

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1008476A5

NUMERO DE DEPOT : 09400661

Classif. Internat. : C07D C08K

Date de délivrance le : 07 Mai 1996

**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 13 Juillet 1994 à 14H25 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141, CH-4002 BALE(SUISSE)

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSES PIPERIDIQUES, COMPOSITION STABILISEE PAR CES COMPOSES, PROCEDE LES UTILISANT ET LEUR UTILISATION POUR STABILISER UNE MATIERE ORGANIQUE.

PRIORITE(S) 16.07.93 IT ITA93MI1582

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) demandeur(s).

Bruxelles, le 07 Mai 1996  
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS  
CONSEILLER

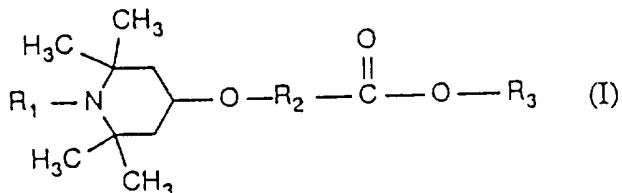
1

"Composés pipéridiques, composition stabilisée par ces composés, procédé les utilisant et leur utilisation pour stabiliser une matière organique".

La présente invention concerne de nouveaux composés pipéridiques, leur utilisation comme stabilisants à la lumière, stabilisants à la chaleur et stabilisants contre l'oxydation pour des matières organiques, en particulier des polymères synthétiques, et les matières organiques ainsi stabilisées.

Il a été publié de nombreux brevets traitant de la préparation de dérivés du 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinol et de leur utilisation comme stabilisants pour polymères synthétiques, en particulier US-A-3 640 928, US-A-3 840 494, US-A-4 021 432, US-A-4 101 508, US-A-4 115 476 et US-A-4 419 472, GB-A-1 466 628, GB-A-1 490 485, GB-A-2 106 901, EP-A-243 319, EP-A-300 160 et EP-A-518 807.

La présente invention concerne de nouveaux composés de la formule (I)



dans laquelle

R<sub>1</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, O<sup>•</sup>, OH, CH<sub>2</sub>CN, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou acyle aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sub>2</sub> est une liaison directe, un groupe méthylène,

un groupe carbonyle ou un groupe  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_4-$ , le groupe R<sub>4</sub> étant lié au groupe  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_3$ ,

R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> non substitué ou substitué par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

$R_4$  est un groupe alkylène linéaire en  $C_1-C_4$ ,

$\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -CH_2-CH- \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -CH=C- \end{array}$ , oxaalkylène en  $C_2-C_4$ , cycloalkyl-1,2-ène en  $C_5-C_7$ , cycloalcène-1,2-ylène en  $C_5-C_7$  ou 1,2-phénylène,

5  $R_5$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou alcényle en  $C_3-C_{18}$ , et

$R_6$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ .

Des exemples de groupes alkyle n'ayant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, 2-butyle, *t*-butyle, pentyle, 10 2-pentyle, isopentyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, *t*-octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle et octadécyle.

Des exemples de groupes alcoxy en  $C_1-C_{18}$  pour  $R_1$  sont les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, 15 butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, décyloxy, dodécyoxy, tétradécyoxy, hexadécyoxy et octadécyoxy. Des exemples préférés sont les groupes alcoxy en  $C_6-C_{12}$ , en particulier heptoxy et octoxy.

Des exemples de groupes cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  20 pour  $R_3$ , non substitués ou substitués par un, deux ou trois groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , sont les groupes cyclopentyle, méthylcyclopentyle, diméthylcyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, diméthylcyclohexyle, triméthylcyclohexyle, *t*-butylcyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle et 25 cyclododécyle. Un groupe cyclohexyle substitué ou non substitué est préféré.

Des exemples de groupes cycloalcoxy en  $C_5-C_{12}$  pour  $R_1$  sont les groupes cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy, cyclooctoxy, cyclodécyoxy et cyclododécyoxy. Les groupes 30 cyclopentoxy et cyclohexoxy sont préférés.

Des exemples de groupes alcényle n'ayant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes allyle, 2-méthylallyle, butényle, hexényle, octényle, décényle, undécényle, dodécényle, tétradécényle, hexadécényle et octadécényle.

35 Les groupes alcényle préférés sont ceux dans lesquels l'atome de carbone de la position 1 est saturé.

Des exemples de groupes phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitués ou mono-, di- ou trisubstitués sur le noyau phénylique par des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sont les groupes benzyle, méthylbenzyle, diméthylbenzyle, triméthylbenzyle 5 et 2-phénylethyle. Le groupe benzyle est préféré.

Des exemples représentatifs de groupes acyle aliphatiques n'ayant pas plus de 8 atomes de carbone pour R<sub>1</sub> sont les groupes acétyle, propionyle, butyryle, isobutyryle, pentanoyle, hexanoyle, heptanoyle, octanoyle, acryloyle et 10 crotonyle. Les groupes alcanoyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> sont particulièrement préférés.

Les groupes alkylène linéaires en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> pour R<sub>4</sub> peuvent être les groupes méthylène, éthylène, triméthylène et tétraméthylène.

15 Les groupes oxaalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> pour R<sub>4</sub> peuvent être, par exemple, les groupes 2-oxapropane-1,3-diyle ou 3-oxapentane-1,5-diyle.

20 Les groupes cycloalkyl-1,2-ène en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> ou cycloalcène-1,2-ylène en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> pour R<sub>4</sub> sont, par exemple, les groupes 1,2-cyclohexylène, 4-méthyl-1,2-cyclohexylène, 4-cyclohexène-1,2-ylène ou 4-méthyl-4-cyclohexène-1,2-ylène.

25 Des définitions préférées de R<sub>1</sub> sont l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, OH, alcoxy en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, allyle, benzyle ou acétyle, en particulier l'hydrogène ou le groupe méthyle.

Les composés de formule (I) préférés sont ceux dans lesquels

R<sub>2</sub> est une liaison directe, un groupe méthylène,

un groupe carbonyle ou un groupe  $\text{C}=\text{O}-\text{R}_4-$ ,

30 R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> non substitué ou substitué par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou benzyle non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

35 R<sub>4</sub> est un groupe alkylène linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,

$\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -CH_2-CH- \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -CH=C- \end{array}$ , oxaalkylène en  $C_2-C_4$ , cycloalkyl-1,2-ène en  $C_6-C_7$ , cycloalcène-1,2-ylène en  $C_6-C_7$  ou 1,2-phénylène,  
 R<sub>5</sub> est un groupe méthyle, alkyle en  $C_3-C_{18}$  ou alcényle en  $C_3-C_{18}$ , et

5 R<sub>6</sub> est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_2$ .

Les composés de formule (I) particulièrement préférés sont ceux dans lesquels

R<sub>2</sub> est une liaison directe, un groupe méthylène,

un groupe carbonyle ou un groupe  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R_4- \end{array}$ ,

10 R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en  $C_6-C_{18}$ , alcényle en  $C_6-C_{18}$ , cyclohexyle non substitué ou substitué par un à trois groupes alkyle en  $C_1-C_4$ ; ou benzyle non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en  $C_1-C_4$ ,

15 R<sub>4</sub> est un groupe éthylène, triméthylène,  $\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -CH_2-CH- \end{array}$ ,

$\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -CH=C- \end{array}$ ,  $-CH_2-O-CH_2-$ , 1,2-cyclohexylène, 4-méthyl-1,2-cyclohexylène, 4-cyclohexène-1,2-ylène, 4-méthyl-4-cyclohexène-1,2-ylène ou 1,2-phénylène,

R<sub>5</sub> est un groupe méthyle, alkyle en  $C_4-C_{18}$  ou  
 20 alcényle en  $C_4-C_{18}$ , et

R<sub>6</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

Les composés de formule (I) particulièrement intéressants sont ceux dans lesquels

R<sub>2</sub> est une liaison directe, un groupe méthylène ou

25 un groupe  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-R_4- \end{array}$ ,

R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en  $C_8-C_{18}$ , undécényle, octadécényle, cyclohexyle ou benzyle,

30 R<sub>4</sub> est un groupe éthylène, triméthylène,  $\begin{array}{c} R_5 \\ | \\ -CH_2-CH- \end{array}$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CH_2-O-CH_2-$ , 1,2-cyclohexylène ou 4-méthyl-1,2-cyclohexylène, et

R<sub>5</sub> est un groupe méthyle, alkyle en  $C_4-C_{12}$  ou alcényle en  $C_4-C_{12}$ .

Les composés de formule (I) qui offrent un intérêt particulier sont ceux dans lesquels

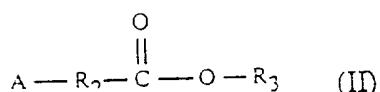
R<sub>1</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R<sub>2</sub> est une liaison directe ou un groupe  $-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,

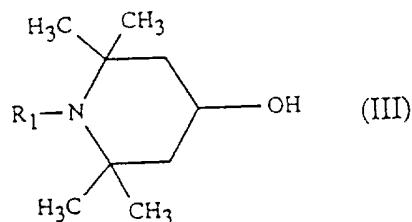
5 et

R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>.

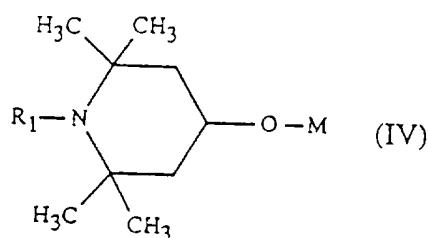
Les composés de la présente invention peuvent être préparés en faisant réagir un composé de formule (II)



où A est Cl ou Br, avec un pipéridinol de formule (III)

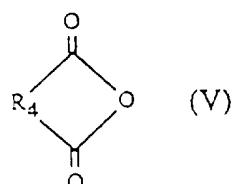


10 en neutralisant l'acide halogénhydrique libéré avec une base, de préférence minérale, par exemple l'hydroxyde ou le carbonate de sodium, potassium ou calcium, ou en faisant réagir un composé de formule (II) avec un composé de formule (IV)

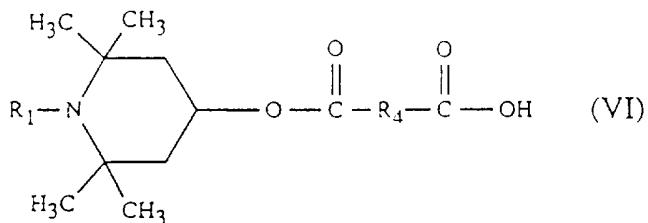


où M est Li, Na ou K.

15 Si R<sub>2</sub> est un groupe  $-\text{C}=\text{O}-\text{R}_4-$ , les composés de formule (I) sont de préférence préparés en faisant réagir un pipéridinol de formule (III) avec un anhydride de formule (V)



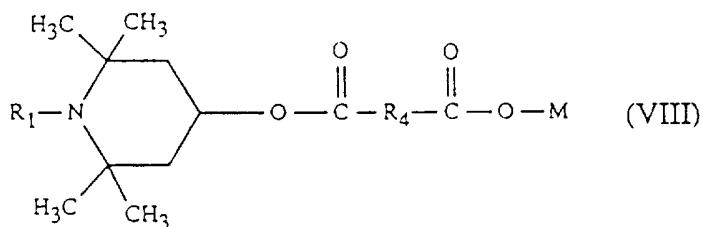
pour obtenir un hémi-ester de formule (VI)



qui est ensuite amené à réagir avec un composé de formule (VII)



- 5 A étant tel que défini ci-dessus, en présence d'une base organique, par exemple la triéthylamine ou la tributylamine, ou en faisant réagir un composé de formule (VII) avec un composé de formule (VIII)



M étant tel que défini ci-dessus.

- 10 Les diverses réactions peuvent être effectuées dans un solvant organique inerte, par exemple le toluène, le xylène, le dioxane, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide ou la N-méthyl-2-pyrrolidinone, en opérant à une température de -20°C à 15 180°C, de préférence de -10°C à 150°C.

Les pipéridinols de formule (III) sont préparés par réduction catalytique des 4-pipéridinones correspondantes ou par introduction, en utilisant les réactifs appropriés, du groupe R<sub>1</sub> (pour R<sub>1</sub> ≠ H) à la position 1 du 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinol.

20 Comme mentionné en introduction, les composés de la présente invention sont très efficaces pour améliorer la stabilité à la lumière, la stabilité à la chaleur et la stabilité contre l'oxydation de matières organiques, 25 en particulier de polymères et copolymères synthétiques.

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

1. Polymères de monoooléfines et dioléfines, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le polybut-5 1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfines telles que de cyclopentène ou de norbornène, le polyéthylène (qui peut facultativement être réticulé), par exemple le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse 10 densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBTL), le polyéthylène basse densité ramifié (PEBDR).

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

- a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).
- b) Polymérisation catalytique en utilisant un catalyseur qui contient normalement un ou plus d'un métal des Groupes IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique. Ces métaux ont habituellement un ou plus d'un ligand, typiquement des oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryles qui peuvent coordinés par des liaisons  $\pi$  ou  $\sigma$ . Ces complexes métalliques peuvent être sous la forme libre ou fixés sur des substrats, typiquement sur chlorure de magnésium, chlorure de titane-III, alumine ou oxyde de silicium activé. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être utilisés isolément dans la polymérisation ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, typiquement des alkylmétallos, des hydrures métalliques, des halogénures 20 25 30 35

d'alkylmétaux, des oxydes d'alkylmétaux ou des métaux-alkyloxannes, lesdits métaux étant des éléments des Groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique. Les activateurs peuvent être modifiés commodément avec d'autres groupes ester, éther, amine ou éther de silyle. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (Natta), TNZ (Du Pont), catalyseurs métallocènes ou à un seul site (CSS).

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

3. Copolymères de monooléfines et dioléfines entre elles ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple, les copolymères éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et ses mélanges avec le polyéthylène basse densité (PEBD), les copolymères propylène/but-1-ène, les copolymères propylène/isobutylène, les copolymères éthylène/but-1-ène, les copolymères éthylène/hexène, les copolymères éthylène/méthypentène, les copolymères éthylène/heptène, les copolymères éthylène/octène, les copolymères propylène/butadiène, les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères éthylène/acrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec l'oxyde de carbone ou les copolymères éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène tel que 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 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 d'autres polymères, par exemple des polyamides.

4. Résines hydrocarbonées (par exemple en C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), 5 y compris leurs produits de modification hydrogénés (par exemple des agents d'adhésivité), et les mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

5. Polystyrène, poly-(*p*-méthylstyrène), poly-( $\alpha$ -méthylstyrène).

10 6. Copolymères de styrène ou  $\alpha$ -méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, 15 styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; mélanges à grande résistance au choc de copolymères styréniques et d'un autre polymère, par exemple d'un polyacrylate, d'un polymère de diène ou d'un terpolymère éthylène/propylène/diène ; et copolymères séquencés de styrène tels que, par exemple, 20 styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène.

7. Copolymères greffés de styrène ou  $\alpha$ -méthylstyrène, par exemple styrène sur polybutadiène, styrène sur 25 copolymères polybutadiène-styrène ou polybutadiène-acrylonitrile ; styrène et acrylonitrile (ou méthacrylonitrile) sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et méthacrylate d'alkyle sur polybutadiène ; styrène et anhydride maléique sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et anhydride 30 maléique ou maléimide sur polybutadiène ; styrène et maléimide sur polybutadiène ; styrène et acrylates ou méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène ; styrène et acrylonitrile sur terpolymères éthylène/propylène/diène ; styrène et acrylonitrile sur polyacrylates d'alkyle ou 35 polyméthacrylates d'alkyle, styrène et acrylonitrile sur copolymères acrylate/butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères énumérés en 6), par exemple les

mélanges de copolymères connus en tant que polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Polymères halogénés tels que le polychloroprène, les caoutchoucs chlorés, le polyéthylène chloré ou chloro-  
5 sulfoné, les copolymères d'éthylène et d'éthylène chloré, les homo- et copolymères d'épichlorhydrine, en particulier les polymères de composés vinyliques halogénés, par exemple le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène,  
10 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  
15 en  $\alpha,\beta$  et leurs dérivés, tels que les polyacrylates et polyméthacrylates, les polyméthacrylates de méthyle, les polyacrylamides et les polyacrylonitriles.

10. Copolymères des monomères mentionnés en 9) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple  
20 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.

25 11. Polymères qui sont dérivés d'alcools et amines insaturés, ou de 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  
30 polyallyle ou la polyallylmélamine ; 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  
35 formés avec des éthers bisglycidyliques.

13. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène et les polyoxyméthylènes qui contiennent de l'oxyde d'éthylène

comme comonomère ; polyacétals modifiés avec des polyuréthannes thermoplastiques, des acrylates ou MBS.

14. Polyoxydes et polysulfures de phénylène et mélanges de polyoxydes de phénylène avec des polymères 5 styréniques ou des polyamides.

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

10 16. Polyamides et copolyamides qui sont dérivés de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'acides amino-carboxyliques ou des lactames correspondants, tels que le polyamide 4, le polyamide 6, le polyamide 6/6, les polyamides 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, le polyamide 11, 15 le polyamide 12, les polyamides aromatiques obtenus à partir de *m*-xylénediamine et d'acide adipique ; les polyamides préparés à partir d'hexaméthylénediamine et d'acide isophthalique et/ou téraphthalique et facultativement d'un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-2,4,4-triméthyl-20 hexaméthylène-téraphthalamide ou le poly-*m*-phénylène-isophthalamide ; et également les 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 25 exemple le polyéthylène-glycol, le polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol ; ainsi que les polyamides ou copolyamides modifiés par EPDM ou ABS ; et les polyamides condensés pendant la transformation (systèmes R.I.M. pour polyamides).

30 17. Polyurées, polyimides, polyamide-imides, et polybenzimidazoles.

18. Polyesters qui sont dérivés d'acides dicarboxyliques et de diols et/ou d'hydroxyacides carboxyliques ou les lactones correspondantes, par exemple le polytéraphthalate d'éthylène, le polytéraphthalate de butylène, 35 le polytéraphthalate de 1,4-diméthylolcyclohexane et les polyhydroxybenzoates, ainsi que les copolyétheresters

séquencés dérivés de polyéthers ayant des groupes terminaux hydroxyle ; et également les polyesters modifiés par des polycarbonates ou MBS.

19. Polycarbonates et polyestercarbonates.

5 20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéther-cétones.

10 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.

15 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.

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

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

26. Résines époxy réticulées qui sont dérivées de polyépoxydes, par exemple d'éthers bisglycidyliques ou de diépoxydes cycloaliphatiques.

30 27. Polymères naturels tels que la cellulose, le caoutchouc, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, tels que 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.

35 28. Mélanges de polymères tels que mentionnés ci-dessus, 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.

29. Matières organiques naturelles et synthétiques qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de tels composés, par exemple des huiles minérales, des graisses, huiles et cires animales et végétales, ou des huiles, 5 graisses et cires à base d'esters synthétiques (par exemple phtalates, adipates, phosphates ou trimellates) et également des mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales en tous rapports en poids, typiquement ceux utilisés comme compositions de filage, ainsi que les émulsions aqueuses de 10 ces matières.

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

Les composés de formule (I) conviennent en particulier pour améliorer la stabilité à la lumière, la stabilité à la chaleur et la stabilité contre l'oxydation de polyoléfines, notamment du polyéthylène et du polypropylène.

L'invention concerne également des compositions comprenant une matière organique qui est sujette à une 20 dégradation provoquée par la lumière, la chaleur et/ou l'oxydation et au moins un composé de formule (I).

Les composés de formule (I) peuvent être utilisés sous forme de mélanges avec des matières organiques en diverses proportions, selon la nature de la matière à 25 stabiliser, l'usage final et la présence d'autres additifs.

En général, il est approprié d'utiliser, par exemple, 0,01 à 5 % en poids des composés de formule (I) par rapport au poids de la matière à stabiliser, de préférence 0,05 à 1 %.

30 En général, les composés de formule (I) peuvent être ajoutés aux matières polymères avant, pendant ou après la polymérisation ou la réticulation desdites matières.

Les composés de formule (I) peuvent être incorporés aux matières polymères sous forme pure ou en étant encapsulés 35 dans des cires, huiles ou polymères.

Les composés de formule (I) peuvent être incorporés aux matières polymères par divers procédés tels que le

mélange à sec sous la forme de poudre, ou le mélange par voie humide sous la forme de solutions ou suspensions ou également sous la forme d'un mélange-maître ; dans ces opérations, le polymère peut être utilisé sous la forme de 5 poudre, granules, solutions, suspensions ou sous la forme de latex.

Les matières stabilisées avec les produits de formule (I) peuvent être utilisées pour la production d'objets moulés, pellicules, rubans, monofilaments, fibres, 10 revêtements de surface, etc.

Facultativement, d'autres additifs classiques pour polymères synthétiques, par exemple des antioxydants, absorbants de lumière UV, stabilisants au nickel, pigments, charges, plastifiants, agents antistatiques, ignifuges, 15 lubrifiants, inhibiteurs de corrosion et désactivateurs de métaux, peuvent être ajoutés aux mélanges des composés de formule (I) avec les matières organiques.

Des exemples particuliers d'additifs qui peuvent être utilisés en mélange avec les composés de formule (I) 20 sont comme suit :

#### 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, 25 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, 2-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, 30 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, 2,4-di-méthyl-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-didodécyl-35 thiométhyl-4-nonylphénol.

1.3. Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-*tert*-butylhydro-

quinone, 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone, 2,6-diphényl-4-octa-décyloxyphénol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, stéarate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle, 5 adipate de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle).

1.4. Tocophérols, par exemple :  $\alpha$ -tocophérol,  $\beta$ -tocophérol,  $\gamma$ -tocophérol,  $\delta$ -tocophérol et leurs mélanges (Vitamine E).  
1.5. Thioéthers de diphényle hydroxylés, par exemple : 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis(4-octylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol), 10 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylphénol), 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényl)disulfure.

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-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)-phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 20 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis[6-( $\alpha$ -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphénylbutane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptopbutane, 25 bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène, téréphtalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthylphényle, 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propane, 30 2,2-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-*n*-dodécylmercaptopbutane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

- 1.7. Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple : 3,5,3',5'-tétra-*tert*-butyl-4,4'-dihydroxy(éther de dibenzyle), 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylmercaptopoacétate d'octadécyle, tris-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, dithiotéré-5 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-hydroxybenzylmercaptopoacétate d'isoctyle.
- 1.8. Malonates hydroxybenzylés, par exemple : 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, 10 malonate de 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonate de didodécylmercaptopoéthyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis[4-(1,1,3,3-tétra-méthylbutyl)phényle].
- 15 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)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.
- 20 1.10. Composés triaziniques, par exemple : 2,4-bis(octyl-mercaptopo)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercaptopo-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercaptopo-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-25 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-30 4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).
- 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-35 4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, 5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, le sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.

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

1.13. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des alcools mono- ou polyhydriques, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.14. Esters de l'acide  $\beta$ -(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des alcools mono- ou polyhydriques, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.15. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des alcools mono- ou polyhydriques, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.16. Esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle-acétique, avec des alcools mono- ou polyhydriques, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nananediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.17. Amides de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triméthylènediamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine.

2. Absorbants de lumière UV et stabilisants à la lumière

2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :

20 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole,

25 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxypheényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis( $\alpha$ , $\alpha$ -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, mélange de

30 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, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxy-carbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole,

35 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-(2-(2-éthyl-

hexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)-phénylbenzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; le produit de transestérification de 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxy-carbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le polyéthylène-glycol 300 ; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, où R = 3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle.

10 2.2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octoxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

15 2.3. Esters d'acides benzoïques substitués et non substitués, 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.

20 2.4. Acrylates, par exemple :  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'éthyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'isooctyle,  $\alpha$ -carbo-méthoxycinnamate de méthyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -méthyl-p-méthoxy-cinnamate de méthyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -méthyl-p-méthoxycinnamate de butyle,  $\alpha$ -carbaméthoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle et N-( $\beta$ -carbaméthoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

25 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 autres ligands tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques, par exemple l'ester méthylique ou éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes du nickel avec des cétoximes tels que celui de 2-hydroxy-

4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans autres ligands.

- 2.6. Amines à empêchement stérique, par exemple : sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), *n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), produit de condensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, produit de condensation 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'-(1,2-éthanediyl)-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-triaza-spiro[4.5]décane-2,4-dione, sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-diamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit 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, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et 1,2-bis(3-aminopropylamino)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.
- 35 2.7. Oxamides, par exemple : 4,4'-di-octyloxyoxanilide, 2,2'-di-éthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide,

2-éthoxy-2'-éthyloxanilide, 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 et mélanges d'ortho- et para-méthoxy-oxanilides disubstitués 5 et mélanges de *o*- et *p*-éthoxy-oxanilides disubstitués.

2.8. 2-(2-hydroxyphényle)-1,3,5-triazines, par exemple : 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényle)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényle)-4,6-bis(2,4-diméthylphényle)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényle)-4,6-bis(2,4-diméthylphényle)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényle)-6-(2,4-diméthylphényle)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényle)-4,6-bis(4-méthylphényle)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényle)-4,6-bis(2,4-diméthylphényle)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényle]-4,6-bis(2,4-diméthyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)phényle]-4,6-bis(2,4-diméthyl)-1,3,5-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényloxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhyclazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, dihydrazide de bis(benzylidène)oxalyle, oxanilide, dihydrazide d'isophthaloyle, bisphénylhydrazide de sébacoyle, dihydrazide de N,N'-diacétyladipole, dihydrazide de N,N'-bis(salicyloyl)oxalyle, dihydrazide de N,N'-bis(salicyloyl)-thiopropionyle.

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), 30 phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryl-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, tri-phosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-iso-octyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyl-dibenz[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.
- 5 10 5. Hydroxylamines, par exemple : dibenzylhydroxylamine, dioctylhydroxylamine, didodécylhydroxylamine, ditétradécylhydroxylamine, dihexadécylhydroxylamine, dioctadécylhydroxylamine, benzoate de 1-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle ou sébacate de bis(1-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle).
- 15 20 6. Composés éliminant les peroxydes, par exemple : esters d'acide  $\beta$ -thiodipropionique; par exemple les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécyle, mercapto-benzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptopbenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis( $\beta$ -dodécylmercapto)propionate de pentaérythritol.
7. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.
- 25 30 8. 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 bénenate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatacécholate d'antimoine ou pyrocatachécholate d'étain.
- 35 9. Agents de nucléation, par exemple : acide 4-*tert*-butylbenzoïque, acide adipique, acide diphenylacétique.
10. Charges et agents de renforcement, par exemple : carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, amiante, talc,

kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite.

11. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnats, pigments, agents d'avivage 5 optique, ignifuges, agents antistatiques et agents gonflants.

12. Benzofurannones et indolinones, par exemple celles connues d'après US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, 10 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-[2-hydroxyéthoxy]phényl)benzofuranne-2-one], 15 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.

Les composés de formule (I) peuvent également être 20 utilisés comme stabilisants, notamment comme stabilisants à la lumière, pour presque toutes les matières connues dans le domaine de la reproduction photographique et d'autres techniques de reproduction, par exemple comme décrit dans *Research Disclosure* 1990, 31429 (pages 474 à 480).

25 La présente invention est illustrée plus en détail par plusieurs exemples de la préparation et de l'utilisation des composés de formule (I) ; ces exemples ne sont donnés qu'à titre illustratif et n'impliquent aucune limitation.

Exemple 1 : Préparation du carbonate de tétradécyle et de  
30 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyle

On ajoute lentement 27,7 g (0,1 mol) de chlorocarbonate de tétradécyle à une solution de 19,4 g (0,1 mol) de chlorhydrate de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinol dans 150 ml de dichlorométhane, en maintenant la température 35 entre 0°C et 5°C. Après la fin de l'addition, le mélange est agité pendant 2 heures à la température ambiante et

une solution de 8,8 g (0,22 mol) de NaOH dans 50 ml d'eau est ensuite ajoutée lentement, avec refroidissement à -10°C.

Le mélange est agité pendant 30 minutes et, après séparation de la phase aqueuse, la phase organique est 5 déshydratée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évaporée et le résidu est distillé sous vide.

Le produit obtenu a un point d'ébullition de 195-196°C/30 Pa et se solidifie avec un point de fusion de 27-29°C.

10 Analyse pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{NO}_3$

Calculé : C-72,49 % ; H-11,91 % ; N-3,52 %

Trouvé : C-72,42 % ; H-11,94 % ; N-3,49 %

Exemple 2 : Préparation du carbonate d'octadécyle et de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyde

15 Le produit est préparé comme décrit à l'Exemple 1 en faisant réagir 33,3 g (0,1 mol) de chlorocarbonate d'octadécyle avec 19,4 g (0,1 mol) de chlorhydrate de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinol dans 150 ml de dichlorométhane. Après traitement avec une solution aqueuse de NaOH, 20 le produit obtenu a un point de fusion de 54-55°C.

Analyse pour  $\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{NO}_3$

Calculé : C-74,12 % ; H-12,22 % ; N-3,09 %

Trouvé : C-73,97 % ; H-12,14 % ; N-3,10 %

Exemple 3 : Préparation du carbonate de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pyridyle et de tétradécyle

25 On ajoute lentement 27,7 (0,1 mol) de chlorocarbonate de tétradécyle à une solution de 19,3 g (0,1 mol) du sel de sodium de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinol dans 150 ml de toluène, en maintenant la température à 0°C. 30 Après la fin de l'addition, le mélange est agité pendant 2 heures à la température ambiante, lavé à l'eau, déshydraté sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évaporé. Le résidu est distillé sous vide. Le produit obtenu a un point d'ébullition de 172-174°C/30 Pa et se solidifie avec un point de fusion de 32-34°C.

35 Analyse pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{NO}_3$

Calculé : C-72,94 % ; H-12,00 % ; N-3,40 %

Trouvé : C-72,91 % ; H-11,96 % ; N-3,42 %

Exemple 4 :

- a) Préparation du succinate de mono(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle)

On ajoute lentement une solution de 68,5 g (0,4 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinol dans 150 ml de N,N-diméthylacétamide anhydre à une solution, chauffée à 60°C, de 40 g (0,4 mol) d'anhydride succinique dans 50 ml de N,N-diméthylacétamide anhydre. Après la fin de l'addition, le mélange est chauffé pendant 2 heures à 110°C, le solvant est évaporé et le résidu est cristallisé dans l'acéto-nitrile. Le produit obtenu fond à 163-165°C.

- b) Préparation du succinate d'octyle et de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle

Un mélange de 35,3 g (0,13 mol) de succinate de mono(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), 25,1 g (0,13 mol) de 1-bromooctane et 13,2 g (0,13 mol) de triéthylamine dans 70 ml de N,N-diméthylacétamide anhydre est chauffé pendant 4 heures à 85°C. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute 200 ml d'eau et 150 ml de toluène et une solution de 18 g (0,13 mol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 50 ml d'eau est ensuite ajoutée lentement. Après la fin de l'addition, le mélange est agité pendant 15 minutes, la phase aqueuse est séparée et la phase organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et évaporée. Le résidu est distillé sous vide.

Le produit obtenu a un point d'ébullition de 170°C/400 Pa.

Analyse pour C<sub>22</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>4</sub>

Calculé : C-68,89 % ; H-10,77 % ; N-3,65 %

Trouvé : C-68,20 % ; H-10,74 % ; N-3,61 %

Exemple 5 :

- 30 a) Préparation du succinate de mono(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle)

On ajoute lentement 62,9 g (0,4 mol) de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinol à une solution, chauffée à 60°C, de 40 g (0,4 mol) d'anhydride succinique dans 200 ml de N-méthyl-2-pyrrolidinone anhydre. Le mélange est agité pendant 1 heure à 60°C, puis mis à refroidir à la température ambiante. Le précipité qui s'est formé est séparé par

filtration, lavé avec un peu de N-méthyl-2-pyrrolidinone, puis avec de l'éthanol tiède et enfin séché sous vide. Le produit obtenu fond à 263-265°C.

b) Préparation du succinate de dodécyle et de

5      2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle

Le produit est préparé comme décrit à l'Exemple 4b en faisant réagir 30,9 g (0,12 mol) de succinate de mono-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle) avec 29,9 g (0,12 mol) de 1-bromododécane en présence de 12,1 g (0,12 mol) de tri-éthylamine. Le produit obtenu a un point d'ébullition de 195°C/530 Pa.

Analyse pour  $C_{25}H_{47}NO_4$

Calculé : C-70,54 % ; H-11,13 % ; N-3,29 %

Trouvé : C-70,10 % ; H-11,07 % ; N-3,26 %

15    Exemple 6 : Préparation du succinate de dodécyle et de  
1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle

Le produit est préparé comme décrit à l'Exemple 4b en faisant réagir 27,1 g (0,1 mol) de succinate de mono-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle) avec 24,9 g (0,1 mol) de 1-bromododécane en présence de 10,1 g (0,1 mol) de triéthylamine. Le produit a un point d'ébullition de 190°C/400 Pa.

Analyse pour  $C_{26}H_{49}NO_4$

Calculé : C-71,03 % ; H-11,23 % ; N-3,19 %

25    Trouvé : C-70,65 % ; H-11,17 % ; N-3,16 %

Exemple 7 : Préparation du succinate d'octadécyle et de  
1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle

Le produit est préparé comme décrit à l'Exemple 4b en faisant réagir 27,1 g (0,1 mol) de succinate de mono-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle) avec 33,3 g (0,1 mol) de 1-bromo-octadécane en présence de 10,1 g (0,1 mol) de triéthylamine. Le produit obtenu a un point de fusion de 38-40°C après cristallisation dans l'acétonitrile.

Analyse pour  $C_{32}H_{61}NO_4$

35    Calculé : C-73,37 % ; H-11,74 % ; N-2,67 %

Trouvé : C-73,30 % ; H-11,63 % ; N-2,64 %

Exemple 8 : Action de stabilisation à la lumière dans des plaques de polypropylène

On mélange 1 g de chacun des composés indiqués au Tableau 1, 1 g de phosphite de tris(2,4-di-*t*-butylphényle), 5 0,5 g de tétrakis[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate] de pentaérythritol, 1 g de stéarate de calcium et 1 g de Filofin Blue G dans un turbomélangeur avec 1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice de fluidité de 4 g/10 minutes (mesuré à 230°C et 2,16 kg). Les mélanges 10 obtenus sont extrudés à une température de 200-230°C pour former 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 exposées dans un Weather-O-Meter de modèle 65 Wr (ASTM D2565-85) avec une 15 température de panneau noir de 63°C jusqu'à l'apparition d'une fragilisation de surface (farinage). Une plaque de polypropylène préparée dans les mêmes conditions que celles indiquées ci-dessus, mais sans addition des composés de l'invention, est exposée à titre de comparaison. Dans le 20 Tableau 1, le temps d'exposition nécessaire pour atteindre ce début de fragilisation est donné en heures. L'effet de stabilisation est d'autant meilleur que le temps est plus long.

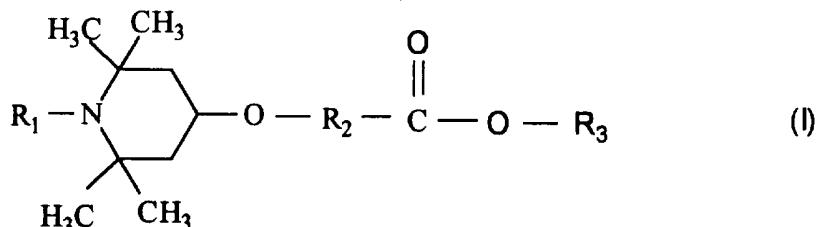
TABLEAU 1

25	Stabilisant	Temps de farinage (heures)
Aucun		570
Produit de l'Exemple 1		4900
Produit de l'Exemple 2		4680
Produit de l'Exemple 4		4400

## REVENDICATIONS

1. Composé, caractérisé en ce qu'il est représenté par la formule (I)

5



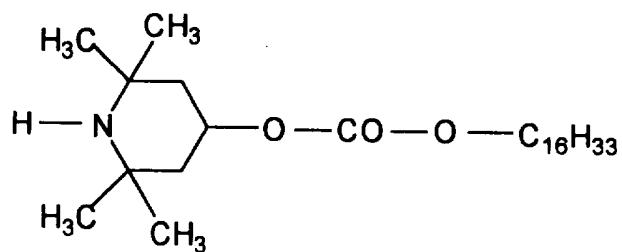
dans laquelle

R<sub>1</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, O°,  
 10 OH, CH<sub>2</sub>CN, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; ou acyle aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

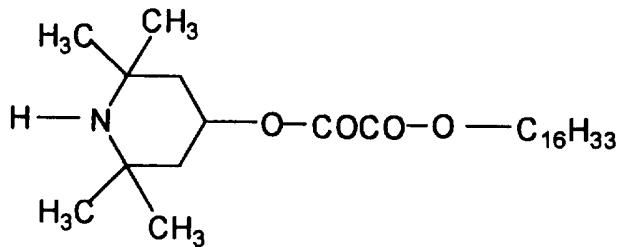
15 R<sub>2</sub> est une liaison directe, un groupe méthylène,  
 un groupe carbonyle ou un groupe -C=O-R<sub>4</sub>-, le groupe  
 20 R<sub>4</sub> étant lié au groupe -C-O-R<sub>3</sub>,  
 R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> non substitué ou substitué par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

25 R<sub>4</sub> est un groupe alkylène linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 R<sub>5</sub>            R<sub>6</sub>  
 |            |  
 -CH<sub>2</sub>-CH-, -CH=C-, oxaalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, cycloalkyl-  
 30 1,2-ène en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> ou cycloalcène-1,2-ylène en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>,  
 R<sub>5</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, et  
 R<sub>6</sub> est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, étant entendu que les composés de formules

35



et



sont exclus.

5        2. Composé de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $\text{R}_1$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , OH, alcoxy en  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ , cycloalcoxy en  $\text{C}_5-\text{C}_8$ , allyle, benzyle ou acétyle.

10      3. Composé de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que

$\text{R}_2$  est une liaison directe, un groupe méthylène,

un groupe carbonyle ou un groupe  $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_4-$ ,

15       $\text{R}_3$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_5-\text{C}_{18}$ , alcényle en  $\text{C}_5-\text{C}_{18}$ , cycloalkyle en  $\text{C}_5-\text{C}_8$  non substitué ou substitué par un à trois groupes alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ; ou benzyle substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

20       $\text{R}_4$  est un groupe alkylène linéaire en  $\text{C}_1-\text{C}_3$ ,  
 $\begin{array}{cc} \text{R}_5 & \text{R}_6 \\ | & | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- & -\text{CH}=\text{C}- \end{array}$

oxaalkylène en  $\text{C}_2-\text{C}_4$ , cycloalkyl-1,2-ène en  $\text{C}_6-\text{C}_7$  ou cycloalcène-1,2-ylène en  $\text{C}_6-\text{C}_7$ ,

25       $\text{R}_5$  est un groupe méthyle, alkyle en  $\text{C}_3-\text{C}_{18}$  ou alcényle en  $\text{C}_3-\text{C}_{18}$ , et

$\text{R}_6$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_2$ .

4. Composé de formule (I) selon la revendication 1, caractérisé en ce que

30       $\text{R}_2$  est une liaison directe, un groupe méthylène,

O  
||  
un groupe carbonyle ou un groupe  $-C-R_4-$ ,  
R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en  
5 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, cyclohexyle non substitué ou substitué par un à  
trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou benzyle substitué sur  
le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

10 R<sub>4</sub> est un groupe éthylène, triméthylène,  $-CH_2-CH-$ ,  
R<sub>6</sub>  
|  
-CH=C-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, 1,2-cyclohexylène, 4-méthyl-  
15 1,2-cyclohexylène, 4-cyclohexène-1,2-ylène ou 4-méthyl-  
4-cyclohexène-1,2-ylène,  
R<sub>5</sub> est un groupe méthyle, alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> ou  
alcényle en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, et  
R<sub>6</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

20 5. Composé de formule (I) selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que  
R<sub>2</sub> est une liaison directe, un groupe méthylène ou  
un

25 O  
||  
groupe  $-C-R_4-$ ,  
R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, undécényle,  
octadécényle ou cyclohexyle,

30 R<sub>4</sub> est un groupe éthylène, triméthylène,  $-CH_2-CH-$ ,  
-CH=C-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, 1,2-cyclohexylène ou 4-méthyl-1,2-  
cyclohexylène, et

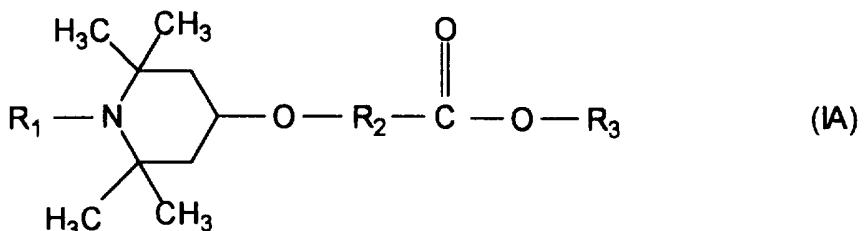
35 R<sub>5</sub> est un groupe méthyle, alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> ou  
alcényle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

6. Composé de formule (I) selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que

R<sub>1</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

40 O  
||  
R<sub>2</sub> est une liaison directe ou un groupe  $-C-CH_2-CH_2-$ ,  
et  
R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>.

7. Composition contenant une matière organique sujette à une dégradation provoquée par la lumière, la chaleur ou l'oxydation, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé de formule (IA)



5

dans laquelle

R<sub>1</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, O°, OH, CH<sub>2</sub>CN, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué

10 ou substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou acyle aliphatique en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sub>2</sub> est une liaison directe, un groupe méthylène,

15 un groupe carbonyle ou un groupe  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{R}_4- \end{array}$ , le groupe R<sub>4</sub>

étant lié au groupe  $-\text{C}-\text{O}-\text{R}_3$ ,

20 R<sub>3</sub> est un groupe alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> non substitué ou substitué par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

25 R<sub>4</sub> est un groupe alkylène linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,



30 phénylène,

R<sub>5</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, et

R<sub>6</sub> est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

8. Composition selon la revendication 7,

35 caractérisée en ce que la matière organique est un polymère synthétique.

9. Composition selon la revendication 8,  
caractérisée en ce qu'elle contient d'autres additifs  
classiques pour les polymères synthétiques, en plus du  
ou des composés de formule (IA).

5 10. Composition selon la revendication 7,  
caractérisée en ce que la matière organique est une  
polyoléfine.

10 11. Composition selon la revendication 7,  
caractérisée en ce que la matière organique est un  
polyéthylène ou un polypropylène.

12. Procédé pour stabiliser une matière organique  
contre une dégradation provoquée par la lumière, la  
chaleur ou l'oxydation, caractérisé en ce qu'on  
incorpore ou applique à cette matière au moins un  
15 composé de formule (IA) tel que défini dans la  
revendication 7.

13. Utilisation d'un composé de formule (IA) tel que  
défini dans la revendication 7, pour stabiliser une  
matière organique contre une dégradation provoquée par  
20 la lumière, la chaleur ou l'oxydation.



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

Numéro de la demande  
nationale

BO 5165  
BE 9400661

### DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
P, X	POLYMER INTERNATIONAL, vol.34, no.4, 1994 pages 443 - 447 Davidson, Iain G.; Cameron, G. Gordon 'The effect of polymers on the crystallization of n-alkanes from solution. Part 1. Preparation and investigation of spin-labeled fumarate-vinyl acetate copolymers' voir RN 157994-52-0, 2-Butenedioic acid (E)-, octyl 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl ester ---	1-5	C07D211/46 C08K5/3435
X	RESEARCH DISCLOSURES, vol.263, 1986 pages 166 - 169 Van Maele, Luc; Van de Sande, Christian; Janssens, Wilhelm 'Color image-recording element comprising 2,2,6,6-tetramethylpiperidine antifading agents' voir RN 101829-16-7, Carbonic acid, hexadecyl 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl ester ---	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	DE-A-23 52 606 (SANKYO) 22 Mai 1974 voir RN 53185-28-7, 2-Butenoic acid, 3-[(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)oxy]-, cyclohexyl ester ---	1-13	C07D
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 41 (P-429) 18 Février 1986 & JP-P-60 188 959 (SUMITOMO) 26 Septembre 1985 * abrégé * voir RN 101003-87-6, Carbonic acid, phenylmethyl 2,2,6,6-tetramethyl-1-(2-propenyl)-4-piperidinyl ester --- ---	1-5	
2		Date d'achèvement de la recherche 9 Mai 1995	Examinateur Kissler, B
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			



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

Numeros de la demande  
nationale

BO 5165  
BE 9400661

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
P,A	WO-A-93 15063 (HOECHST CELANESE) 5 Août 1993 voir RN 155982-93-7, Butanedioic acid, 4-acetylphenyl 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl ester * exemple 10 * ----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
X	WO-A-89 01474 (PENNWALT CORP.) 23 Février 1989 * exemple 3 * -----	1-4	
2			
Date d'achèvement de la recherche 9 Mai 1995		Examinateur Kissler, B	
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons ..& .. : membre de la même famille, document correspondant			

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

BO 5165  
BE 9400661

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.

09-05-1995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE-A-2352606	22-05-74	JP-A-	49062543	18-06-74
		CA-A-	1015358	09-08-77
		CH-A-	592128	14-10-77
		DE-A-	2365369	12-09-74
		FR-A, B	2203814	17-05-74
		GB-A-	1394952	21-05-75
		NL-A-	7314506	23-04-74
		US-A-	3984371	05-10-76
WO-A-9315063	05-08-93	EP-A-	0625971	30-11-94
WO-A-8901474	23-02-89	US-A-	4822883	18-04-89
		EP-A-	0377633	18-07-90
		JP-T-	3501381	28-03-91