple 2 (comparatif)

On fabrique un copolyamide selon le procédé de l'exemple 1, sans la solution d'acide
25 phosphoreux, ni le mélange caprolactame + eau + Nylostab + Irganox. La cotation est de 5.

Exemple 3

30 On prépare des compositions à base de polyamide 6,6 dans un réacteur de 300ml, muni d'un hublot permettant l'observation d'un éventuel moussage. Le polyamide est préparé à partir d'un sel d'adipate d'hexaméthylène diammonium en solution, selon un procédé s'apparentant à celui de l'exemple 1. La phase de décompression est réalisée en 10 minutes, afin qu'elle soit mise en œuvre dans des conditions proches des conditions
35 de l'exemple 1 quant à la sensibilité au moussage. En cours de préparation, on ajoute des additifs:

- particules de dioxyde de titane enrobé (1,6% en poids par rapport à la composition obtenue). Les particules sont ajoutées 5 minutes après le début du palier à 1,85 MPa.
 - Acide phosphoreux en solution: ajouté dans la solution de sel d'adipate d'hexaméthylène diammonium
 - Nylostab SEED commercialisé par la société Clariant, Irganox 1098, Irgafos 168 (stabilisant phosphoré), Irgafos 12 (stabilisant phosphoré), commercialisés par la société Ciba. Ces produits sont introduits dans du caprolactame fondu, à 150°C, lors de la phase de décompression.
- 10 Différents additifs sont testés, ainsi que différentes combinaisons. Les résultats sont présentés en tableau 1.

Tableau 1

Irganox 198	Irgafos 168	Irgafos 12	H ₃ PO ₃	Nylostab	Niveau de Moussage
0,15%	/	/	/	/	1
/	0,15%	/	/	/	1
/	/	/	/	0,3%	1
0,15%	/	0,15%	/	0,3%	3
0,15%	/	/	0,02%	0,3%	0

15

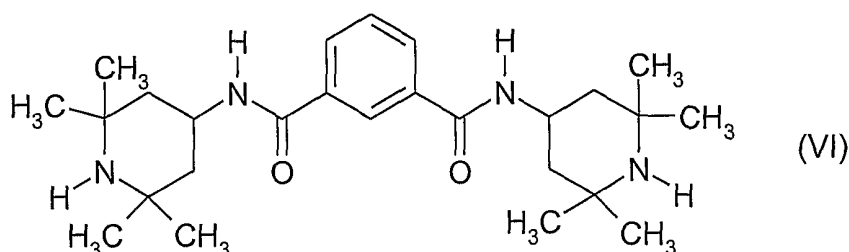
Les quantités d'additifs sont exprimées en poids par rapport à la composition obtenue. Le niveau de moussage est évalué par la hauteur de mousse dans le réacteur: 0 pour un moussage nul, 3 pour un moussage très important.

- 20 On observe que l'acide phosphoreux inhibe le moussage induit par la présence des autres additifs.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de fabrication d'une composition stabilisée à base de polyamide, comprenant un additif de stabilisation phosphoré, caractérisé en ce que l'additif de stabilisation phosphoré est choisi parmi l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux, et en ce qu'il est introduit dans le milieu de polymérisation du polyamide, avant ou pendant la phase de polymérisation.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition comprend au moins un autre additif de stabilisation introduit dans le milieu de polymérisation du polyamide, avant ou pendant la phase de polymérisation, choisi parmi les anti-oxydants phénoliques encombrés et les stabilisants à la lumière présentant au moins
- 15 un motif amine encombrée.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition comprend à titre d'autre additif de stabilisation:
- 20 - un antioxydant choisi parmi les monophénols alkylés, les hydroxyquinones alkylées, les alkylidènes bisphénols, les composés benzyles à encombrement alkyle, les acylaminophénols, les esters de l'acide propionique β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle)
- et/ou
- 25 - un stabilisant à la lumière présentant au moins un motif amine encombrée est choisi parmi les composés aromatiques comprenant deux ou trois fonctions carbonyles auxquelles est attaché au moins un motif amine stériquement encombré, ledit motif étant compris dans un groupement lié à une des fonctions carbonyles, la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-carboxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le stabilisant à la lumière présentant au moins un motif amine encombrée est le composé de formule (VI)



5

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition comporte des particules à base de dioxyde de titane, introduites avant la phase de polymérisation du polyamide.
- 10 6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que la proportion en poids de particules à base dioxyde de titane est supérieure à 1% en poids par rapport à la masse de la composition.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6 caractérisé en ce que les particules à base de dioxyde de titane sont enrobées.
8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 caractérisé en ce que le stabilisant à la lumière présentant au moins un motif amine encombrée est introduit en solution ou en suspension dans un liquide choisi parmi l'eau, le caprolactame et leurs mélanges.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, et leurs copolymères.
10. Procédé selon la revendication 8 caractérisée en ce que le polyamide est le polyamide 6,6, produit à partir d'une solution dans l'eau d'adipate d'hexaméthylène-diammonium, le procédé comportant une phase d'évaporation de l'eau puis une phase de polycondensation, la solution ou suspension de stabilisant à la lumière présentant une amine encombrée étant introduite avant l'étape d'évaporation.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé discontinu de production d'une composition à base de polyamide 6,6.
- 30

12. Composition à base de polyamide susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une des revendications précédentes.
- 5 13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce qu'elle comprend 0,01 à 0,04% en poids de l'additif choisi parmi l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux.
- 10 14. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend 0,15% à 0,5% du stabilisant à la lumière présentant au moins un motif amine encombrée, et 0,10% à 0,30% en poids de l'antioxydant phénolique encombré.
- 15 15. Composition selon l'une des revendications 12 à 14 caractérisée en ce qu'elle comprend des particules à base de dioxyde de titane.
- 16 16. Composition selon la revendication 15 caractérisée en ce que les particules à base de dioxyde de titane sont enrobées.
- 20 17. Fils, fibres et filaments obtenus par mise en forme d'une composition selon l'une des revendications 12 à 16.
18. Articles tissés, tricotés, non tissés ou flockés, teints, obtenus à partir de fils, fibres et filaments selon la revendication 17.