



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012986A3

NUMERO DE DEPOT : 09800358

Classif. Internat. : C07D C08K C08G

Date de délivrance le : 03 Juillet 2001

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 Mai 1998 à 15H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CLARIANT GMBH
Brüningstrasse 50, D-65929 FRANKFURT AM MAIN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de
Livourne 7, -B 1060 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : NOUVEAUX COMPOSES A BASE DE DERIVES DE POLYALKYL-1-OXA
DIAZASPIRODECANE.

PRIORITE(S) 13.05.97 DE DEA19719944

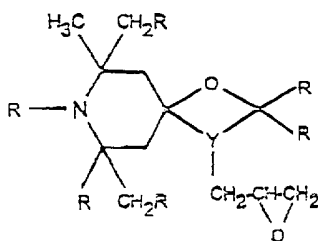
ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Juillet 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

NOUVEAUX COMPOSÉS À BASE DE DÉRIVÉS DE
POLYALKYL-1-OXA-DIAZASPIRODÉCANE

La stabilisation de matières polymères contre
5 l'influence nocive du rayonnement riche en énergie fait
l'objet de recherches intenses. Dans les dernières
années, on a développé un grand nombre d'agents
photoprotecteurs à base d'amines à empêchement stérique
10 qui assurent la stabilisation de la matière polymère de
manière très satisfaisante. Néanmoins, précisément les
stabilisants à basse masse molaire de cette classe de
substances comportent des inconvénients, à savoir une
extractibilité facile et une volatilité élevée à partir
15 du polymère à stabiliser, de façon que après une
certaine durée d'utilisation, il se produit une
décomposition non désirée de la matière. Pour cette
raison, on a préparé un grand nombre de stabilisants
polymères à base d'amines à empêchement stérique,
20 lesquels ne possèdent pas, ou seulement dans une mesure
moindre, les inconvénients précités. A titre d'exemples
de stabilisants, citons ceux décrits par exemple par les
fascicules de brevets EP-A-93693, DE-A-2719131, EP-A-
343717 et EP-A-402889. Toutefois, il existe un besoin
constant en nouveaux stabilisants plus performants, qui
25 possèdent des propriétés améliorée d'application et de
protection contre la lumière.

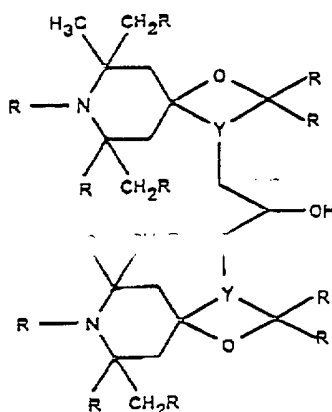
Le fascicule de brevet EP-A-28317 décrit la
préparation et la polymérisation, le fascicule de brevet
EP-A-402889 décrit la polymérisation améliorée de
30 composés de formule générale



pour obtenir des stabilisants oligomères ou polymères, alors que le dépôt de brevet allemand n° 19608163.7 décrit une méthode de préparation efficace, à haut rendement et non polluante de tels stabilisants.

5 La demande de brevet européen 95 109 777.3 et le fascicule de brevet EP-A-57885 (cf. l'Exemple 11 de cette publication), décrivent des dérivés de composés de formule générale

10

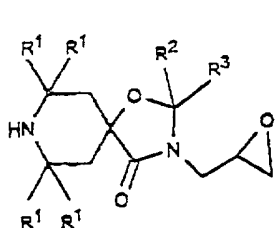


15

20 pour lesquels il s'agit de photoprotecteurs nouveaux, performants.

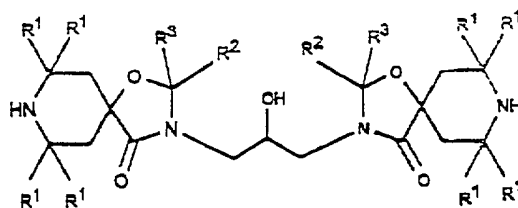
De façon surprenante, on a trouvé maintenant que par réaction de composés de formule (I) avec des composés de formule (II)

25



30

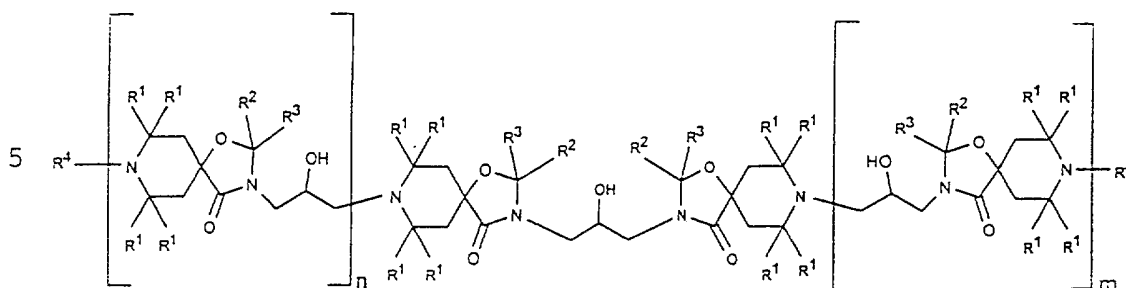
(I)



(II)

on peut obtenir des nouveaux stabilisants de formule (III).

35 L'objet de l'invention concerne donc de nouveaux composés de formule générale (III)



(III),

10

dans laquelle

n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 100, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps.

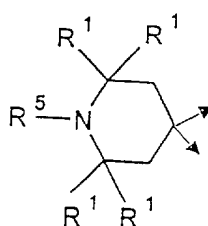
15 R^1 représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C_5-C_7 ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

R^2 et R^3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie, un cycle à 5 à 13 chaînons, ou ensemble

20

avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV)

25



(IV)

30 R^4 et R^5 , indépendamment l'un de l'autre, représentent soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C_1-C_{22} , un radical oxygène O^* , $-OH$, $-NO$, $-CH_2CN$, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C_1-C_{30} , un groupe cycloalkyloxy en C_5-C_{12} , un groupe aryloxy en C_6-C_{10} , le reste aryle pouvant être substitué en

35

plus, un groupe arylalkyloxy en C_7-C_{20} , le reste

- aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₁₀, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₁₀, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₄.
5 Conviennent également des composés de formule (III), dans lesquels
n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 10, n et m ne pouvant pas être 0 en même
10 temps,
R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C₆, ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou
15 forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 6 à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV),
R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre représentent
20 soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₅, un radical oxygène O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₁₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₆, un groupe aryloxy en C₆-C₇, le reste aryle pouvant être substitué en plus,
25 un groupe arylalkyloxy en C₇-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₆, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué
30 sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₄.
On préfère plus particulièrement des composés de formule (III), dans lesquels
n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 5, n et m ne pouvant pas être 0 en même
35 temps,
R¹ représente un groupe méthyle,

R^2 et R^3 forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV),

- 5 R^4 et R^5 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène des groupes méthyle, acétyle, octyloxy ou cyclohexyloxy.

L'invention concerne également un procédé général de préparation de composés de formule (III), ainsi que
10 leur utilisation pour la stabilisation de matière organique ainsi qu'une matière organique, de préférence polymère, stabilisée par des composés de formule (III), en particulier des matières plastiques, peintures, vernis et huiles ou leurs précurseurs.

- 15 On prépare les composés de formule générale (III) avec R^4 = hydrogène par réaction de composés de formule générale (I) avec des composés de formule générale (II). Pour préparer les composés (III), on peut faire appel aux procédés déjà connus, comme par exemple ceux décrits
20 par C. Ferri, *Reaktionen des organischen Synthese*, 1978, page 504, ou Houben-Weil, vol. VI/3, page 456 ou vol. XI/1, page 311. On peut réaliser la réaction avec ou sans solvant ; comme solvants conviennent de préférence des solvants aprotiques à haut point d'ébullition, comme
25 par exemple le toluène, le xylène, le mésitylène ou la décaline. On peut réaliser la réaction avec ou sans catalyseur (notamment par voie thermique), en tant que catalyseurs conviennent des bases, de préférence des sels métalliques, notamment des hydroxydes de métaux
30 alcalins, comme par exemple NaOH ou KOH. Un procédé de préparation préféré est la réaction de (I) et de (II) directement en substance, sans solvant et sans catalyseur. Pour ce faire, on polymérise (I) et (II) dans un domaine de rapports molaires de 1:1
35 (équimolaire) à 100:1, dans un domaine de températures de 100 à 300 °C, de préférence de 120 à 250 °C, en

particulier de 160 à 220 °C, de préférence à l'abri de l'oxygène. Une polymérisation sous vide sans solvant est particulièrement appropriée. Ce faisant, il se forme après la préparation une résine amorphe, solide, incolore. On peut contrôler la masse molaire de l'oligomère ou du polymère résultant en fonction de la température, du rapport molaire utilisé des composés de départ et/ou de la durée réactionnelle. Les méthodes pour une modification ultérieure de R⁴ (R⁴ n'étant pas l'hydrogène) sont bien connues de l'état de la technique, par exemple par les fascicules de brevets EP-A-0 705 896 ou EP-A-0 690 060. De la plus haute importance sont avant tout les dérivés du composé (III) où R⁴ = H ou R⁴ = méthyle.

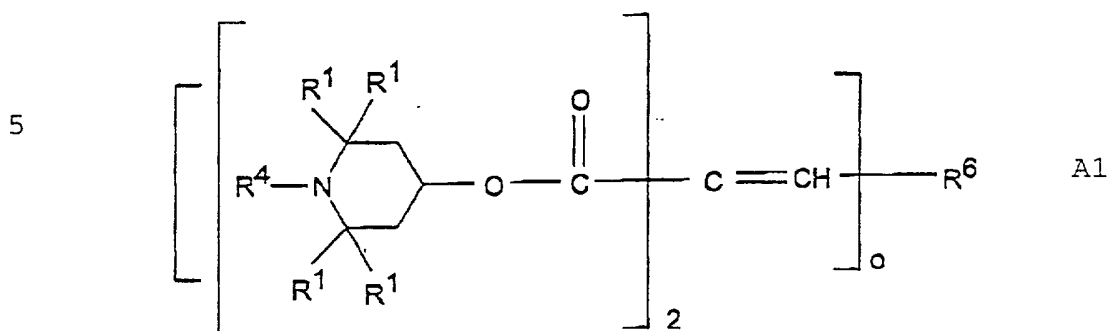
Les composés conformes à l'invention conviennent parfaitement à la stabilisation de matière organique contre l'influence de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur. On peut les ajouter à la matière à stabiliser avant, pendant ou après la polymérisation, sous forme solide, fondue, dissous dans des solvants ou aussi sous forme de mélange-maître. Les solutions peuvent contenir le nouveau stabilisant dans une concentration par exemple de 5 à 80 % ; un mélange-maître convient en particulier lorsqu'il contient le nouveau stabilisant dans une concentration de 1 à 80 %, mais de préférence de 5 à 30 %, le reste dans le mélange-maître étant un polymère compatible avec le polymère à stabiliser. Aussi bien la solution que le mélange-maître peuvent contenir en plus d'autres stabilisants ou matières efficaces, comme par exemple des absorbeurs UV, des antioxydants, des pigments, des pièges à acide ou des charges. De préférence, on utilise les nouveaux stabilisants de façon telle qu'ils soient contenus dans le polymère à stabiliser dans une concentration de 0,001 à 5 % en poids, de préférence de 0,02 à 2 % en poids, par rapport à la matière organique, soit seuls, soit en combinaison.

avec d'autres additifs. Par matière organique, on doit entendre par exemple des précurseurs de matières plastiques, des peintures, des vernis et des huiles, mais en particulier des matières plastiques, des
5 peintures, des vernis et des huiles eux mêmes.

Les composés de formule générale (III) conviennent en particulier à la stabilisation de feuilles, de fibres, de bandes, de multifilaments, de tissus, d'articles extrudés, soufflés, coulés par injection,
10 emboutis, de vernis en poudre, d'encre d'imprimerie, de toners couleur, de matières photographiques, de pigments, de mordants de bois, de cuir, de peintures pour bâtiment, de peintures de protection de construction métalliques, d'huiles lubrifiantes,
15 d'huiles machines, de bitume ou d'asphalte et pour la stabilisation de composés ayant tendance à la polymérisation spontanée.

On peut aussi utiliser avantageusement les composés conformes à l'invention de formule (III) en
20 combinaison avec d'autres stabilisants. Le résultat de ces nouvelles combinaison sont des mélanges avec un profil de caractéristiques amélioré par rapport aux composants individuels, comme par exemple des effets de synergie dans la photoprotection.

25 Particulièrement avantageuse est la combinaison des composés de formule (III) avec des stabilisants HALS monomères dans un rapport pondéral de 10:1 à 1:10. Des combinaisons de stabilisants HALS monomères et polymères sont décrites par exemple par les fascicules de brevets
30 EP-A-80431 et EP-A-632092. Particulièrement avantageuse est la combinaison conforme à l'invention de (III) avec des composés de formules A1 à A10.



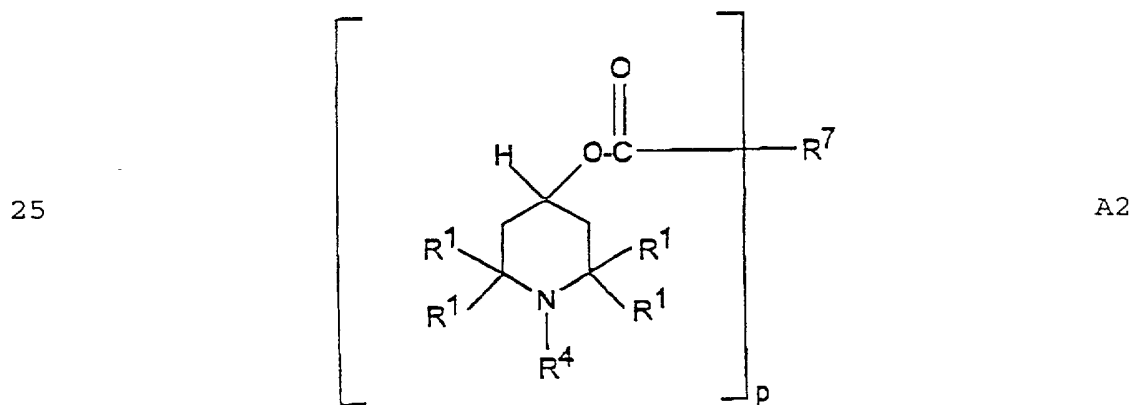
où

R¹ et R⁴ ont les significations données ci-dessus,

R⁶ représente un reste aromatique substitué une ou
 15 plusieurs fois par un atome d'hydrogène, des
 groupes alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, halogène,
 cyano, carboxy, nitro, amino, (alkyl en C₁-C₄)-
 amino, di(alkyl en C₁-C₄)amino ou acyle,

o vaut 1 ou 2,

20



où

R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe
 cycloalkyle en C₅-C₇, ou un groupe alkyle en
 C₁-C₁₂,

35 R⁴ représente soit un atome d'hydrogène soit un
 groupe alkyle en C₁-C₁₂, un radical oxygène O*,

-OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₃₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₁₂, un groupe aryloxy en C₆-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C₇-C₂₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₁₀, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₁₀, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₄,

p vaut 1 ou 2 et

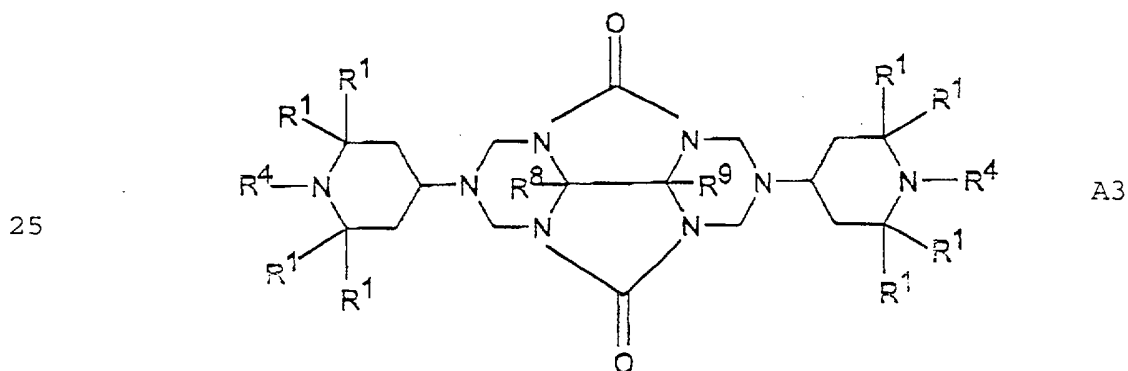
pour p = 1

R⁷ représente un groupe alkylé en C₁-C₂₂, oxaalkyle en C₂-C₁₈, thiaalkyle en C₂-C₁₈, azaalkyle en C₂-C₁₈ ou alcényle en C₂-C₈,

pour p = 2

R⁷ représente un groupe alkylène en C₁-C₂₂, oxaalkylène en C₂-C₁₈, thiaalkylène en C₂-C₁₈, azaalkylène en C₂-C₁₈ ou alcénylène en C₂-C₈,

20



25

où

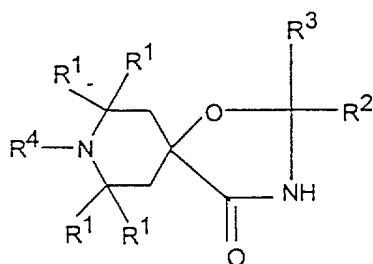
30 R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C₅-C₇, ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,

R⁴ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₁₂, un radical oxygène O*,
 35 -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₃₀, un groupe cycloalkyloxy en

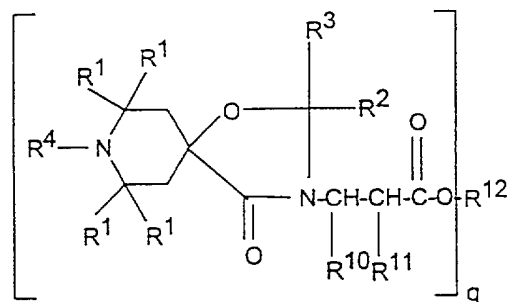
C₅-C₁₂, un groupe aryloxy en C₆-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe aryl-alkyloxy en C₇-C₂₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₁₀, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₁₀, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉, non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₄,

R⁸ et R⁹, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₆, aralkyle en C₇-C₁₂, ester d'aryle ou d'acide carboxylique,

R⁸ et R⁹ ensemble représentent un groupe tétraméthyle ou pentaméthyle



A 4



A 5

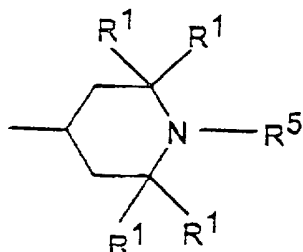
25 où

R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C₅-C₇, ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,

30 R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 5 à 13 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV),

35 R⁴ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₁₂, un radical oxygène O*,

- OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₃₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₁₂, un groupe aryloxy en C₆-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C₇-C₂₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₁₀, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₁₀, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₄,
- q vaut 1 ou 2,
- R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, des groupes méthyle, phényle ou carbalcoxy en C₁-C₂₁,
- R¹¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- R¹² pour q = 1, représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₂₁, alcényle en C₂-C₂₂, cycloalkyle C₅-C₁₂, un radical de formule



- où
- R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C₅-C₇, ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,
- R⁵ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₁₂, un radical oxygène O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₃₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₁₂, un groupe aryloxy en C₆-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C₇-C₂₀, le reste aryle pouvant être

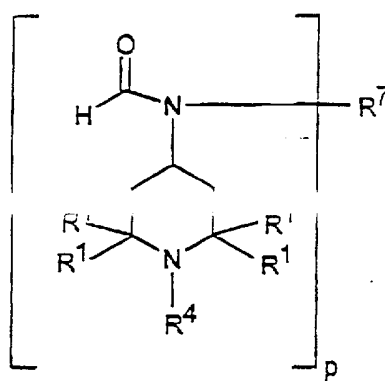
substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₁₀, un
groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en
C₁-C₁₀, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle
en C₇-C₉, non substitué ou substitué sur le cycle
phényle par alkyle en C₁-C₄,

et

R¹² pour q = 2, représente alkylène en C₁-C₁₈,
cycloalkylène en C₃-C₉ ou arylène,

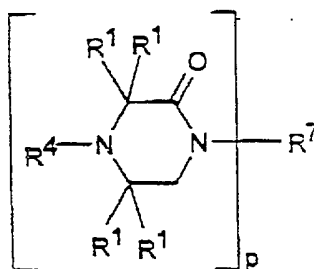
10

15



20 où R¹, R⁴, R⁷ et p ont les définitions données ci-dessus

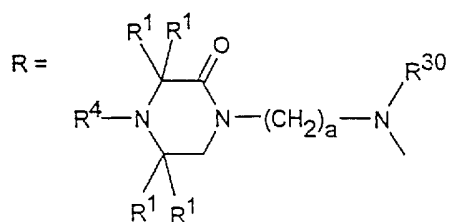
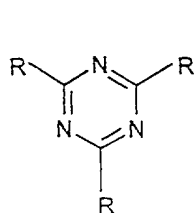
25



A7

où R¹, R⁴, R⁷ et p ont les définitions données ci-dessus,

30



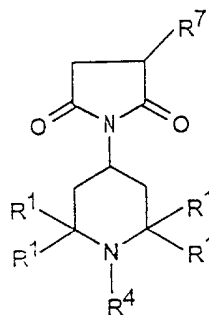
A8

35

R^1 , R^4 ayant les définitions données ci-dessus,

R^{30} représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou phénylalkyle en C_7-C_9 , et

5 a va de 1 à 10,

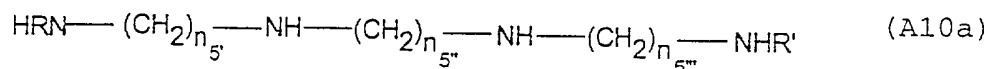


A9

10

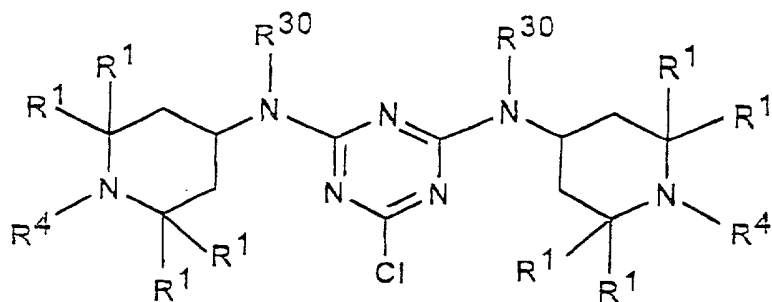
R^1 et R^4 ayant les significations données ci-dessus et R^7 a la signification de R^7 et $a = 1$ dans la formule A2.

15 un produit A10 que l'on peut obtenir par réaction d'une polyamine de formule A10a avec la formule A10b :



20

R et $R' = \text{H}, \text{CH}_3,$



(A10b)

25

30

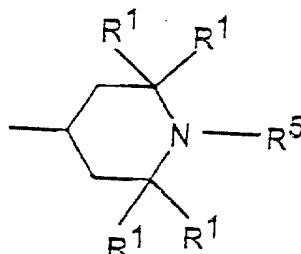
R^1 , R^4 et R^{30} ont les significations données ci-dessus, n_5 , $n_{5''}$ et $n_{5'''}$, indépendamment les uns des autres, vont de 2 à 12.

35

On préfère des mélanges de composés de formule (III) avec des composés de formules A1 à A10, où

- n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 10, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,
- 5 R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
- 10 R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle de 6 à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV)
- 15 R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre, représentent soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₄, un radical oxygène O* -OH -NO -CH₂OH benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₁₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₆, un groupe aryloxy en C₆-C₇, le reste aryle pouvant être substitué en plus ; un groupe arylalkyloxy en C₇-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe
- 20 alcényle en C₃-C₆, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉, non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₂,
- 25 R⁷ représente un groupe alkylène en C₁-C₁₀ linéaire (pour p = 2) ; un groupe alkyle en C₁-C₁₂ (pour p = 1),
- 30 R⁸ et R⁹, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₂, aralkyle en C₇-C₈, ester d'aryle ou d'acide carboxylique,
- R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, des groupes phényle ou alcoxy en C₁-C₂,
- R¹¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R¹² pour q = 1, représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₁₆, alcényle en C₂-C₁₆, cycloalkyle en C₅-C₆, un radical de formule



R¹² pour q = 2, représente des groupes alkylène en C₁-C₁₆, cycloalkylène en C₅-C₆ ou arylène,

R³⁰ représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₈, cycloalkyle en C₅-C₇, phényle ou phénylalkyle en C₇-C₈,

a va de 1 à 5,

o vaut 1 et

p va de 2 à 5.

On préfère tout à fait particulièrement des mélanges dans lesquels

n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 5, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,

R¹ représente un groupe méthyle,

R² et R³ forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie, un groupe de formule (IV),

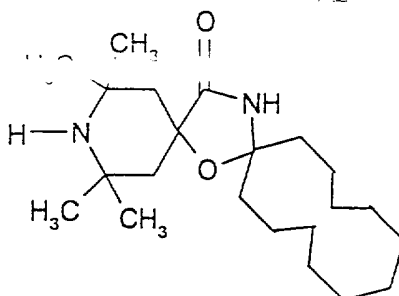
R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes méthyle, acétyl, octyloxy ou cyclohexyloxy,

R⁶ représente un groupe p-méthoxyphényle,

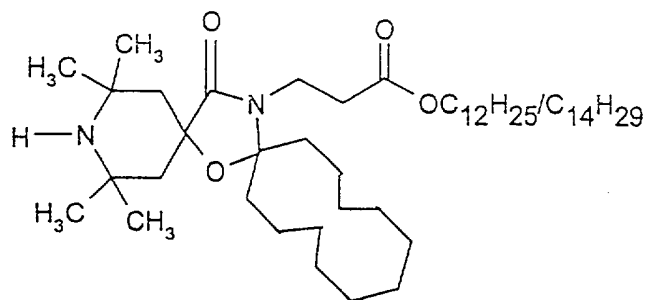
R⁷ représente des groupes octaméthylène, hexaméthylène ou éthylène (pour p = 2), dodécyle (pour p = 1),

- R^8 et R^9 représentent un atome d'hydrogène,
 R^{10} représente un atome d'hydrogène,
 R^{11} représente un atome d'hydrogène,
 R^{12} représente un groupe dodécaméthylène ou tétradécaméthylène,
 5 R^{30} représente un groupe cyclohexyle ou n-butyle,
 a est égal à 2,
 o est égal à 1,
 p est égal à 2 et
 10 q est égal à 1.

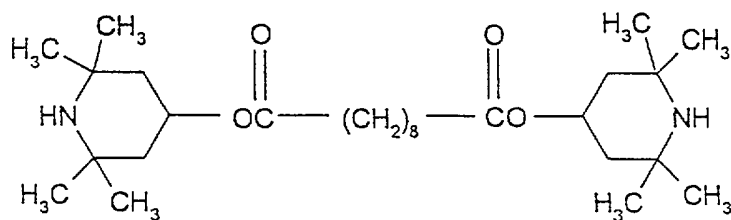
Les composés suivants conviennent de manière particulière en mélange avec les composés de formule (III) :



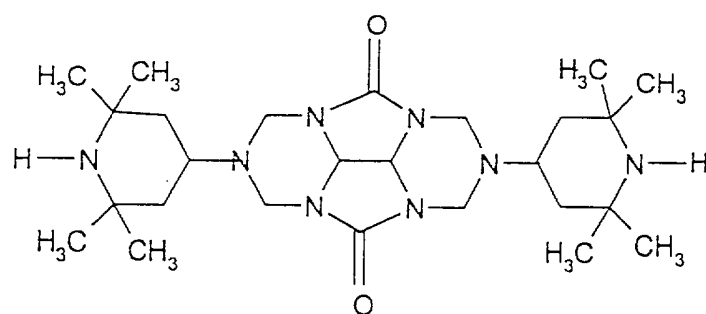
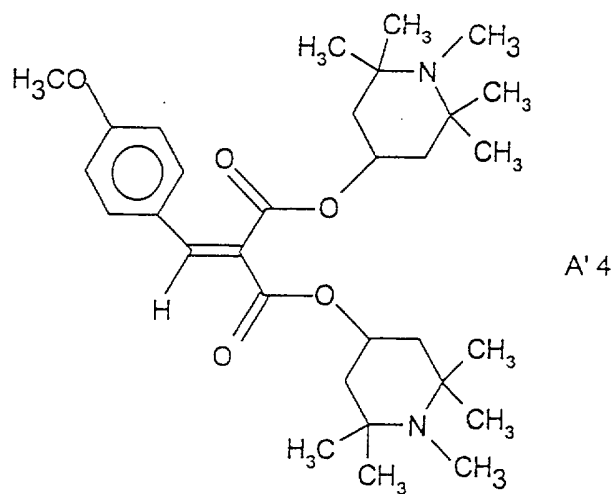
A'1



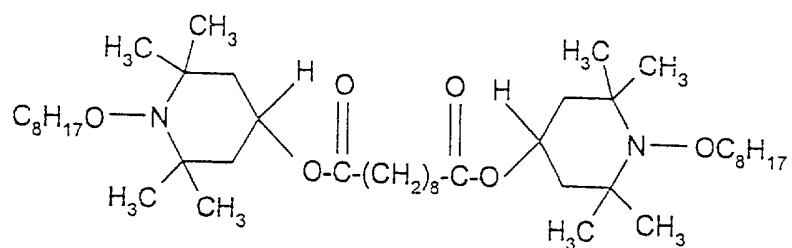
A'2



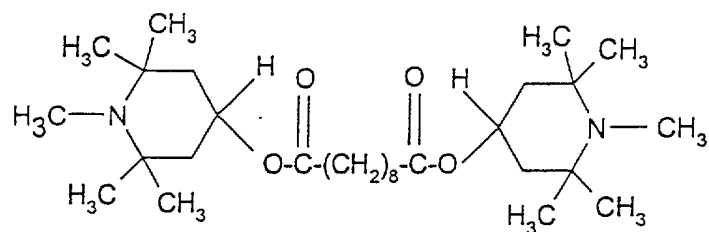
A'3



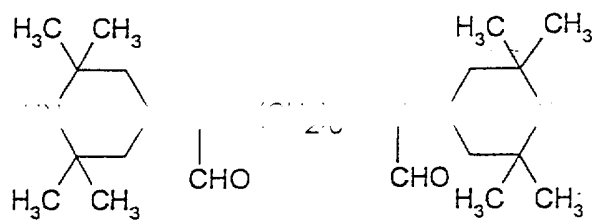
A' 5



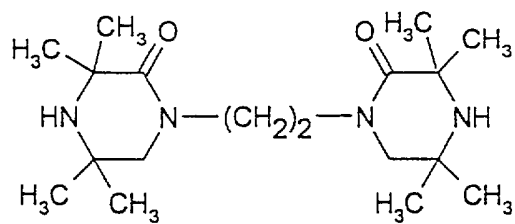
A' 6



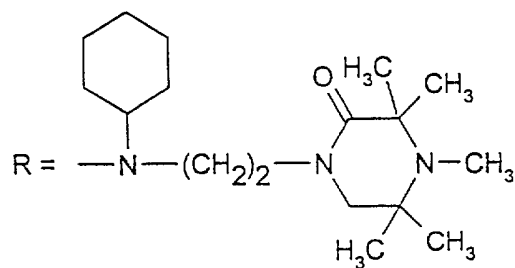
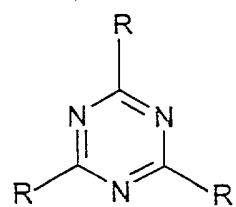
A'7



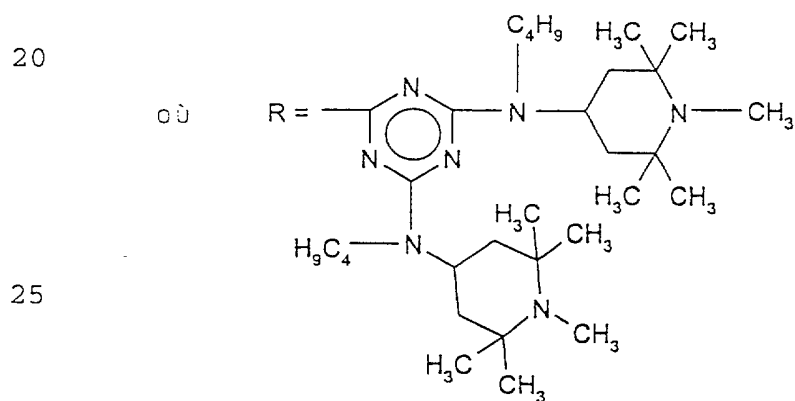
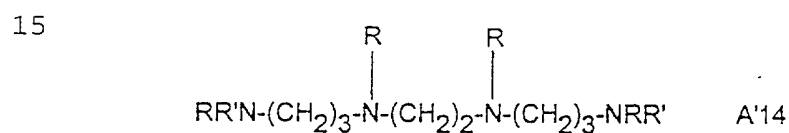
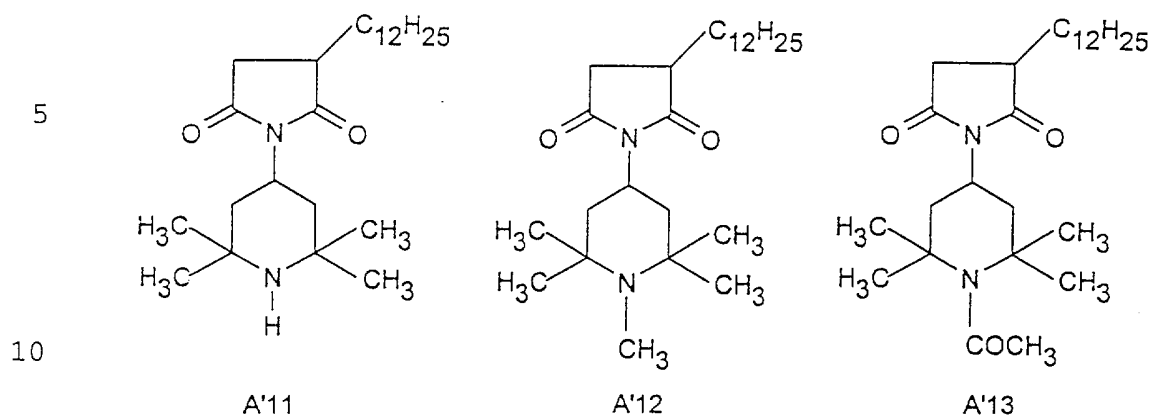
A'8



A'9



A'10



et $R' = H, CH_3$

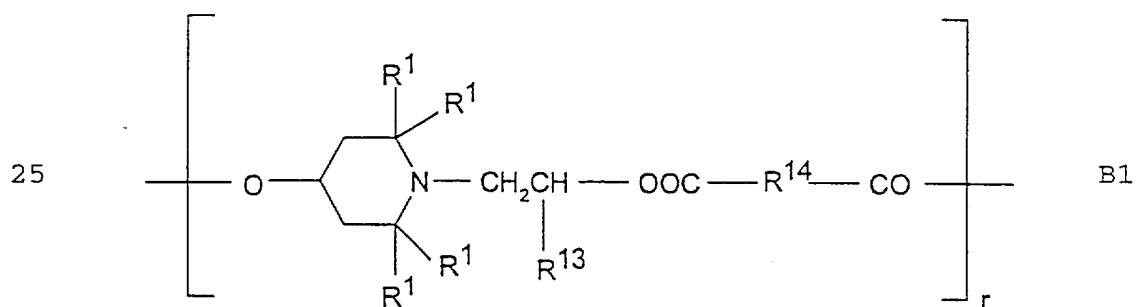
30

Un mode de réalisation de l'invention particulièrement approprié est représenté par des mélanges d'un composé de formule générale (III) avec un ou plusieurs stabilisants à base d'amines à empêchement stérique, où il s'agit du (des) composant(s) de mélange

suivants : ®Tinuvin 770, ®Tinuvin 765, ®Tinuvin 123, ®Hostavin N 20, ®Hostavin N 24, ®Uvinul 4049, ®Sanduvor PR31, ®Uvinul 4050, ®Good-rite UV 3034 ou ®Good-rite 3150, ®Sanduvor 3055, ®Sanduvor 3056, ®Sanduvor 3058, 5 ®Chimassorb 119 et ®Chimassorb 905.

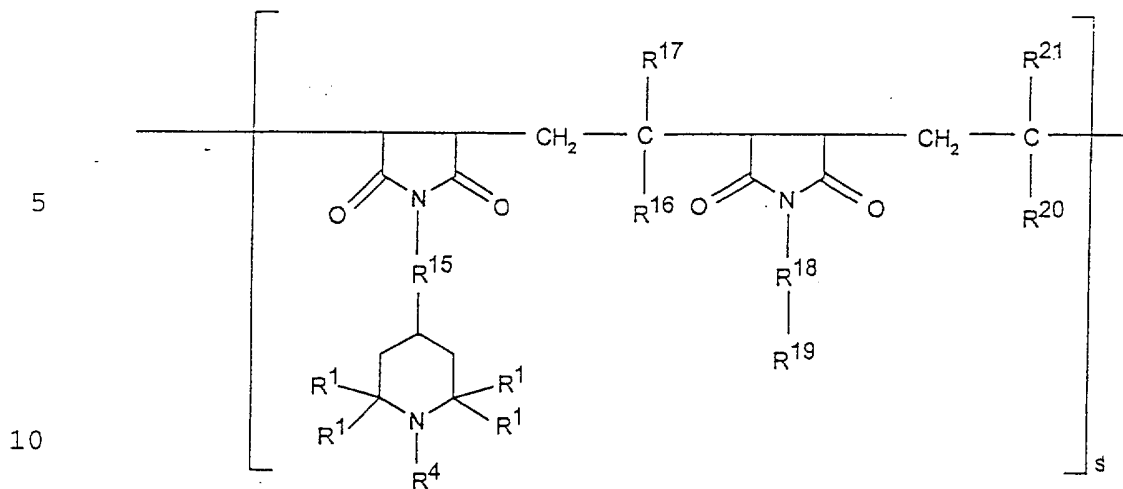
On peut aussi utiliser le composé conforme à l'invention de formule générale (III) sous une forme avantageuse avec des stabilisants HALS polymères dans un rapport pondéral de 10:1 à 1:10. Le résultat de ces 10 nouvelles combinaisons sont des mélanges qui présentent un profil de caractéristiques amélioré par rapport aux composants individuels, par exemple des effets de synergie dans la photoprotection. Des combinaisons de stabilisants HALS polymères sont décrites dans 15 par les fascicules de brevets EP-A-252877, EP-A-709426, Research Disclosure Jan. 1993 n° 34549, EP-A-723990.

En tant que forme de réalisation particulièrement préférée dans l'esprit de la présente invention, on doit entendre des combinaisons des composés (III) avec des 20 composés HALS (III) de formules B1 à B7 :



où

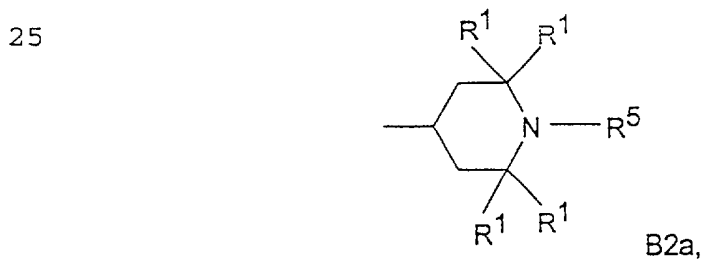
- 30 R^1 représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_7$ ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$,
 R^{13} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
 R^{14} représente une liaison directe ou un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ et
 35 r est un nombre de 2 à 50,



15 R^1 et R^4 ont les significations données dans la formule (III)

R^{15} et R^{18} , indépendamment l'un de l'autre, représentent une liaison directe ou un groupe $-N(R^{22})-CO-R^{23}-CO(R^{24})-$,

20 R^{22} et R^{24} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle, phénylalkyle en C_7-C_9 , ou un groupe de formule

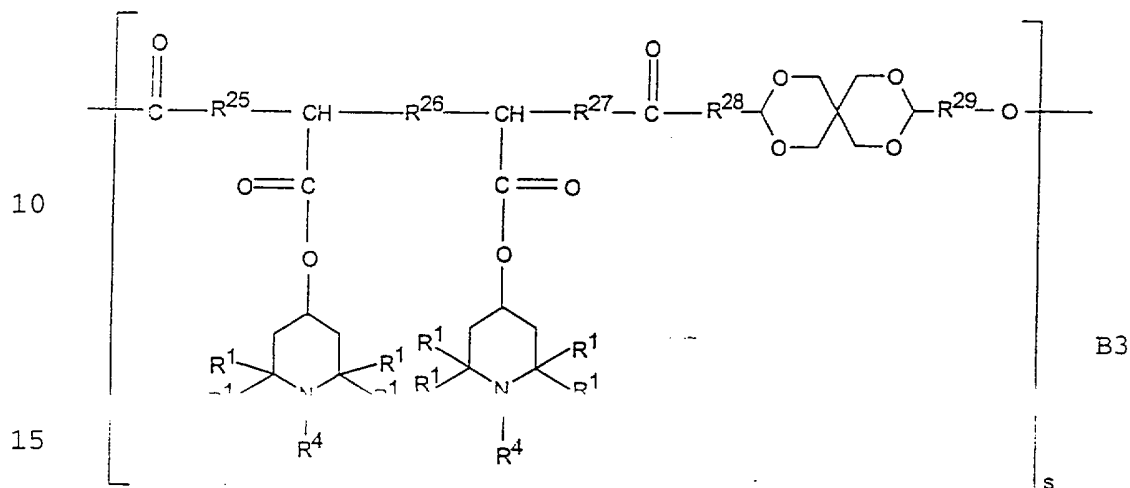


R^{23} représente une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_4 ,

35 R^{16} , R^{17} , R^{20} , R^{21} , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{30} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle, ou un groupe de formule B2a,

R^{19} représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{30} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phénylalkyle en C_7-C_9 , phényle ou un groupe de formule B2a et

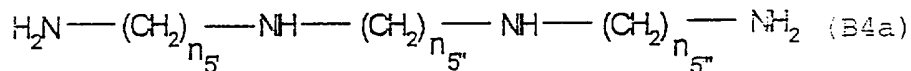
5 s est un nombre de 1 à 50,



R^1 , R^4 et s ayant les significations données ci-dessus, R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} et R^{29} , indépendamment les uns des autres, représentent une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{10} ,

20 un produit B4, que l'on peut obtenir par transformation d'un produit obtenu par réaction d'une polyamine de formule B4a avec le chlorure de cyanuryle, avec un composé de formule B4b,

25



30



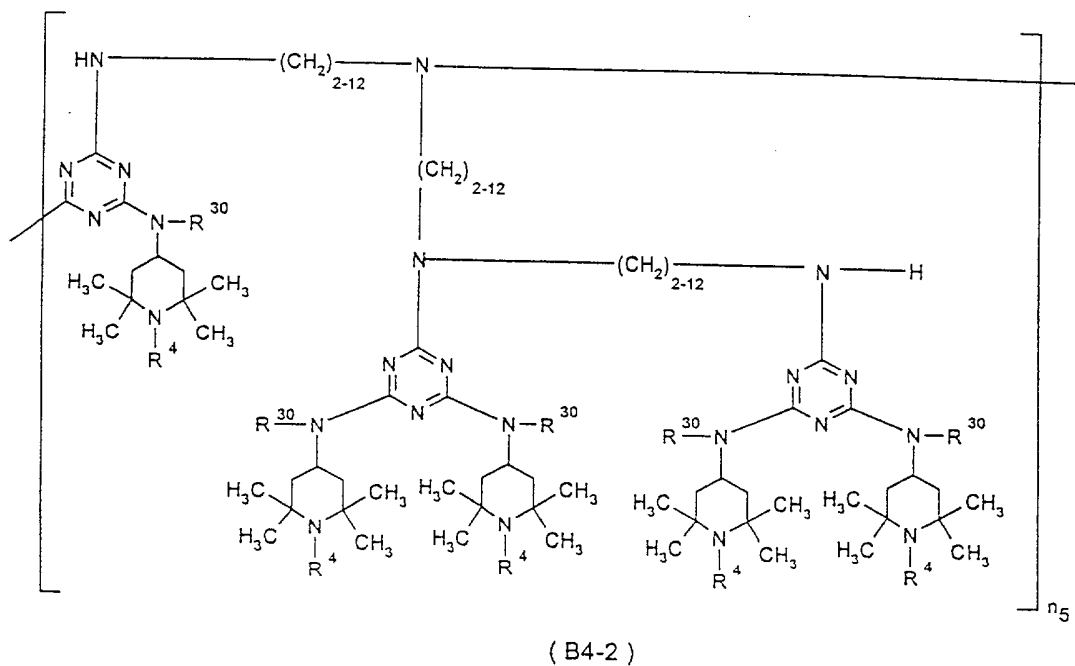
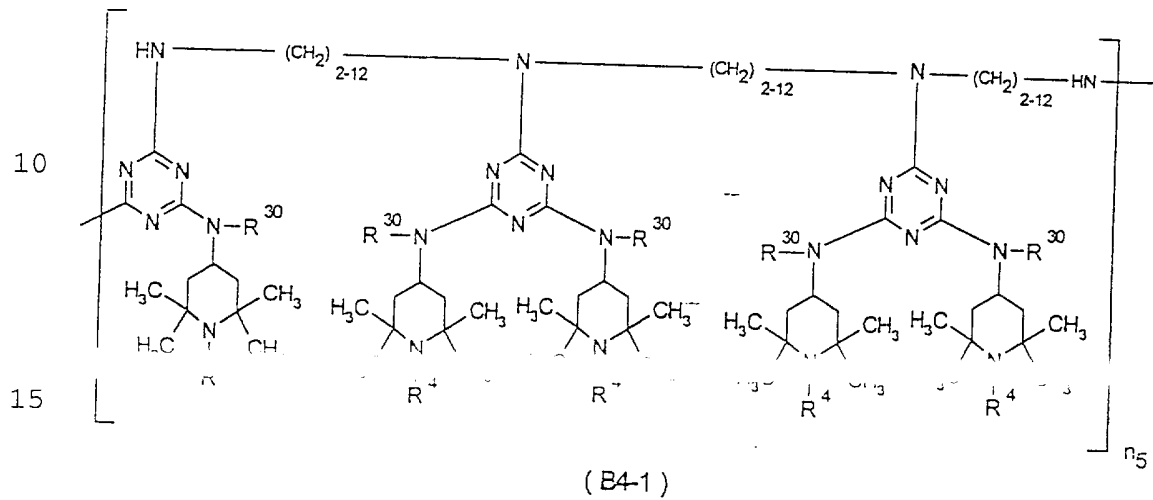
35

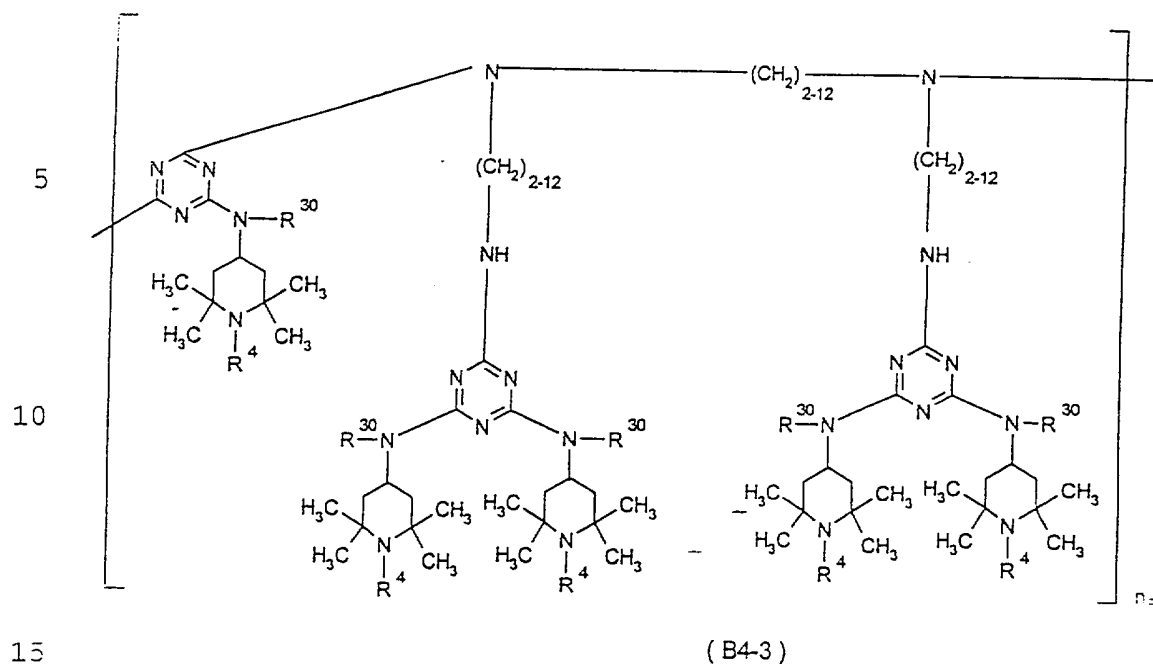
R^1 et R^4 ayant les significations données dans la (III),

n_5 , n_5'' , n_5''' , indépendamment les uns des autres, sont un nombre de 2 à 12,

R^{30} a la signification donnée ci-dessus ; B4 étant un composé de formule B4-1, B4-2, B4-3

5



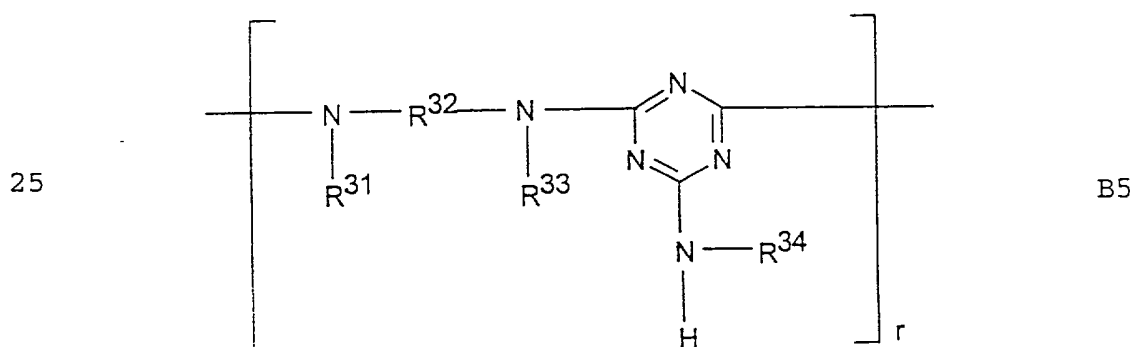


ou un mélange de ces composés,

où

n_5 va de 1 à 20,

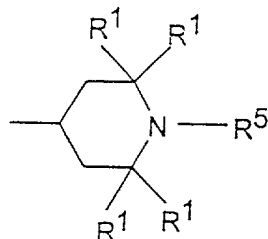
20 R^4 et R^{30} ont les significations données ci-dessus,



30 r ayant la signification donnée dans la formule B1,
 R^{31} , R^{33} et R^{34} , indépendamment les uns des autres,
 représentent un atome d'hydrogène, des groupes
 alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle
 en C_5-C_{12} substitué par alkyle en C_1-C_4 , phényle,
 35 phényle substitué par $-OH$ et/ou alkyle en C_1-C_{10} ,
 phénylalkyle en C_7-C_9 , phénylalkyle en C_7-C_9 .

substitué sur le reste phényle par -OH et/ou alkyle en C₁-C₁₀, ou un groupe de formule B5a,

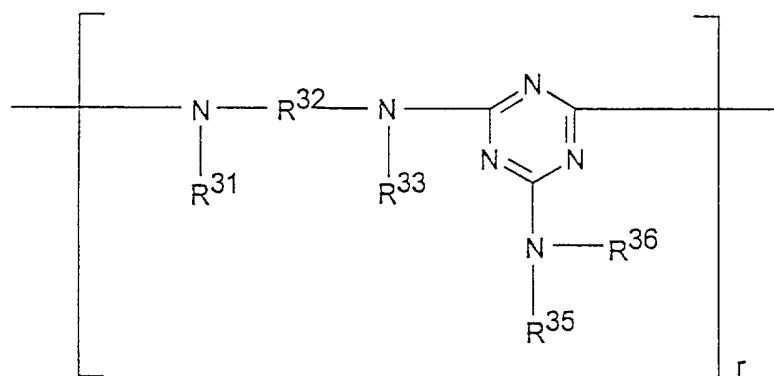
5



B5a

10 R¹ et R⁵ ayant les significations données ci-dessus, et
 R³² représente des groupes alkylène en C₂-C₁₈,
 cycloalkylène en C₅-C₇ ou (alkylène en C₁-
 C₄)di(cycloalkylène en C₅-C₇) ou les restes R³¹, R³²
 et R³³ ensemble avec les atomes d'azote auxquels ils
 15 ils sont liés, forment un hétérocycle de 5 à 10
 chaînons et au moins l'un des restes R³¹, R³² et R³³
 étant un groupe de formule B5a ;

20



B6

25

où

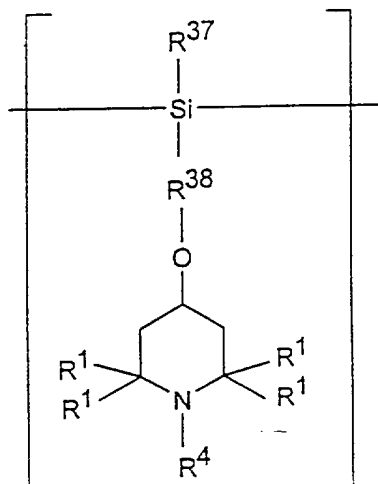
30 R³¹, R³², R³³ et r ont les significations données ci-
 dessus,

R³⁵ et R³⁶, indépendamment l'un de l'autre, peuvent avoir
 la définition de R³⁴, ou R³⁵ et R³⁶ ensemble avec
 les atomes d'azote auxquels ils sont liés, forment
 35 un hétérocycle à 5 à 10 chaînons, celui-ci pouvant
 contenir en plus de l'hétéroatome azote, encore un

ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un atome d'oxygène, et au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} , R^{35} et/ou R^{36} représente un groupe de formule (B5a),

5

10



B7

- 15 R^1 représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C_5-C_7 , ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,
- R^4 représente soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C_1-C_{12} , un radical oxygène O^* ,
- 20 $-OH$, $-NO$, $-CH_2CN$, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C_1-C_{30} , un groupe cycloalkyloxy en C_5-C_{12} , un groupe aryloxy en C_6-C_{10} , le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C_7-C_{20} , le reste aryle pouvant être
- 25 substitué en plus, un groupe alcényle en C_3-C_{10} , un groupe alcynyle en C_3-C_6 , un groupe acyle en C_1-C_{10} , un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 , non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C_1-C_4 ,
- 30 s a la signification donnée dans la formule B3,
- R^{37} représente des groupes alkyle en C_1-C_{10} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par alkyle en C_1-C_4 , phényle ou phényle substitué par alkyle en C_1-C_{10} , et
- 35 R^{38} représente alkylène en C_3-C_{10} .

Les composés décrits comme composants B1 à B4 sont essentiellement connus (disponible en partie dans le commerce) et on peut les préparer selon des procédés connus, par exemple comme décrit pas les fascicules de brevets US 4,233,412, US 4,340,534, US 4,857,595, DD-A-262 439 (Derwent 89-122 983/17, Chemical Abstracts 111:58 964u), DE-A-4 239 437 (Derwent 94-177 274/22), US 4,529,760, US 4,529,760, US 4,477,615 et Chemical Abstracts - CAS n° 136 504-96-6.

On peut préparer le composant B4 de façon analogue aux procédés connus, par exemple par réaction d'une polyamine de formule B4a avec le chlorure de cyanuryle dans un rapport molaire de 1:2-à 1:4, en présence de carbonate de lithium, de sodium ou de potassium anhydre, dans un solvant organique, comme le 1,2-dichloréthane, le toluène, le xylène, le benzène, le dioxane ou l'alcool tert-amylique, à une température de -20 °C à +10 °C, de préférence de -10 °C à +10 °C, en particulier de 0 °C à +10 °C, pendant 2 à 8 heures et par réaction ultérieure du produit obtenu avec une 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine de formule B4b. Le rapport molaire de la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine à la polyamine de formule B4a utilisée est par exemple de 4:1 à 8:1. On peut ajouter la quantité de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine en une seule fois ou par portions à intervalle de quelques heures.

De préférence le rapport de la polyamine de formule B4a:chlorure de cyanuryle:2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine de formule B4b est de 1:3:5 à 1:3:6.

L'exemple suivant donne une possibilité de préparation du composant B4 préféré.

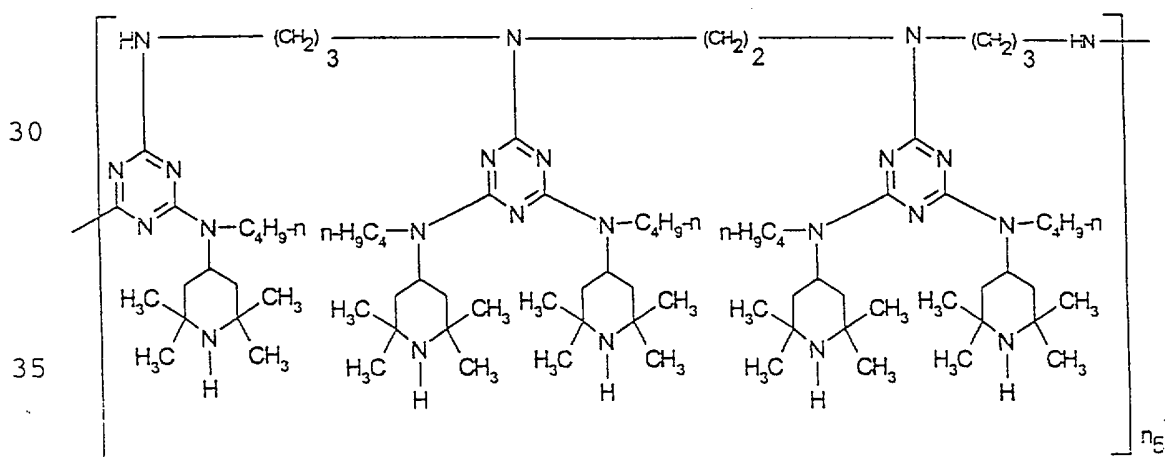
Exemple :

On fait réagir 23,6 g (0,128 mole) de chlorure de cyanuryle, 7,43 g (0,0426 mole) de N,N'-bis[3-aminopropyl]-éthylènediamine et 18 g (0,13 mole) de .

carbonate de potassium anhydre dans 250 ml de 1,2-dichloréthane, à 5 °C, en agitant, pendant 3 heures. On élève la température du mélange pendant encore 4 heures à la température ambiante. On ajoute 27,2 g (0,128 mole) de N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)butylamine et on chauffe le mélange obtenu pendant 2 heures à 60 °C. On ajoute encore une fois 18 g (0,13 mole) de carbonate de potassium anhydre et on chauffe le mélange pendant encore 6 heures à 60 °C. On chasse le solvant par distillation sous un vide léger (200 mbar) et on le remplace par du xylène. On ajoute 18,2 g (0,085 mole) de N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)butylamine et 5,2 g (0,13 mole) d'hydroxyde de sodium ("ground sodium hydroxide") et on chauffe le mélange au reflux pendant 2 heures et, pendant 12 heures encore, on élimine l'eau formée dans la réaction par distillation azéotropique. On filtre le mélange. On lave la solution à l'eau et on sèche sur du Na₂SO₄. On évapore le solvant et on sèche le résidu à une température de 120 à 130 °C sous vide (0,1 mbar). On obtient le composant B4 sous forme de résine incolore.

En général, on peut représenter le composant B4 par exemple par un composé de formule B4-1, B4-2 ou B4-3. Il peut être présent également sous forme de mélange de ces composés.

Un composé préféré de formule B4-1 est



On préfère des mélanges de composés de formule (III) avec des composés de formules B1 à B7, dans lesquels n et m, indépendamment l'un de l'autre, représentent un nombre de 0 à 10, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,

R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,

R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle de 6 à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV),

R⁴ et R⁵ indépendamment l'un de l'autre représentant soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₅, un radical oxygène O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₁₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₆, un groupe aryloxy en C₆-C₇, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C₇-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₆, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₄,

R¹³ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R¹⁴ représente un groupe alkylène en C₁-C₅,

R¹⁷, R²¹ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,

R¹⁵, R¹⁸ représentent une liaison directe,

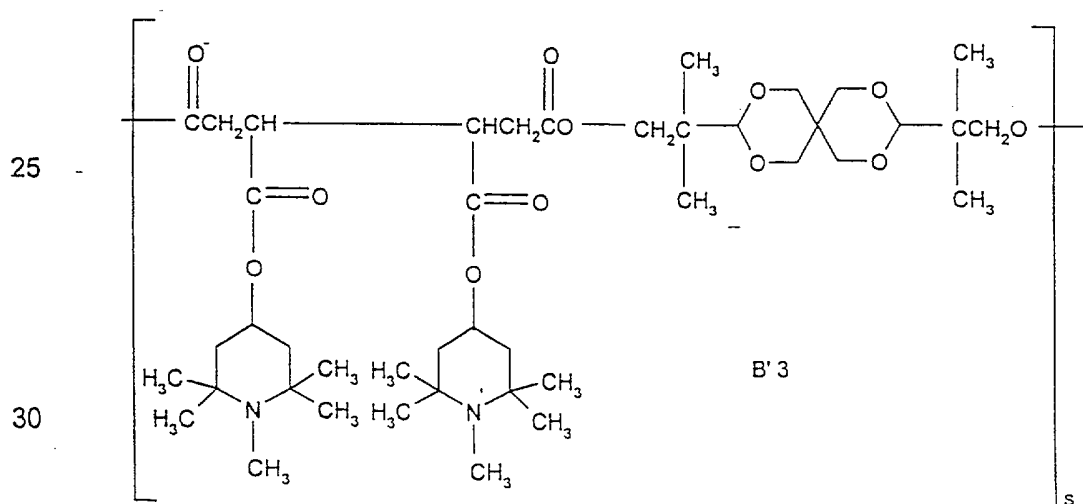
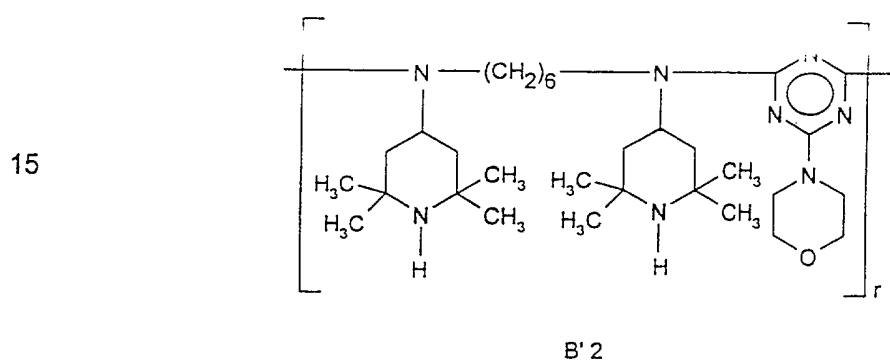
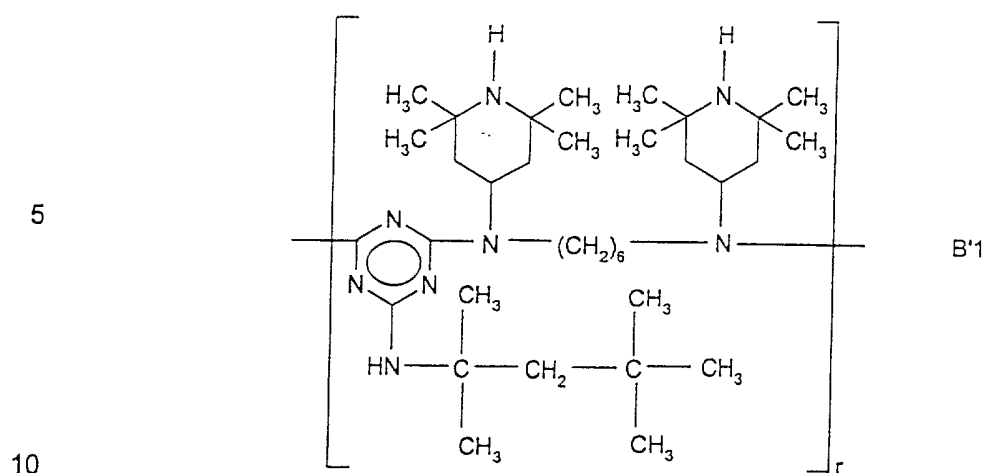
R¹⁶, R²⁰ représentent un groupe alkyle en C₁-C₂₅, phényle,

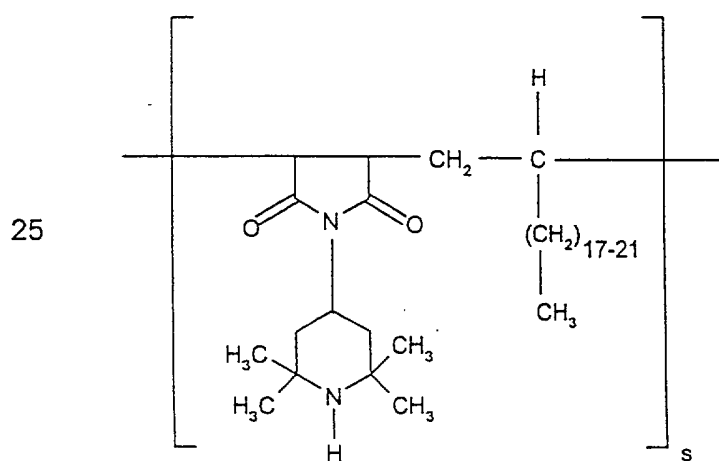
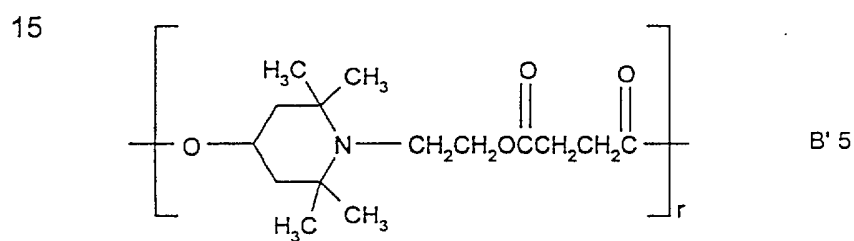
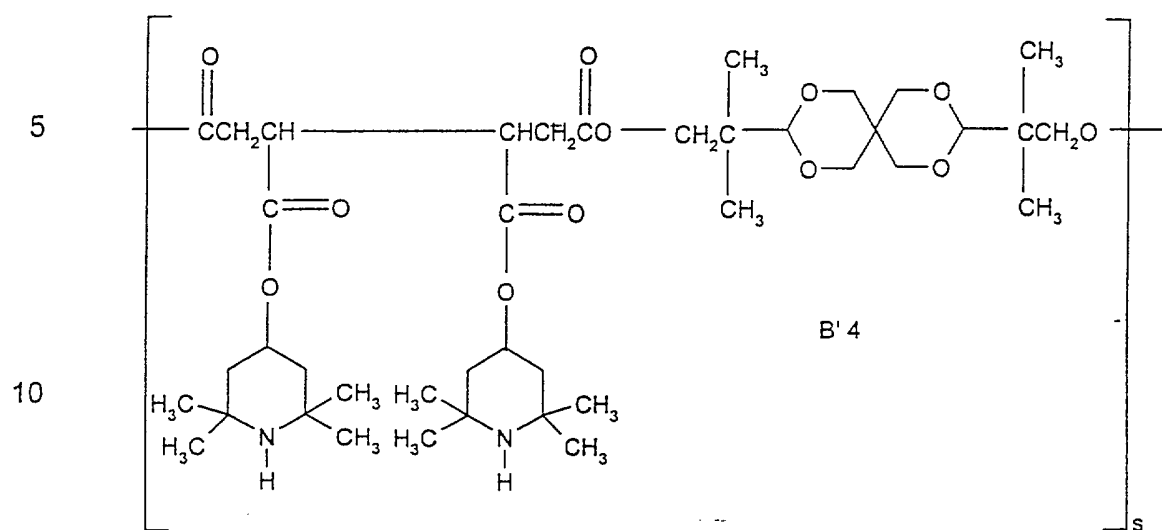
R¹⁹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂ ou un groupe de formule B2a,

- R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} et R^{29} , indépendamment les uns des autres, représentent une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_5 ,
- 5 R^{30} représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_4 , cycloalkyle en C_5-C_6 , phényle,
- R^{31} , R^{33} et R^{34} , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{10} , cycloalkyle en C_5-C_6 ou un groupe de formule B5a,
- 10 R^{32} représente des groupes alkylène en C_2-C_{10} , cycloalkylène en C_5-C_6 ,
- R^{35} et R^{36} , indépendamment l'un de l'autre, ont la définition de R^{34} , ou R^{35} et R^{36} forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un
- 15 hétérocycle de 5 à 7 chaînons, celui-ci pouvant contenir encore un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un atome d'oxygène et au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} , R^{35} et/ou R^{36} représentent un groupe de formule B5a,
- 20 R^{37} représente des groupes alkyle en C_1-C_5 , cycloalkyle en C_5-C_6 ou phényle,
- R^{38} représente un groupe alkylène en C_3-C_5 et n_5' , n_5'' et n_5''' vont de 2 à 4.
- On préfère tout à fait particulièrement des
- 25 mélanges dans lesquels
- n et m , indépendamment l'un de l'autre, représentent un nombre de 0 à 5, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,
- R^1 représente un groupe méthyle
- 30 R^2 et R^3 forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV),
- R^4 et R^5 , indépendamment l'un de l'autre représentent un
- 35 atome d'hydrogène, des groupes acétyle, méthyle, octyloxy ou cyclohexyloxy,

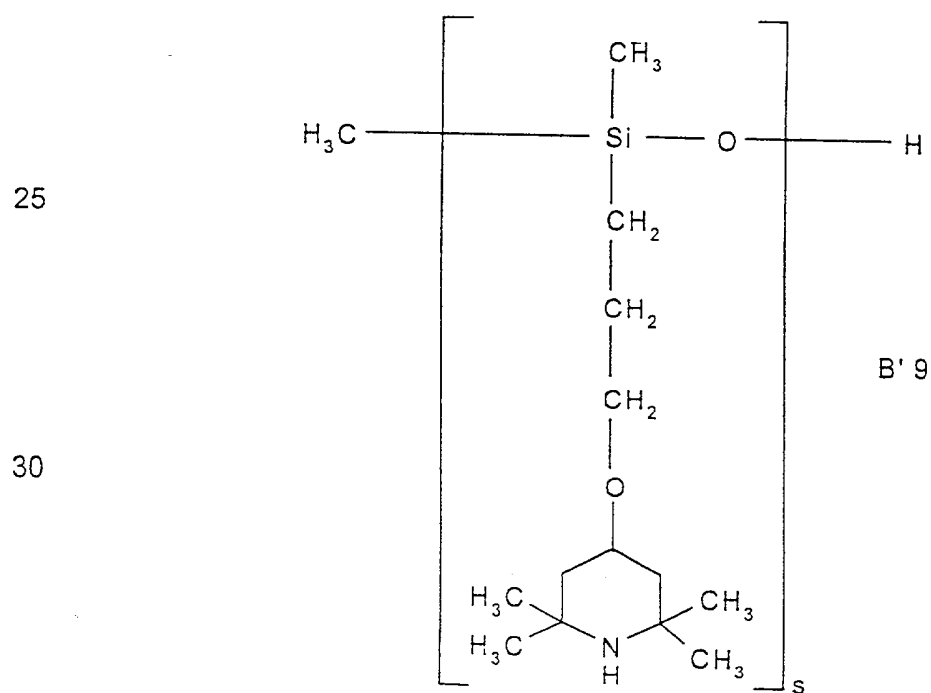
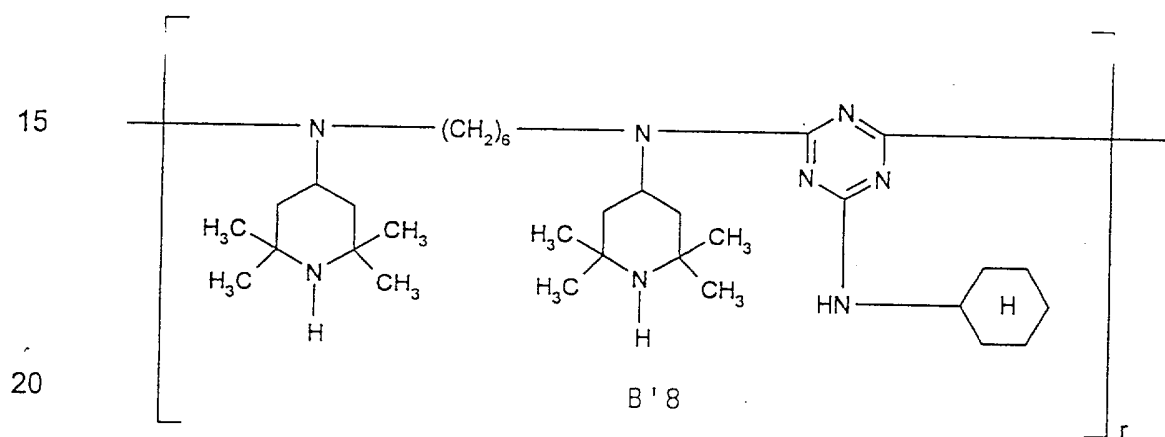
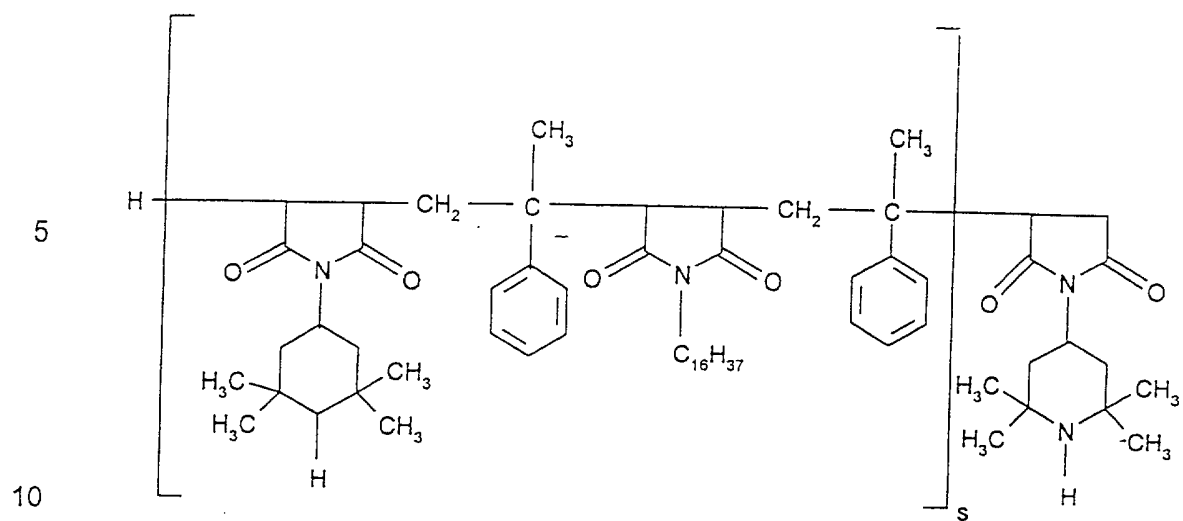
- R^{13} représente un atome d'hydrogène,
 R^{14} représente un groupe éthylène,
 R^{17} , R^{21} représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
5 R^{15} , R^{18} représentent une liaison directe,
 R^{16} , R^{20} représentent des groupes alkyle en C_1-C_{25} , phényle,
 R^{19} représente un groupe hexadécyle ou un groupe de formule B2a,
10 R^{25} , R^{27} représentent un groupe méthylène,
 R^{26} représente une liaison directe,
 R^{28} représente un groupe 2,2-diméthyléthylène,
 R^{29} représente un groupe 1,1-diméthyléthylène,
 R^{30} représente un groupe isobutyle,
15 R^{31} , R^{33} et R^{34} , indépendamment les uns des autres, représentent des groupes isooctyle, cyclohexyle ou 2,2,6,6-tétraméthyl-pipérid-4-yle, au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} et R^{34} devant représenter 2,2,6,6-tétraméthyl-pipérid-4-yle,
20 R^{32} représente un groupe hexaméthylène,
 R^{35} et R^{36} , indépendamment l'un de l'autre, ont la définition de R^{34} , ou R^{35} et R^{36} forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle à 6 chaînons, celui-ci pouvant
25 contenir encore un atome d'oxygène et par conséquent, il est un cycle morpholine, au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} , R^{35} et/ou R^{36} doit représenter 2,2,6,6-tétraméthyl-pipérid-4-yle,
 R^{37} représente un groupe méthyle,
30 R^{38} représente un groupe triméthylène
 n_5 , n_5 et n_5 vont de 2 à 4.

On préfère tout à fait particulièrement des mélanges dans lesquels il s'agit pour les composés HALS polymères en combinaison avec des composés (III) des substances suivantes :

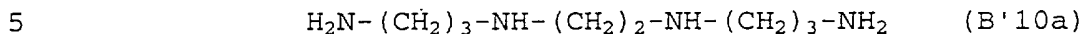




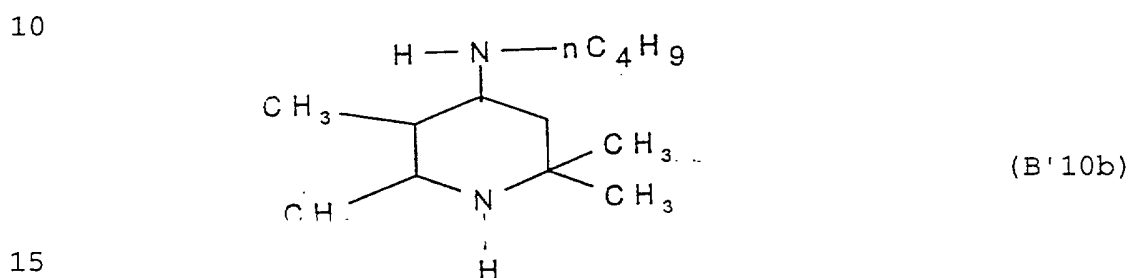
35



un produit B'10 que l'on peut obtenir par transformation d'un produit obtenu par réaction d'une polyamine de formule B'10a

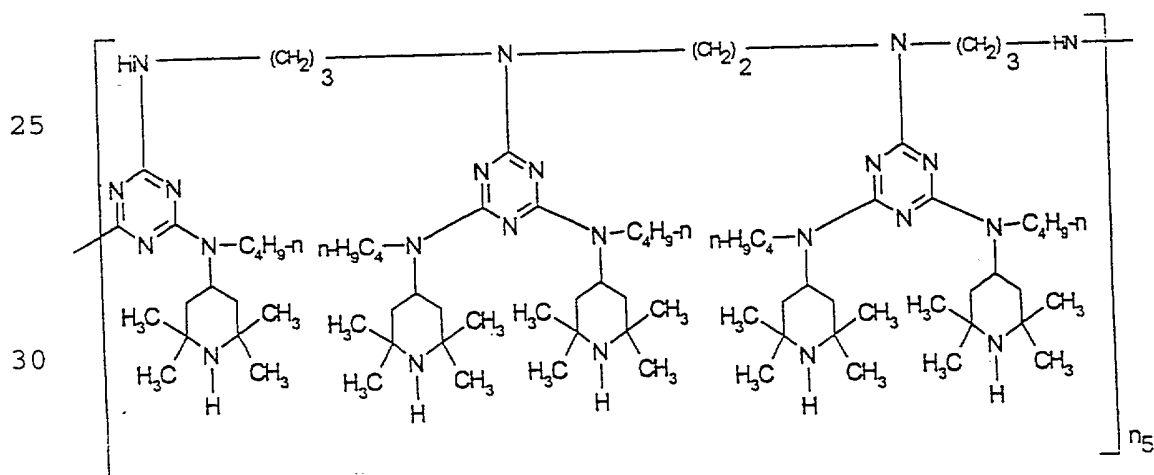


avec le chlorure de cyanuryle, avec un composé de formule (B'10b)



B'10 étant un composé de formule B4-1', B4-2', B4-3'

20

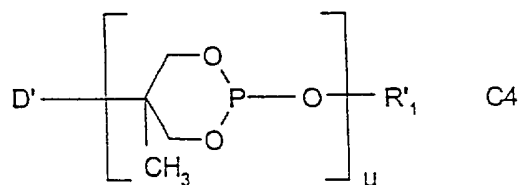
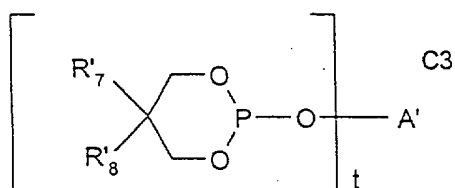
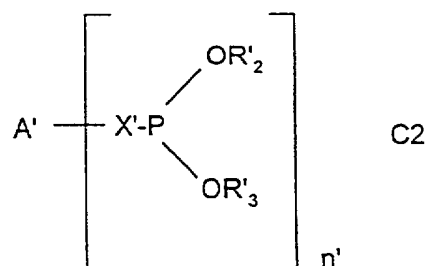
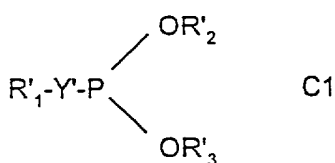


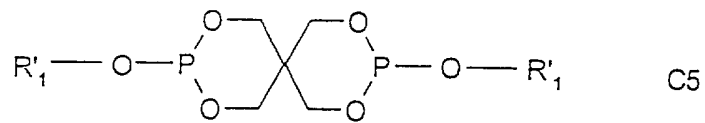
ou un mélange de ces composés, n_5 étant un nombre de 1 à 20.

On préfère tout à fait particulièrement des mélanges décrits ci-dessus dans lesquels il s'agit pour l'autre (les autres) composant(s) de mélange de
 5 ®Chimassorb 944 , ®Tinuvin 622 , ®Dastib 1082 , ®Uvasorb HA 88 , ®Uvinol 5050 , ®Lowilite 62 , ®Uvasil 299 , ®Cyasorb 3346 , ®MARK LA 63M , MARK LA 68 ou ®Luchem B 18 .

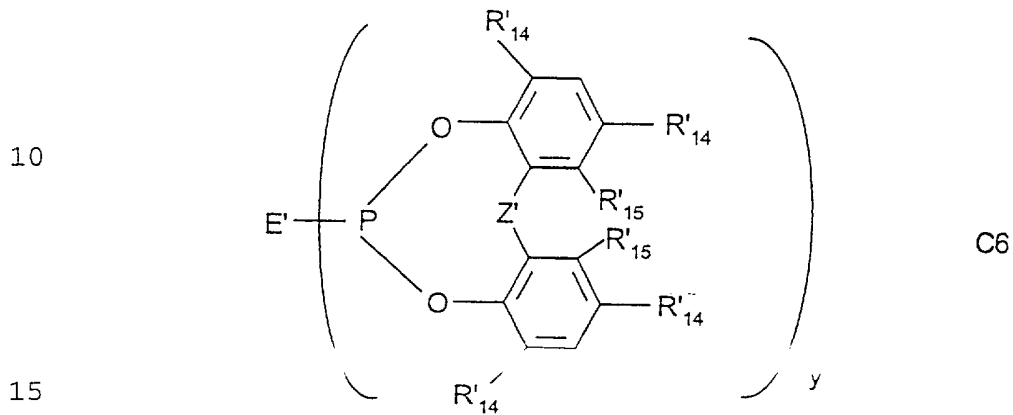
10 De façon surprenante, on a pu constater que l'utilisation simultanée des nouveaux composés (III) et des stabilisants HALS monomères ou polymères présente des effets de synergie prononcés.

Particulièrement avantageuse est également la
 15 combinaison de composé (III) avec des phosphites dans le sens que le stabilisant (III) réduit ou atténue la décomposition hydrolytique du phosphite, comme le décrivent les fascicules de brevets EP-A-400454, EP-A-592364, EP-A-143464, EP-A-576833, EP-A-558040, EP-A-20 278578, EP-A-676405, DE-A-4418080. Le composé (III) convient particulièrement pour la stabilisation de phosphites de formules C1 à C7 :

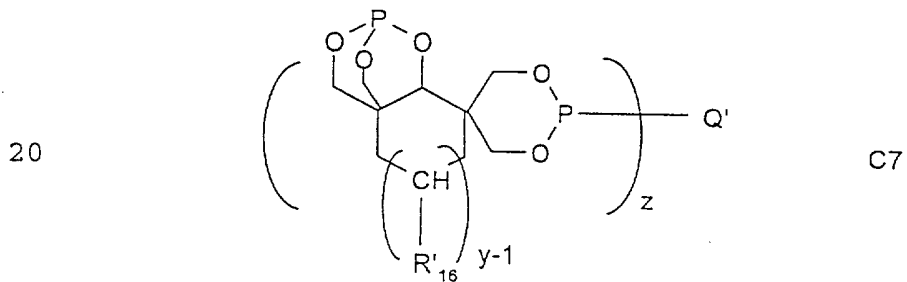




5

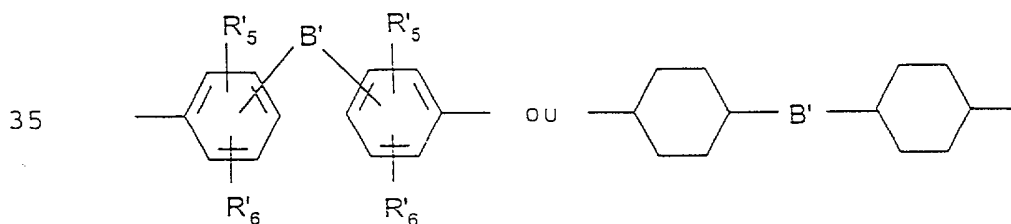


15



20

25 où les indices sont des nombres entiers et
 n' vaut 2, 3 ou 4 ; u vaut 1 ou 2 ; t vaut 2 ou 3 ; y
 vaut 1, 2 ou 3 ; et z va de 1 à 6 ; A', lorsque n' est
 égal à 2, représente un groupe alkylène avec 2 à 18
 30 atomes de carbone ; un groupe alkylène avec 2 à 12
 atomes de carbone interrompu par des atomes de -S-, -O-
 ou le groupe NR'_4 ; un reste de formules



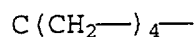
35

ou phénylène ;

A' lorsque n' est égal à 3, un reste de formule
-C_rH_{2r-1} ;

A' lorsque n' est égal à 4, le reste de formule

5



A'' représente A', lorsque n' est égal à 2 ;

B' représente un reste de formule -CH₂- ; -CHR'₄-,
10 -CR'₁R'₄- ; -S- ou une liaison directe ; ou
cycloalkylidène en C₅-C₇ ; ou cyclohexylidène
substitué en position 3, 4 et/ou 5 par 1 à 4
restes alkyle en C₁-C₄,

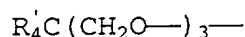
D' lorsque u est égal à 1, représente un groupe
15 méthyle et lorsque u est égal à 2, représente
-CH₂-OCH₂- ;

E' lorsque y est égal à 1, représente un groupe
alkyle avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe
phényle, un reste de formule -OR'₁ ou halogène ;

20 E' lorsque y est égal à 2, représente un reste de
formule -O-A''-O- ;

E' lorsque y est égal à 3, représente un reste de
formule

25

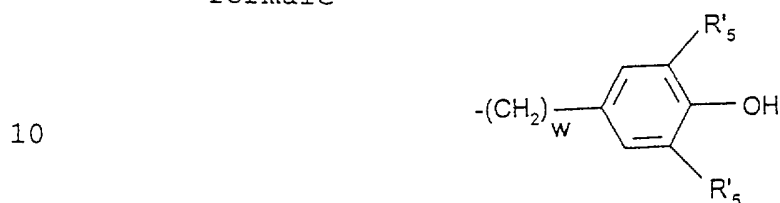


ou N(CH₂-CH₂-O)₃ ;

Q' est un reste d'un phénol ou d'un alcool à
fonctionnalité égal à au moins z, celui-ci étant
30 lié à (aux) atome(s) de P par l'intermédiaire du
(des) atome(s) de O d'alcool ou de phénol ;

R'₁, R'₂ et R'₃, indépendamment les uns des autres,
représentent un groupe alkyle avec 1 à 30 atomes
de carbone ; alkyle avec 1 à 18 atomes de carbone
35 substitué par des atomes d'halogène, -COOR'₄, -CN
ou -CONR'₄R'₄ ; alkyle avec 2 à 18 atomes de carbone

interrompu par -S-, -O- ou NR_4' ; phénylalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; cycloalkyle avec 5 à 12 atomes de carbone ; phényle ou naphtyle ; phényle ou naphtyle substitué par des atomes d'halogène, 1 à 3 restes alkyle ou alcoxy avec 1 à 18 atomes de carbone au total ou phénylalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; ou un reste de formule



où w est un nombre entier dans l'intervalle de 3 à 6,

15 autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle avec 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle avec 5 à 12 atomes de carbone ou phénylalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone dans le fragment alkyle ;

20 R_5' et R_6' , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle avec 1 à 8 atomes de carbone ou cycloalkyle avec 5 à 6 atomes de carbone ;

25 R_7' et R_8' , dans le cas où $t = 2$, indépendamment l'une l'autre, représentent des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou ensemble, représentent un reste 2,3-déshydropentaméthylène ; et

R_7' et R_8' dans le cas où $t = 3$, représentent un groupe méthyle ;

30 les substituants R_{14}' , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle avec 1 à 9 atomes de carbone ou cyclohexyle ;

35 les substituants R_{15}' , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ; et

- R'_{16} représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et dans le cas où plusieurs restes R'_{16} sont présents, les restes R'_{16} sont identiques ou différents ;
- 5 X' et Y' chacun représente une liaison directe ou -O- ;
et
- Z représente une liaison directe ; $-CH_2-$; $-C(R'_{16})_2-$ ou -S-.
- On préfère de manière particulière des phosphites et des phosphonites de formules C1, C2, C5 ou C6, où
- 10 n' représente le nombre 2 et y le nombre 1 ou 2 ;
- A' représente des groupes alkylène avec 2 à 18 atomes de carbone ; p-phénylène ou p-biphénylène ;
- 15 alkyle en C_1-C_{18} , $-OR_1$ ou un atome de fluor ; et dans le cas où $y = 2$, représente le p-biphénylène ;
- R'_1 , R'_2 et R'_3 , indépendamment les uns des autres, représentent des groupes alkyle avec 1 à 18 atomes
- 20 de carbone ; phénylalkyle en C_1-C_4 ; cyclohexyle ; phényle ; phényle substitué par 1 à 3 restes alkyle avec 1 à 18 atomes de carbone au total ;
- les substituants R'_{14} , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe
- 25 alkyle avec 1 à 9 atomes de carbone ;
- R'_{15} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- X' représente une liaison directe ;
- Y' représente -O- ; et
- 30 Z' représente une liaison directe ou $-CH(R'_{16})$.
- On préfère tout à fait particulièrement des phosphites ou phosphonites d'une des formules C1, C2, C5 ou C6, dans lesquels
- n' vaut 2 et y vaut 1 ;
- 35 A' représente le groupe p-biphénylène ;
- E' représente un groupe alcoxy en C_1-C_{18} ;

R_1 , R_2 et R_3 , indépendamment les uns des autres, représentent un groupe phényle substitué par 2 à 3 restes alkyle avec un total de 2 à 12 atomes de carbone ;

5 R_{15} représente un atome d'hydrogène ;

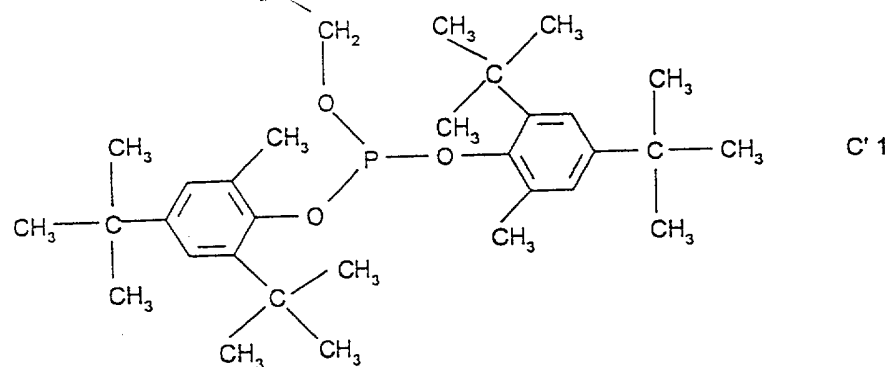
X' représente une liaison directe ;

Y' représente -O- ; et

Z' représente une liaison directe, -CH₂- ou CH(CH₃)-.

En particulier, il convient de citer les composés
10 phosphorés concrets de formules C'1 à C'12 :

15

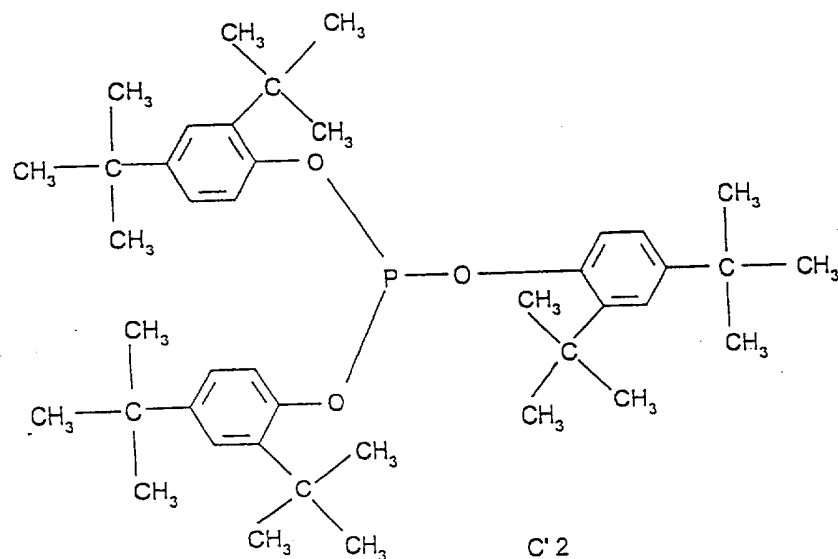


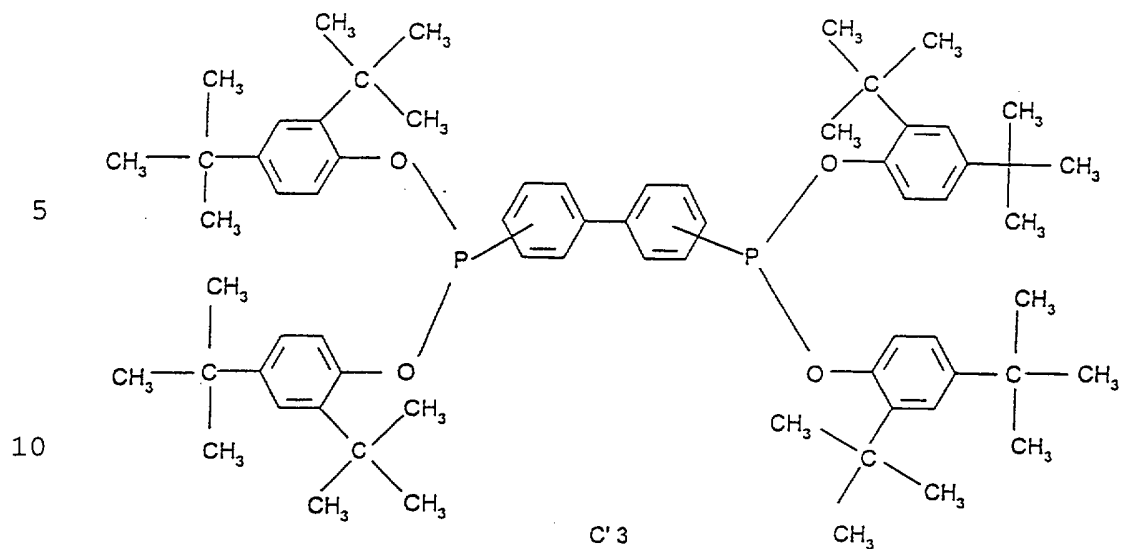
20

25

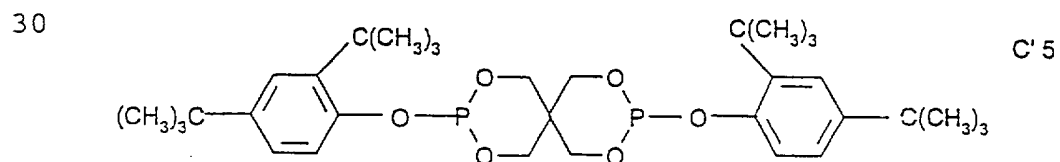
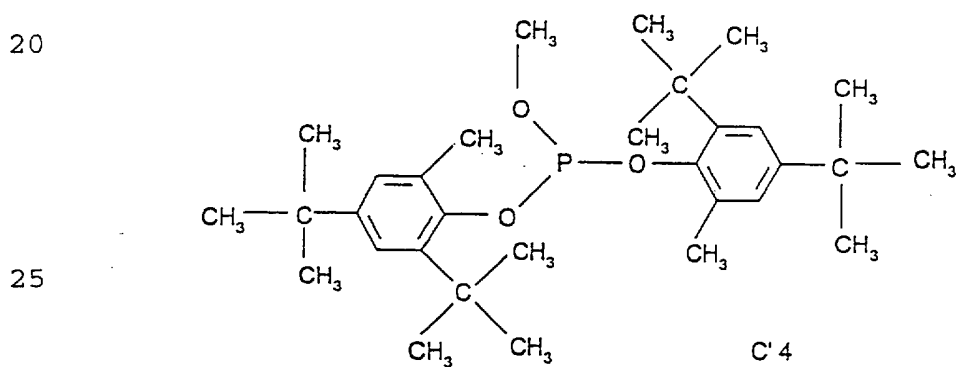
30

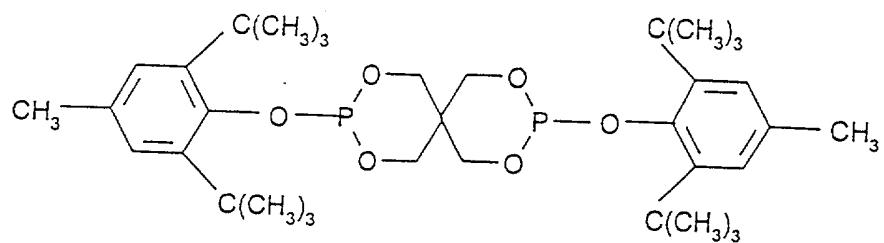
35



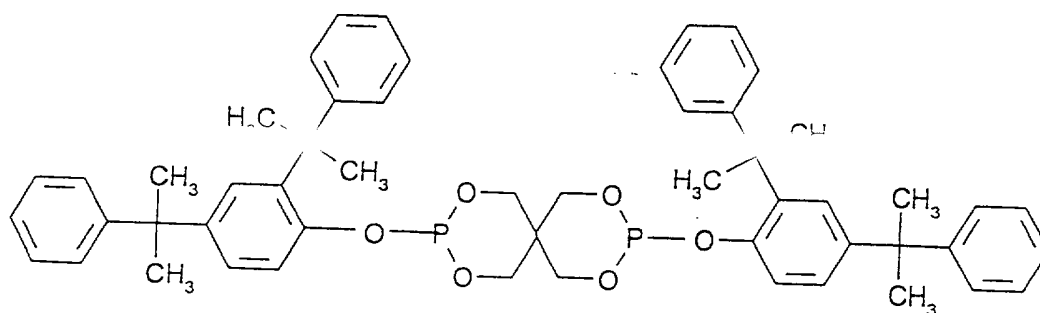


15 phosphorés se trouvent principalement en position 4 ou 4' de la charpente de base du p-biphényle

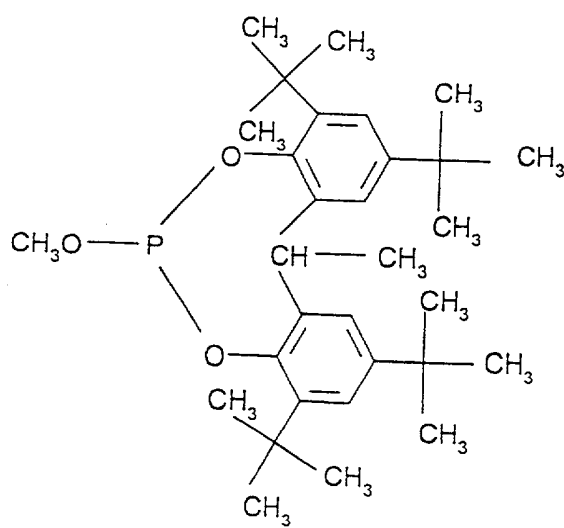




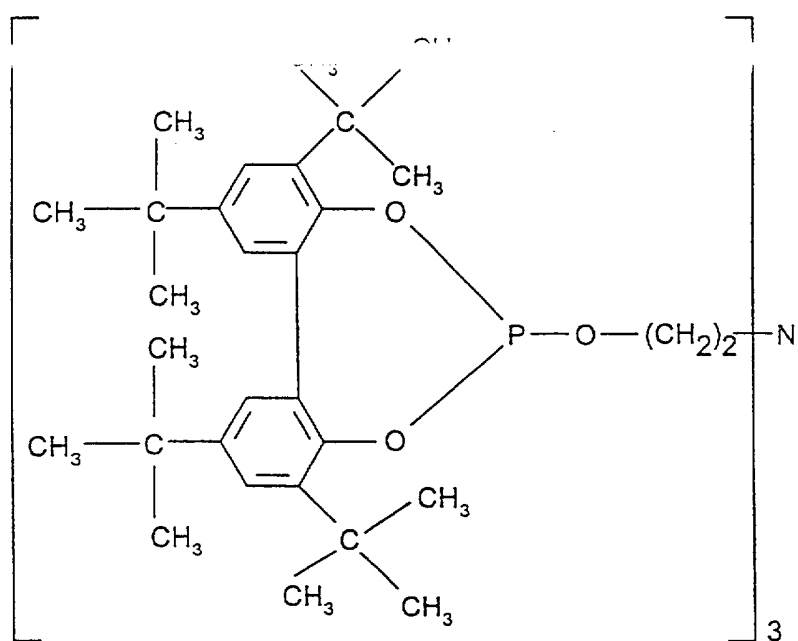
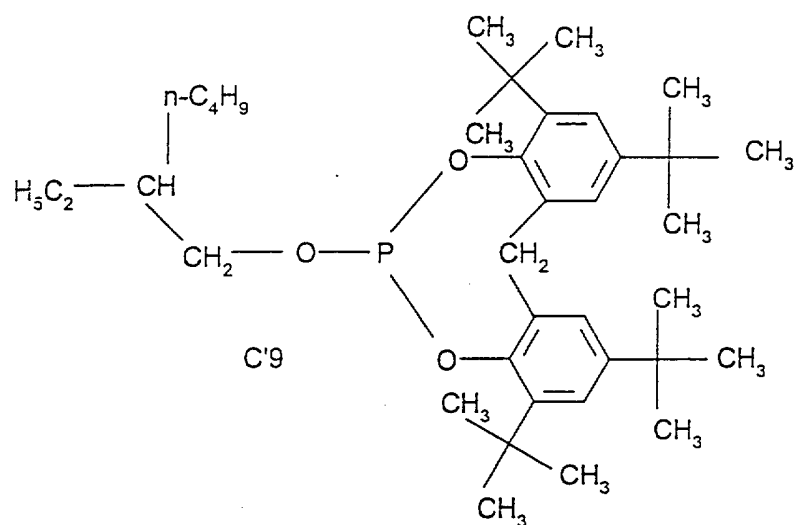
C' 6



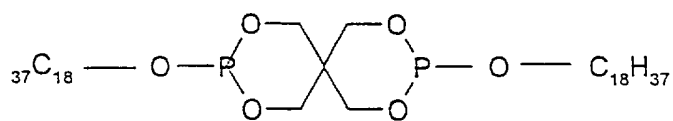
C' 7



C' 8

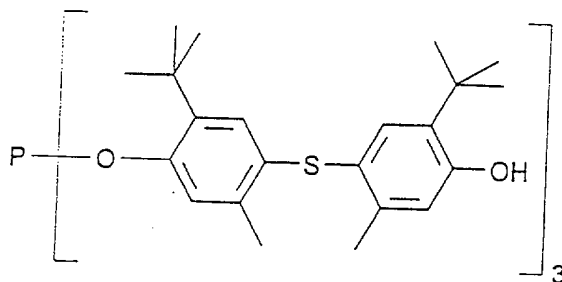


C'10



C'11

5



C'12

10 Les phosphites et les phosphonites sont des composés connus et en partie disponibles dans le commerce.

Pour les mélanges de stabilisants suivants, il s'agit de mélanges de stabilisants.

15 particulièrement appropriées :

- Composé III et [®]Irgafos 38,
- Composé III et [®]Irgafos 12,
- Composé III et [®]Hostanox PAR 24,
- Composé III et [®]Hostanox OSP 1,
- 20 Composé III et [®]Irgafos P-EPQ,
- Composé III et [®]Ultranox 626,
- Composé III et [®]Ultranox 618,
- Composé III et [®]Mark PEP-36 (Asahi-Denka),
- Composé III et [®]Mark HP10 (Asahi-Denka),
- 25 Composé III et [®]Doverphos 9228.

La combinaison de composé (III) avec des phosphites convient aussi de manière satisfaisante dans le sens que le phosphite soutient de manière synergique l'action du composé (III) dans la stabilisation de la matière organique. Des effet de synergie de ce type sont décrits par les fascicules de brevets EP-A-359276 et EP-a-567117. Particulièrement appropriés sont des mélanges du composé (III) avec des phosphites de formules C'1 à C'12.

35 Le composé (III) convient aussi parfaitement, avec le phosphite, aux combinaisons avec et/ou un phénol à

empêchement stérique et/ou un piège à acide. Particulièrement appropriée est la combinaison du composé (III) dans des mélanges avec le phosphite, le phénol et le piège à acide, de façon décrite par le
5 fascicule de brevet DE-A-19537140.

Le composé (III) ainsi que les mélanges décrits ci-dessus conviennent aussi aux combinaisons avec d'autres agents photoprotecteurs, comme par exemple de la classe des absorbeurs UV (2-hydroxybenzophénones ou
10 2-hydroxybenzo-triazoles, dérivés d'acide cinnamique, oxanilides) et/ou des agents d'étouffement de nickel.

Dans les mélanges décrits ci-dessus, la proportion en composés de formule (III) peut être comprise entre 1 et 99 % en poids.

15 Le composé (III) convient aussi pour l'emploi en combinaisons avec des zéolites ou hydrotalcites, comme par exemple ®DHT4A, de façon analogue à EP-A-429731.

On peut aussi combiner le composé (III) ainsi que les mélanges décrits ci-dessus avec un ou plusieurs
20 hydroxylamines disubstitués par des N,N-dialkyles, de préférence par la N,N-diocetadécylhydroxylamine.

Par ailleurs, on peut combiner le composé (III) avec un ou plusieurs co-stabilisants basiques ou autres co-stabilisants de fixation d'acides pris dans le groupe
25 de carboxylates, d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates métalliques, et/ou de zéolites, et/ou d'hydrotalcites.

Des co-stabilisants préférés sont le stéarate de calcium et/ou le stéarate de magnésium, et/ou l'oxyde de magnésium, et/ou l'oxyde de zinc et/ou l'oxyde de zinc
30 carbonaté et/ou des hydrotalcites.

Des costabilisants particulièrement préférés sont ®Zinkoxyd actif, ®Zinkoxyd transparent et/ou l'un des hydrotalcites ®DHT4A, ®DHT4A2, ®Kyowaad 200, ®Kyowaad 300, ®Kyowaad 400, ®Kyowaad 500, ®Kyowaad 600, ®Kyowaad
35 700, ®Kyowaad 1000, ®Kyowaad 2000,

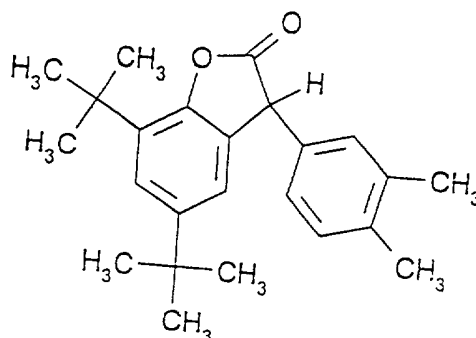
Le composé (III) convient parfaitement seul ou en combinaison appropriée avec un ou plusieurs sensibilisants à la stabilisation de pigments dans l'esprit des fascicules de brevets EP-A-241419, EP-A-612792, EP-A612816 ou de cuir dans l'esprit de EP-A-665294 et DE-A-4411369.

Le résultat de ces nouvelles combinaisons sont des mélanges avec un profil de caractéristiques amélioré par rapport aux composants individuels, comme par exemple des effets de synergie dans l'action de photoprotection. Des combinaisons d'agents photoprotecteurs avec des pièges à acide sont décrits par les fascicules de brevets US-5134181, US-4929652, US-5037870, US-5180762.

Par ailleurs, avec les composés de formule (III) ou les mélanges décrits précédemment, on peut avantageusement combiner

- des agents de synergie du type des 3-pyrazolidinones,
- des agents de synergie du type des 3-arylbenzofuran-2-ones,
- des colorants ou pigments organiques ou inorganiques.

Parmi les 3-arylbenzofuran-2-ones, on préfère le 3-(3,4-diméthylphényl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-one (formule D)



Des combinaison avec des agents de synergie du type de 3-pyrazolidinone et de 1,2,4-triazolidin-3,5-

dione sont décrites par le fascicule de brevet EP-A-517658.

Cette combinaison convient particulièrement aux application dans des matières organiques, de préférence
5 des matières polymères, en particulier dans des feuilles, fibres et bandes, ou tissus préparés à partir des précédents, qui entrent en contact avec des produits chimiques agressifs, en particulier dans des agents phytoprotecteurs. Des combinaisons de ce type sont
10 décrites par le fascicule de brevet EP-A-690094.

L'objet de la présente invention est en outre une matière organique stabilisée contre l'influence de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur, en particulier
15 les huiles, qui contient des composés de formule (III) dans des concentrations citées ci-dessus.

Des exemples de telles matières sont :

1. Polymères de monooléfines et de dioléfines, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le
20 polybutylène, le polybutène-1, le poly-4-méthylpentène-1, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfines, par exemple du cyclopentène ou du norbornène ; en plus, le polyéthylène (qui peut éventuellement être réticulé) ; par exemple le
25 polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène haute densité et de haute masse molaire (HDPE-HMW), le polyéthylène haute densité et de masse molaire ultra-haute (HDPE-UHMW), polyéthylène moyenne densité (MDPE), le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène
30 basse densité linéaire (LLDPE), le polyéthylène basse densité ramifié (VLDPE).

On peut préparer les polyoléfines, c'est-à-dire les polymères de monooléfines cités à titre d'exemples dans le paragraphe précédent, plus particulièrement le
35 polyéthylène et le polypropylène, selon différents

procédés plus particulièrement selon les méthodes suivantes :

- a) polymérisation radicalaire (normalement, sous pression élevée et à température élevée) ;
- 5 b) polymérisation catalytique, utilisant un catalyseur contenant généralement un ou plusieurs métaux du groupe IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique des Eléments. Ces métaux
- 10 présentent généralement un ou plusieurs ligands tels que des oxydes, des halogénures, des alcoolates, des esters, des éthers, des amines, des alkyles, des alcényles et/ou des aryles, qui peuvent être coordonnés soit en π soit en σ . Ces
- 15 sur un support, comme par exemple sur du chlorure de magnésium activé, le chlorure de titane(III) ou l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation.
- 20 Ces catalyseurs peuvent être actifs eux-mêmes ou on peut utiliser d'autres activateurs, comme par exemple les alkyles métalliques, les hydrures métalliques, les alkylhalogénures métalliques, les alkyloxydes métalliques ou les alkyloxanes
- 25 métalliques, lesdits métaux étant des éléments des groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique des Eléments. Les activateurs peuvent être modifiés par exemple à l'aide d'autres groupes ester, éther, amino ou silyléther. Ces
- 30 systèmes catalytiques sont appelés généralement Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), métallocènes ou Single Site Catalyseurs (SSC).

2. Mélanges des polymères cités au point 1), par
- 35 exemple des mélanges du polypropylène avec le polyisobutylène, du polyéthylène avec le polyiso-

butylène, du polypropylène avec le polyéthylène (par exemple PP/HDPE/LDPE) et mélanges de différents types de polyéthylènes (par exemple LDPE/HDPE).

3. Copolymères de monooléfines et de dioléfin
5 entre eux ou avec d'autres monomères vinyliques comme par exemple les copolymères d'éthylène-propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) et ses mélanges avec le polyéthylène basse densité (LDPE), les copolymères de propylène-butène-1, les copolymères de
10 propylène-isobutylène, les copolymères d'éthylène-butène-1, les copolymères d'éthylène-hexène, les copolymères d'éthylène-méthylpentène, les copolymères d'éthylène-heptène, les copolymères d'éthylène-octène, les copolymères de propylène-butadiène, les copolymères
15 d'isobutylène-isoprène, les copolymères d'éthylène-acrylate d'alkyle, les copolymères d'éthylène-méthacrylate d'alkyle, les copolymères d'éthylène-acétate de vinyle et leurs copolymères avec le monoxyde de carbone, ou les copolymères d'éthylène-acide
20 acrylique et leurs sels (ionomères), ainsi que les terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène, comme l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ; de plus les mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères cités au point 1), par
25 exemple les copolymères de polypropylène/éthylène-propylène, les copolymères de LDPE/éthylène-acétate de vinyle, les copolymères de LDPE/éthylène-acide acrylique, les copolymères LLDPE/éthylène-acétate de vinyle, les copolymères LLDPE/acide acrylique et les
30 copolymères de polyalkylènes/mmonoxyde de carbone à structure alternante ou statistique et leurs mélanges avec d'autres polymères, comme par exemple, les polyamides.

4. Résines hydrocarbonées (par exemple en C₅-C₉) y
35 compris leurs modifications hydrogénées (par exemple les résines tackifiantes) et les mélanges de polyalkylènes

et d'amidon.

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

6. Copolymères de styrène ou d' α -méthylstyrène
5 avec des diènes ou des dérivés acryliques, tels que par
exemple le styrène-butadiène, le styrène-acrylonitrile,
le styrène-méthacrylate d'alkyle, le styrène-butadiène-
acrylate d'alkyle et méthacrylate d'alkyle, le styrène-
anhydride maléique, le styrène-acrylonitrile-acrylate de
10 méthyle ; mélanges à haute résilience des copolymères du
styrène et d'un autre polymère comme par exemple d'un
polyacrylate, d'un polymère diénique ou d'un terpolymère
d'éthylène-propylène-diène ; et des copolymères
15 butadiène-styrène, le styrène-isoprène-styrène, le
styrène-éthylène/butylène-styrène ou le styrène-
éthylène/propylène-styrène.

7. Copolymères greffés de styrène ou d' α -méthyl-
styrène, comme par exemple le styrène sur le
20 polybutadiène, le styrène sur les copolymères de
polybutadiène-styrène ou polybutadiène-acrylonitrile ;
le styrène et l'acrylonitrile (ou le méthacrylonitrile)
sur le polybutadiène ; le styrène, l'acrylonitrile et le
méthacrylate de méthyle sur le polybutadiène ; le
25 styrène, l'acrylonitrile et l'anhydride maléique ou le
maléimide sur le polybutadiène ; le styrène,
l'acrylonitrile et l'anhydride maléique et le maléimide
sur le polybutadiène ; le styrène et le maléimide sur le
polybutadiène ; le styrène et les acrylates ou
30 méthacrylates d'alkyle sur le polybutadiène ;

le styrène et l'acrylonitrile sur des
terpolymères d'éthylène-propylène-diène ; le styrène et
l'acrylonitrile sur des polyacrylates d'alkyle ou
polyméthacrylates d'alkyle, le styrène et
35 l'acrylonitrile sur les copolymères d'acrylate-
butadiène, ainsi que leurs mélanges avec des copolymères

cités au point 6), par exemple les polymères connus comme polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Polymères halogénés tels que le polychloroprène, le caoutchouc chloré, des copolymères chlorés et bromés d'isobutylène-isoprène (caoutchouc halobutyle), le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné, les copolymères d'éthylène et d'éthylène chloré, les homo- et les copolymères d'épichlorhydrine, notamment les polymères des composés vinyliques halogénés, par exemple le poly(chlorure de vinyle), le poly(chlorure de vinylidène), le poly(fluorure de vinyle), le poly(fluorure de vinylidène) ; ainsi que leurs copolymères, par exemple le chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène, le chlorure de vinyle-acétate de vinyle ou le chlorure de vinylidène-acétate de vinyle.

9. Polymères dérivant des acides α,β -insaturés et leurs dérivés, comme les polyacrylates et polyméthacrylates, les polyacrylamides, les polyacrylonitriles et les polyméthacrylates de méthyle rendus résiliants par l'acrylate de butyle.

10. Copolymères des monomères cités au point 9) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, comme par exemple les copolymères d'acrylonitrile-butadiène, d'acrylonitrile-acrylate d'alkyle, d'acrylonitrile-acrylate d'alcoxyalkyle ou d'acrylonitrile-halogénure de vinyle ou des terpolymères d'acrylonitrile-méthacrylate d'alkyle-butadiène.

11. Polymères dérivant des amines et des alcools insaturés ou de leurs dérivés d'acyles ou d'acétals, comme le poly(alcool vinylique), le poly(acétate de vinyle), le poly(stéarate de vinyle), le poly(benzoate de vinyle), le poly(maléate de vinyle), le poly(butyral de vinyle), le poly(phtalate d'allyle), la poly(allylmélatamine) ; ainsi que leurs copolymères avec des oléfines citées au point 1) ci-dessus.

12. Homo- et copolymères des éthers cycliques,

tels que les polyalkylèneglycols, le poly(oxyéthylène) le poly-(oxypropylène) ou leurs copolymères avec des éthers bis-glycidyliques.

5 13. Polyacétals, comme le poly(oxyméthylène) ainsi que les poly(oxyméthylènes) qui contiennent des comonomères comme l'oxyde d'éthylène ; les polyacétals modifiés avec des polyuréthannes thermoplastiques, des acrylates ou le MBS.

10 14. Sulfures et oxydes de polyphénylène et leurs mélanges avec des polymères styréniques ou les polyamides.

15 15. Polyuréthannes dérivant d'une part des polyéthers, des polyesters et des polybutadiènes avec des groupes hydroxyles terminaux et d'autre part des polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques, ainsi que leurs précurseurs.

20 16. Polyamides et copolyamides dérivant des diamines et des acides dicarboxyliques et/ou des acides aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, tels que le polyamide 4, le polyamide 6, les polyamides 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides aromatiques obtenus à partir de la m-xylène, de la diamine et de l'acide adipique ; des polyamides préparés à partir de l'hexaméthylènediamine et de l'acide isophtalique et/ou
25 téréphtalique et éventuellement d'un élastomère comme agent modifiant, par exemple le poly-2,4,4-triméthylhexaméthylène-téréphtalamide ou le poly-m-phénylène isophtalamide. Des copolymères séquencés des polyamides
30 précités avec des polyoléfines, des copolymères oléfiniques, des ionomères ou des élastomères liés chimiquement ou greffés ; ou avec des polyéthers, tels que par exemple avec le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol ou le polytétraméthylèneglycol. En
35 plus des polyamides ou copolyamides modifiés par EPDM ou ABS ; ainsi que des polyamides condensés pendant la mise

en œuvre (systèmes RIM-polyamides).

17. Polyurées, polyimides, polyamides-imides, polyétherimides, polyesteramides, polyhydantoïnes et poly-benzimidazoles.

5 18. Polyesters dérivant des acides dicarboxyliques et des dialcools et/ou des acides hydroxycarboxyliques ou des lactones correspondantes, comme le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, le poly-1,4-diméthylol-cyclohexane téréphtalate, les polyhydroxy-
10 benzoates ainsi que des polyéthers-esters séquencés dérivés des polyéthers avec des groupes hydroxyles terminaux ; de plus des polyesters modifiés par des polycarbonates ou MBS.

19. Polycarbonates et polyesterocarbonates

15 20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéther-cétones.

21. Polymères réticulés qui dérivent d'une part des aldéhydes et d'autre part des phénols, des urées et des mélamines, comme les résines phénol-formaldéhyde, 20 les résines urée-formaldéhyde et les résines mélamine-formaldéhyde.

22. Résines alkydes siccatives et non siccatives.

23. Résines polyesters insaturées qui dérivent des copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et 25 insaturés avec des alcools multifonctionnels ainsi que des composés vinyliques comme agents réticulants, ainsi que de leurs modifications halogénées peu inflammables.

24. Résines acryliques réticulables dérivées des esters acryliques substitués, comme par exemple les 30 époxy-acrylates, les uréthane-acrylates ou les polyester-acrylates.

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

26. Résines époxydes réticulées qui dérivent des

composés glycidyliques aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques, par exemple des produits des éthers diglycidylques et du bisphénol A, des éthers diglycidylques et du bisphénol F, que l'on peut
5 réticuler avec des agents durcisseurs usuels, comme par exemple des anhydrides ou des amines avec ou sans accélérateurs.

27. Polymères naturels comme la cellulose, le caoutchouc naturel, la gélatine, ainsi que leurs dérivés
10 modifiés chimiquement de manière polymère-homologue, tels que les acétates de cellulose, les propionates de cellulose et les butyrates de cellulose, ou les éthers de cellulose comme la méthylcellulose ; les résines

28. Mélanges (polyblends) de polymères précités
15 comme par exemple PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBT/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermo-plastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/MBS,
20 PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 et leurs copolymères, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ou PBT/PET/PC.

29. Matières organiques naturelles et synthétiques qui sont des composés monomères purs ou leurs mélanges, par exemples les huiles minérales, les graisses animales
25 et les graisses végétales, les huiles et les cires, ou les huiles, les graisses et les cires à base d'esters synthétiques (par exemple les phtalates, les adipates, les phosphates ou les trimellitates), ainsi que des mélanges d'esters synthétiques avec les huiles minérales
30 en rapports pondéraux quelconques, de manière caractéristique, ceux que l'on utilise dans les préparations d'ensimage, ainsi que les émulsions aqueuses de ces matières.

30. Emulsions aqueuses de caoutchoucs synthétiques
35 ou naturels, comme le caoutchouc latex ou des latex de copolymères carboxylés du styrène-butadiène.

La matière organique stabilisée par les composés conformes à l'invention de formule (III) ou par une combinaison appropriée de ce composé peut éventuellement contenir encore d'autres additifs, par exemple des antioxydants, des photostabilisants, des désactivateurs de métaux, des agents antistatiques, des agents ignifugeants, des lubrifiants, des agents de nucléation, des pièges à acide (costabilisants basiques), des pigments et des charges. des antioxydants et des photostabilisants que l'on ajoute outre les composés conformes à l'invention ou leurs combinaisons, sont par exemple des composés à base d'amines à empêchement stérique ou de phénols à empêchement stérique ou des

15 Comme composés appropriés utilisables en plus en combinaison comme additifs utilisables, sont par exemple les composés cités ci-après :

1. Antioxydants

1.1. Monophénols alkylés, par exemple le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, le 2-butyl-4,6-diméthylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphénol, le 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, le 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, le 2,6-di-octadécyl-4-méthylphénol, le 2,4,6-tricyclohexyl-phénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyméthylphénol, des nonylphénols linéaires ou ramifiés dans la chaîne latérale, comme par exemple le 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyl-undec-1'-yl)-phénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyl-heptadec-1'-yl)-phénol, le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyl-tridec-1'-yl)phénol et leurs mélanges.

1.2. Alkylthiométhylphénols, par exemple le 2,4-dioctylthiométhyl-6-tert-butylphénol, le 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, le 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, le 2,6-di-dodécylthiométhyl-4-

nonylphénol.

1.3. Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol, la 2,5-di-tert-butylhydroquinone, la 2,5-di-tert-amyl-
5 hydroquinone, le 2,6-di-phényl-4-octadécyloxyphénol, la 2,6-di-tert-butylhydroquinone, le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, le stéarate de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényle, l'adipate de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényle).

10 1.4. Thiodiphényléthers hydroxylés, par exemple le 2,2'-thio-bis(6-tert-butyl-4-méthylphénol), le 2,2'-thio-bis-(4-octylphénol), le 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-3-méthyl-phénol), le 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-2-méthylphénol), le 4,4'-thio-bis(2,6-di-tert-butyl-4-hydroxyphénol), le disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

1.5. Alkylidènebisphénols, par exemple le 2,2'-méthylène-bis(6-tert-butyl-4-méthylphénol), le 2,2'-méthylène-bis(6-tert-butyl-4-éthylphénol), le 2,2'-
20 méthylène-bis[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), le 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol), le 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-tert-butylphénol), le 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-tert-butylphénol), le 2,2'-
25 éthylidène-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphénol), le 2,2'-méthylène-bis[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], le 2,2'-méthylène-bis[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonyl-phénol], le 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-tert-butylphénol), le 4,4'-méthylène-bis(6-tert-butyl-2-méthylphénol), le
30 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, le 2,6-bis(3-tert-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, le 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, le 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-n-dodécyl-mercaptobutane, le bis-(3-
35 tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène, le téréphtalate de bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-

méthylbenzyl)-6-tert-butyl-4-méthyl-phényle], le 1,1-bis-(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényle)-butane, le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle)-propane, le 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényle)-4-n-dodécyl-
 5 mercaptobutane, le 1,1,5,5-tétra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényle)pentane, le bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényle)butyrate d'éthylèneglycol.

1.6. Composés O-, N- et S-benzyliques, par exemple le 3,5,3',5'-tétra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-
 10 dibenzyléther, le 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzyl-mercaptoacétate d'octadécyle, la tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amine, le dithio-téréphtalate de bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthyl-benzyle), le sulfure de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle), le 2,5-di-
 15 tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacétate d'isooctyle, le 4-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacétate de tridécyle. .

1.7. Malonates hydroxybenzylés, par exemple le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de
 20 diocta-décyle, le 2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)-malonate de dioctadécyle, le mercaptoéthyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl)malonate de di-dodécyle, le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de di-[4-(1,1,3,3-tétra-méthylbutyl)-
 25 phényle].

1.8. Composés aromatiques hydroxybenzylés, par exemple le 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène, le 1,4-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, le
 30 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.

1.9. Composés de la triazine, par exemple la 2,4-bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, la 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, la
 35 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, la 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-

butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyle), l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), la 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényléthyl)-1,3,5-triazine, la 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phénylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).

1.10. Phosphonates de benzyle, par exemple le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, le 5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, le sel de Ca de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de monoéthyle.

1.11. Acylaminophénols, par exemple le 4-hydroxyanilide de l'acide laurique, le 4-hydroxyanilide de l'acide stéarique, le N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-carbamate d'octyle.

1.12. Esters de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des alcools mono- ou multifonctionnels, par exemple le méthanol, l'éthanol, le n-octanol, l'i-octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thio-diéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

1.13. Esters de l'acide β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des alcools mono- ou multifonctionnels, par exemple le méthanol,

1 l'éthanol, le n-octanol, l'i-octanol, l'octadécanol, le
 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylèneglycol, le
 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-
 glycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le
 5 penta-érythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle),
 le diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique,
 le 3-thiaundécanol, le 3-thiapenta-décanol, le
 triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-
 hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-
 10 octane.

1.14. Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-
 hydroxyphényl)propionique avec des alcools mono- ou
 multifonctionnels, par exemple le méthanol, l'éthanol,
 l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-
 15 nonane-diol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le
 néopentylglycol, le thiodiéthylèneglycol, le diéthylène-
 glycol, le triéthylèneglycol, le penta-érythritol,
 l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le diamide de
 l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, le 3-thia-
 20 undécanol, le 3-thiapenta-décanol, le triméthyl-
 hexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-
 phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

1.15. Esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-
 hydroxyphénylacétique avec des alcools mono- ou
 25 multifonctionnels, par exemple le méthanol, l'éthanol,
 l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-
 nonanediol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le
 néopentylglycol, le thiodiéthylèneglycol, le diéthylène-
 glycol, le triéthylèneglycol, le pentaérythritol,
 30 l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le diamide de
 l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, le 3-thia-
 undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthyl-
 hexanediol, le triméthylol-propane, le 4-hydroxyméthyl-
 1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

35 1.16. Esters de l'acide 3,3-bis(3'-tert-butyl-
 4'-hydroxyphényl)butyrique avec des alcools mono- ou

multifonctionnels, par exemple le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylèneglycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

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

1.18. Tocophérols, par exemple l' α -tocophérol, le β -tocophérol, le γ -tocophérol, le δ -tocophérol et leurs mélanges (vitamine E).

1.19 Acide ascorbique (Vitamine C).

1.20. Anti-oxydants à base d'amines, par exemple la N,N'-di-isopropyl-p-phénylènediamine, la N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine, la N,N'-bis-(1,4-diméthyl-pentyl)-p-phénylènediamine, la N,N'-bis-(1-éthyl-3-méthylpentyl)-p-phénylènediamine, la N,N'-bis-(1-méthyl-heptyl)-p-phénylène-diamine, la N,N'-dicyclohexyl-p-phénylène-diamine, la N,N'-diphényl-p-phénylène-diamine, la N,N'-di-(naphtyl-2-)-p-phénylènediamine, la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine, la N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, la N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, la N-cyclohexyl-N'-phényl-p-phénylènediamine, la 4-(p-toluènesulfonamido)diphényl-amine, la N,N'-diméthyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phénylène-diamine, la diphénylamine, la N-allyl-diphénylamine, la 4-isopropoxydiphénylamine, la N-phényl-1-naphtylamine, la N-(4-tert-octylphényl)-1-

naphtylamine, la N-phényl-2-naphtylamine, la diphényl-
 amine octylée, par exemple la p,p'-di-tert-
 octyldiphénylamine, la 4-n-butylaminophénol, la 4-
 butyrylaminophénol, la 4-nonanoylamino-phénol, la 4-
 5 dodécanoylaminophénol, la 4-octadécanoyl-aminophénol,
 di-(4-méthoxyphényl)amine, la 2,6-di-tert-butyl-4-
 diméthylaminométhylphénol, la 2,4'-diaminodiphényl-
 méthane, la 4,4'-diaminodiphénylméthane, la N,N,N',N'-
 tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, la 1,2-di[(2-
 10 méthylphényl)amino]-éthane, la 1,2-di-(phényl-amino)-
 propane, la (o-tolyl)biguanide, la di-[4-1',3'-
 diméthylbutyl)phényl]amine, la N-phényl-1-naphtylamine
 tert-octylée, le mélange de tert-butyl/tert-octyl-
 diphénylamines mono- et dialkylées, le mélange de
 15 nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, le mélange de
 dodécyldiphénylamines mono- et dialkylées, le mélange
 d'isopropyl/isohexyldiphénylamines mono- et dialkylées,
 le mélange de tert-butyldiphénylamines mono- et
 dialkylées, la 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-4H-1,4-benzo-
 20 thiazine, la phénothiazine, le mélange de tert-
 butyl/tert-octylphénothiazines mono- et dialkylées, le
 mélange de tert-octylphénothiazines mono- et dialkylées,
 la N-allyl-phénothiazine, la N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-
 diamino-but-2-ène, la N,N-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-
 25 pipéridin-4-yl-hexa-méthylènediamine, le sébacate de
 bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridin-4-yle), la 2,2,6,6-
 tétraméthyl-pipéridin-4-one, le 2,2,6,6-tétraméthyl-
 pipéridin-4-ol.

2. Absorbeurs d'UV et agents photoprotecteurs

30 2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par
 exemple le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole,
 le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzo-
 triazole, le 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzo-
 triazole, le 2-[2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthyl-
 35 butyl)phényl]benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-
 2'-hydroxy-phényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-tert-

méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

2.4. Acrylates par exemple l' α -cyano- β,β -diphényl-acrylate d'éthyle ou d'isooctyle, l' α -carbométhoxy-cinnamate de méthyle, l' α -cyano- β -méthyl-p-méthoxy-cinnamate de méthyle ou de butyle, l' α -carbométhoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle, la N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

2.5. Composés du nickel, par exemple les complexes du nickel du 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phénol], tels que les complexes 1:1 ou 1:2 éventuellement avec ou sans ligands additionnels, tels que la n-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyl-diéthanolamine, le dibutyldithiocarbamate de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-phosphonique, comme par exemple les esters méthylique ou éthylique, les complexes du nickel avec des cétoximes, par exemple le 2-hydroxy-4-méthyl-phényl-undécylcétoxime, les complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, éventuellement avec des ligands additionnels.

2.6. Amines à encombrement stérique, par exemple le sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle), le glutarate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle), le succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle), le sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridin-4-yle), le glutarate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridin-4-yle), le n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le béhénate de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle le béhénate de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyle, le produit de condensation de la 1-(hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, le 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-s-triazine, le nitrilotriacétate de tris-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), le 1,2,3,4-butanetétroate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), la 1,1'-(1,2-éthanediyl)bis-(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthyl-
 5 pipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-stéaryloxy-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine, le 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-
 10 pipéridyle), la 3-n-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-décane-2,4-dione, le sébacate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-
 15 bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit
 20 de condensation de la 2-chloro-4,6-di-(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-méthoxypropylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du
 25 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di-(4-méthoxypropylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-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-
 30 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-amino-propylamino)éthane, les produits de réaction de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine avec des amines mono- et multifonctionnelles en remplaçant un nombre
 35 d'atomes d'hydrogène actif sur l'amine compris entre 1 et tous par exemple par l'éthythylènediamine, la

diéthylènediamine, la triéthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, les produits de réaction de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine avec des amines mono- et multifonctionnelles en remplaçant un nombre d'atomes d'hydrogène actif sur l'amine compris entre un et tous par exemple par l'éthylènediamine, la diéthylènediamine, la triéthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, les produits de réaction de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine avec la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine avec des amines mono- et multifonctionnelles en remplaçant un nombre d'atomes d'hydrogène actif sur l'amine compris entre un et tous par exemple par l'éthylènediamine, la diéthylènediamine, la triéthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, les produits de réaction de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine avec la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine avec des amines mono- et multifonctionnelles en remplaçant un nombre d'atomes d'hydrogène actif sur l'amine compris entre un et tous par exemple par l'éthylènediamine, la diéthylènediamine, la triéthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, les produits de réaction de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-

pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine avec la 4-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-2,6-dichloro-1,3,5-triazine avec des amines mono- et multifonctionnelles en remplaçant un nombre d'atomes d'hydrogène actif sur l'amine compris entre un et tous par exemple par l'éthylènediamine, la diéthylènediamine, la triéthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, le produit de condensation du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane et de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine ainsi que de la 4-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipérine, le N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle)-n-dodécylsuccinimide, le N-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle)-n-dodécylsuccin-
 triaza-spiro-[4.5]décane-2,4-dione, la 2,2,4,4-tétraméthyl-20-(oxiranylméthyl)-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-21-one oligomérisée, la 1,2,2,4,4-pentaméthyl-20-(oxiranylméthyl)-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-21-one oligomérisée, la 1-acétyl-2,2,4,4-tétraméthyl-20-(oxiranylméthyl)-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-21-one oligomérisée, la 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidino-2,5-dione, la 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidino-2,5-dione, la 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-21-one, la 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-3-propanoate de dodécyle, la 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-3-propanoate de tétradécyle, la 2,2,3,4,4-pentaméthyl-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-21-one, le 2,2,3,4,4-pentaméthyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-3-propanoate de dodécyle, le 2,2,3,4,4-pentaméthyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-3-propanoate de tétradécyle, la 3-acétyl-2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-

- henéicosan-21-one, le 3-acétyl-2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-3-propanoate de dodécyle, le 3-acétyl-2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-21-oxo-3,20-diazadispiro-[5.1.11.2]-henéicosan-3-propanoate de tétradécyle, le 1,1',3,3',5,5'-hexahydro-2,2'4,4',6,6'-hexaaza-2,2'6,6'-bisméthano-7,8-dioxo-4,4'-bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyl)biphényle, la poly-N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,8-diazadécyclène, adduit de la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-allyloxy-pipéridine et du polyméthylsiloxane (masse molaire jusqu'à 4000), adduit de la 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-allyloxy-pipéridine et du polyméthylsiloxane (masse molaire jusqu'à 4000), la N,N'-diformyl-N,N'-bis-
- 15 diamine, la N,N'-diformyl-N,N'-bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)-hexaméthylènediamine, la 5,11-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)-3,5,7,9,11,13-hexaazatétracyclo-[7.4.0.0^{2,7}.1^{3,13}]-tétradécane-8,14-dione, le [(4-méthoxyphényl)-méthylène]propanedioate de bis-
- 20 (2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyle), le [(4-méthoxyphényl)-méthylène]propanedioate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyle), la 2,4,6-tris-(N-cyclohexyl-N-[2-(3,3,4,5,5-pentaméthyl-pipérazinon-1-yl)-éthyl]-amino)-1,3,5-triazine, le copolymère de styrène avec le
- 25 méthylstyrène et l'anhydride maléique que l'on fait régir avec la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et l'octadécylamine, le polycarbonate avec le 2,2'-[(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)-imino-bis-[éthanol] en tant que composant diol, le polycarbonate avec le
- 30 2,2'-[(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl)-imino-bis-[éthanol] en tant que composant diol, le copolymère de l'anhydride maléique et d'une α -oléfine jusqu'à C₃₀ que l'on a fait réagir avec la 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, le copolymère de l'anhydride
- 35 maléique et d'une d'une α -oléfine jusqu'à C₃₀ que l'on a fait réagir avec la 4-amino-1,2,2,6,6-pentaméthyl-

pipéridine, ainsi que les dérivés de N-alkyloxy et de N-aryloxy des composés cités ci-dessus avec les groupes NH libres sur la pipéridine, en particulier l' α -méthylbenzyloxy et alkyloxy de C₁ à C₁₈.

5 2.8. 2-(2-Hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple la 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4',6-bis-(2',4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-
10 triazine, la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthyl-
15 butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)-phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[4-
20 (dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxy-propoxy)-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl]-4,6-diphényl-1,3,5-triazine,
25 la 2-(2-hydroxy-4-méthoxy-phényl)-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, la 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phényl]-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxyphényl-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-1,3,5-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple le
30 diamide d'acide N,N'-diphényloxalique, la N-salicylal-N'-salicyloyl-hydrazine, la N,N'-bis-(salicyloyl)-hydrazine, la N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, le 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, le dihydrazide d'acide bis-(benzylidène)-
35 oxalique, l'oxanilide, le dihydrazide d'acide isophtalique, le bis-phénylhydrazide d'acide sebacique,

le dihydrazide d'acide N,N'-diacétaladipique, le dihydrazide d'acide N,N'-bis-salicyloyloxalique, le dihydrazide d'acide N,N'-bis-salicyloylthiopropionique.

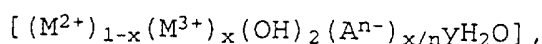
4. Phosphites et phosphonites, par exemple le
 5 phosphite de triphényle, les phosphites de diphénylalkyle, les phosphites de phényldialkyle, le phosphite de tris-(nonylphényle), le phosphite de trilauryle, le phosphite de trioctadécyle, le diphosphite de distéarylpentaérythritol, le phosphite de
 10 tris(2,4-di-tert-butylphényle), le diphosphite de diisodécylpentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butylphényl)pentaérythritol, le diphosphite de bis-(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl)pentaérythritol, le diphosphite de bis-isodécylpentaérythritol, le
 15 diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis-(2,4,6-tri-tert-butylphényl)pentaérythritol, le tri-phosphite de tristéarylsorbitol, le 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-tert-butylphényle), la 6-isooctyloxy-
 20 2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, la 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12-méthyldibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)méthyle, le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-
 25 éthyle, le phosphite de tris(2-tert-butyl-4-thio(2'-méthyl-4'hydroxy-5'tert-butyl)-phényl-5-méthyl)phényle, le phosphite de 2,2',2''-nitrilo-[triéthyl-tris(3,3',5,5'-tétra-tert-butyl-1,1'-biphényl-2,2'-diyle)], ester éthylique d'acide bis[2-méthyl-4,6-
 30 bis(1,1-diméthyléthyl)phénol]phosphoreux.

5. Hydroxylamines, par exemple la N,N-dibenzylhydroxylamine, la N,N-diéthylhydroxylamine, la N,N-dioctylhydroxylamine, la N,N-dilaurylhydroxylamine, la N,N-ditétradécylhydroxylamine, la N,N-dihexadécyl-
 35 hydroxylamine, la N,N-dioctadécylhydroxylamine, la N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, la N-heptadécyl-N-

octadécylhydroxylamine, les N,N-dialkylhydroxylamines dérivées des amines de suif hydrogénée.

6. Nitrones, par exemple la N-benzyl-alpha-phényl-nitronne, la N-éthyl-alpha-méthylnitronne, la N-octyl-alpha-heptylnitronne, la N-lauryl-alpha-undécyl-nitronne, la N-tétra-décyl-alpha-tridécyl-nitronne, la N-hexadécyl-alpha-pentadécyl-nitronne, la N-octadécyl-alpha-heptadécyl-nitronne, la N-hexadécyl-alpha-heptadécyl-nitronne, la N-octadécyl-alpha-pentadécyl-nitronne, la N-heptadécyl-alpha-heptadécyl-nitronne, la N-octadécyl-alpha-hexadécyl-nitronne, des nitrones dérivées des N,N-dialkylhydroxylamines préparées à partir des amines grasses du suif hydrogénées.

7. Zéolites et hydrotalcites comme par exemple @DHT4A. On peut décrire de tels hydrotalcites par la formule générale



20 dans laquelle

(M²⁺) représente Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Sn, Ni

(M³⁺) représente Al, B, Bi

An représente un anion avec la fonctionnalité égale à n

25 n est un entier de 1 à 4

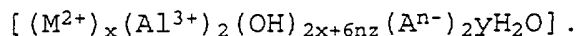
x est une valeur comprise entre 0 et 0,5

y est une valeur comprise entre 0 et 2.

A représente OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClCO₄⁻, CH₃COO⁻, C₆H₅COO⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, (OOC-COO)²⁻, (CHOHCOO)₂²⁻, HO(CHOH)₄CH₂COO⁻, C₂H₄(COO)₂²⁻, (CH₂COO)₂²⁻, CH₃CHOHCOO⁻, SiO₃²⁻, SiO₄²⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, BO₃³⁻, PO₃³⁻, HPO₄²⁻.

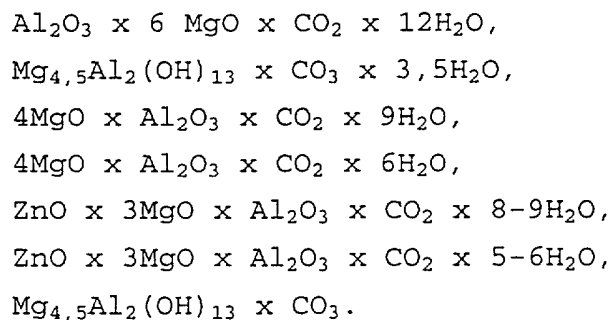
De préférence, on utilise des hydrotalcites dans lesquels (M²⁺) représente (Ca²⁺), (Mg²⁺) ou un mélange de (Mg²⁺) et (Zn²⁺) ; (Aⁿ⁻) représente CO₃²⁻, BO₃³⁻, PO₃³⁻. x est 35 une valeur de 0 à 0,5 et y une valeur de 0 à 2. En outre, on peut aussi utiliser des hydrotalcites que l'on

peut décrire par la formule



5 Ici, (M^{2+}) représente Mg^{2+} , Zn^{2+} , mais de préférence Mg^{2+} .
 (A^{n-}) représente un anion, en particulier pris parmi
 CO_3^{2-} , $(OOC-COO)^{2-}$, OH^- et S^{2-} , n décrivant la valence de
l'ion. y est un nombre positif, de préférence compris
entre 0 et 5, de manière particulière entre 0,5 et 5. x
10 et z ont des valeurs positives, lesquelles pour x
devraient être comprises de préférence entre 2 et 6 et
pour z devraient être inférieures à 2. On préfère plus
particulièrement les hydrotalcites des formules
suivantes :

15



On utilise les hydrotalcites dans les polymères
25 dans une concentration de préférence de 0,01 à 5 % en
poids, en particulier de 0,2 à 3 % en poids, par rapport
à la totalité de la préparation polymère.

8. Agents de thiosynergie, comme par exemple le
thiodipropionate de dilauryle ou le thiodipropionate de
30 distéaryle.

9. Destructeurs de peroxydes, par exemple esters
de l'acide β -thiodipropionique, par exemple les esters
laurique, stéarique, myristique ou tridécylique, le
mercaptobenzimidazole, le sel de zinc de 2-mercapto-
35 benzimidazole, l'alkyldithiocarbamate de zinc, le
dibutyldithiocarbamate de zinc, le disulfure de ..

dioctadécyle, le tétrakis(β -dodécyl-mercapto)propionate de pentaérythritol.

10. Stabilisants de polyamides, par exemple les sels de cuivre en combinaison avec des iodures et/ou des
5 composés de phosphore et les sels de manganèse bivalent.

11. Costabilisants basiques, par exemple la mélamine, la polyvinylpyrrolidone, le dicyanodiamide, le cyanurate de triallyle, les dérivés d'urée, les dérivés d'hydrazine, les amines, les polyamides, les
10 polyuréthannes, les sels de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux des acides gras supérieurs, par exemple le stéarate de Ca, le stéarate de Zn, le béhénate de Mg, le stéarate de Mg, le ricinoléate de Na, le palmitate de
15 d'étain ou le sel d'aluminium d'acide lactique.

12. Agents de nucléation, par exemple des composés inorganiques comme par exemple le talc, des oxydes de métaux, comme par exemple le dioxyde de titane ou l'oxyde de magnésium, les phosphates, les carbonates ou
20 les sulfates de préférence de métaux alcalino-terreux, des composés organiques comme des acides mono- ou polycarboxyliques ainsi que leurs sels, comme par exemple l'acide 4-tert-butylbenzoïque, l'acide adipique, l'acide diphénylacétique, le succinate de sodium ou le
25 benzoate de sodium ; des acétals d'aldéhydes aromatiques et d'alcools multifonctionnels, comme par exemple de sorbitol, tels que par exemple le 1,3-2,4-di(benzylidène)-D-sorbitol, le 1,3-2,4-di(4-tolylidène)-D-sorbitol, le 1,3-2,4-di(4-éthylbezylidène)-D-sorbitol,
30 des composés polymères, comme par exemple des copolymères ("ionomères").

12. Charges et agents de renfort, par exemple le carbonate de calcium, des silicates, des fibres de verre, l'amiante, le talc, le kaolin, le mica, le
35 sulfate de baryum, des oxydes et des hydroxydes de métaux, le noir de carbone, le graphite, la farine de

bois et autres farines ou fibres d'autres produits naturels, les fibres synthétiques.

13. Autres additifs, par exemple des plastifiants, des lubrifiants, des émulsionnants, des pigments, des
5 adjuvants de rhéologie, des catalyseurs, des agents de démoulage, des azurants optiques, des agents ignifugeants, des agents antistatiques et des agents porogènes.

14. Benzofuranones, respectivement indolinones
10 décrites par exemple par les fascicules de brevets US-A-4325863, US-A-4338244, US-A-5175312, US-A-5216052, US-A-5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 ou EP-A-0591102, ou la 3'-[4-(2-acétoxy)phényl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one la 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)phényl]benzofuran-2-one,
15 la 3,3'-bis-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)-benzofuran-2-one, la 5,7-di-tert-butyl-3-(4-éthoxy-phényl)-benzofuran-2-one, la 3-(4-acétoxy-3,5-diméthyl-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, la
20 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one.

On incorpore les additifs de formule générale (III) ou les combinaisons décrites ci-dessus selon des méthodes générales courantes dans la matière organique,
25 de préférence dans le polymère. On peut réaliser l'incorporation par exemple par mélange ou par application des composés et éventuellement d'autres additifs dans ou sur le polymère immédiatement avant, au cours ou après la polymérisation, avant ou au cours du
30 moulage. On peut réaliser l'incorporation également par application des composés dissous ou dispersés sur le polymère directement par mélange dans une solution, suspension ou émulsion du polymère, éventuellement en évaporant ultérieurement le solvant. Les composés sont
35 efficaces également lorsqu'on les introduit ultérieurement dans le polymère déjà granulé dans une ..

étape de transformation séparée. On peut aussi ajouter les composés conformes à l'invention de formule (III) aux polymères à stabiliser sous forme de mélange-maître qui contient ces composés par exemple dans une
5 concentration de 1 à 75, de préférence de 2,5 à 30 % en poids.

Les exemples ci-après sont destinés à expliquer l'invention plus en détail, sans qu'elle soit limitée pour autant de n'importe quelle manière. Tous les
10 composés de formule (III) conformes à l'invention préparés ont pu caractérisés sur la base de leurs spectres ^{13}C -RMN ; les domaines de fusion des oligomères préparés sont indiqués dans la description et dans le Tableau 1.

15 **Exemple 1**

On polymérise 47,0 g (0,06 mole) de 20,20'-(2-hydroxy-1,3-propanediyl)-bis-[2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diazaspiro-[5.1.11.2]-henéicosan-21-one (II') et 151,2 g (0,36 mole) de 2,2,4,4-tétraméthyl-20-
20 (oxiranylméthyl)-7-oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2]-henéicosan-21-one (I') sous vide pendant 6 heures à 200 °C. Ce faisant, les substances solides fondent et il se forme une matière fondue incolore, tenace. Après refroidissement de la matière réactionnelle, on évacue
25 le mélange fragile du ballon en le délitant avec de l'azote liquide et on le pulvérise. Le domaine de fusion de l'oligomère est de 188 à 230 °C.

Tableau 1
Rapports de mélange des produits de départ (I')
et (II') et plages de fusion des oligomères
préparés

Exemple	(I') [mol]]	(II') [mol]	Domaine de fusion de l'oligomère [°C]
2	0,24	0,12	162-212
3	0,30	0,10	171-219
4	0,32	0,08	179-220
Exemple	(I') [mol]]	(II') [mol]	Domaine de fusion de l'oligomère [°C]
5	0,55	0,11	180-221

5 Exemple 6. Effet de stabilisation dans le
polyéthylène avec ou sans contact de produits
chimiques

On mélange 100 parties en poids de polyéthylène
non stabilisé ([®]Polyethylen LE 4510 de la Société
10 Borealis) conjointement avec 0,1 partie en poids de
tétrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-
propionate] de pentaérythrityle ([®]Hostanox O 10), 0,05
parties en poids de phosphite de tris(2,4-di-tert-
butylphényle) ([®]Hostanox PAR 24). On granule cette
15 formulation de base à deux reprises avec 0,2 parties en
poids du stabilisant de l'Exemple 1 seule ou en
combinaison avec 0,1 partie de l'hydrotalcite [®]DHT 4A ou
un mélange de 0,05 partie en poids d'oxyde de zinc et de
0,05 parties en poids de stéarate de calcium dans une
20 extrudeuse Brabender monovis, 125 tpm, zones de
chauffage 150/180/220 °C et on homogénéise intensément
de cette façon. On fond ce mélange de base dans une
extrudeuse double vis et ensuite on le granule et on en
prépare des feuilles par soufflage d'une épaisseur de
25 200 µm. On irradie les éprouvettes obtenues de cette
façon dans un appareil rapide d'exposition aux
intempéries ([®]Xenotest 1200). Le changement de l'indice

de carbonyle au cours de l'irradiation mesuré à intervalles réguliers (toutes les 200 heures) est considéré comme critère de la stabilité de la feuille. On détermine l'indice de carbonyle CO selon la formule

5 $CO = E_{1720}/E_{2020}$ (E = extinction) ; on détermine le point final de l'irradiation sur la base de l'augmentation de l'indice de carbonyle d'une unité. A des fins de comparaison, on teste une feuille dans les mêmes conditions mais sans l'ajout du stabilisant conforme à

10 l'invention de l'Exemple 1. Les résultats des expériences sont rassemblés dans le Tableau 1'.

Tableau 1'

Dégradation du polyéthylène stabilisé		
Stabilisant ajouté en	Concentration	Heures, jusqu'à
stabilisation de base	en % en poids	ce qu'on ait atteint $\Delta CO > 1$
a) aucun	-----	310
b) stabilisant de l'Exemple 1	0,2	1010
c) oxyde de zinc et stéarate de calcium	0,05/0,05	580
d) hydrotalcite (DHT 4a)	0,1	520
e) stabilisant de l'Exemple 1	0,2	2240
oxyde de zinc et stéarate de calcium	0,05/0,05	
f) stabilisant de l'Exemple 1	0,2	1610
hydrotalcite (DHT 4a)	0,1	

La feuille stabilisée par la formulation de base

15 atteint le critère $\Delta CO > 1$, qui décrit la dégradation du polymère, après 310 heures. L'effet de stabilisation des stabilisants utilisés qui se traduit par le nombre d'heures écoulées au-delà de 310 heures. Ainsi, par exemple 0,2 % en poids de stabilisant de l'Exemple 1

20 donne un apport stabilisant de $(1010 - 310) = 700$ heures. L'apport stabilisant de 0,1 % en poids d'hydrotalcite ..

est de $(520-310) = 210$ heures. Un effet de stabilisation additif conduirait pour une combinaison de stabilisant de l'Exemple 1 avec l'hydrotalcite (DHT 4a) à une stabilisation totale de $(310 \text{ h} + 700 \text{ h} + 210 \text{ h}) = 1220$
5 h. Mais en réalité la combinaison du stabilisant de l'exemple 1 avec l'hydrotalcite (DHT 4a) conduit à une stabilisation totale de 1610 h ; la combinaison est donc synergique. Dans le même esprit, on observe une synergie pour la combinaison e).

10 **Exemple 7 : Effet de stabilisation contre la lumière dans des plaques de polypropylène**

On mélange 100 parties en poids de polypropylène non stabilisé ®Hostalen PPK 0160 conjointement avec 0,1 partie en poids de tétrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-
15 hydroxyphényl)-propionate de pentaérythrityle (®Hostanox O 10) et 0,1 partie en poids de stéarate de calcium (Société Greven). On granule cette formulation de base avec 0,1 partie en poids du stabilisant de l'Exemple 1 ou bien une combinaison de ce stabilisant de l'Exemple 1
20 (0,05 % en poids) et les stabilisants HALS monomères (0,05 % en poids) indiqués dans le Tableau 2, à deux reprises dans une extrudeuse double vis de type Leistritz (vis à cotre-courant, zones de chauffage 210 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C). Ensuite, on transforme
25 le granulé par coulée par injection en plaques d'une épaisseur de 2 mm (extrudeuse double vis Toshiba, conduite de vis à cotre-courant, zones de chauffage 210 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C). On irradie les éprouvettes obtenues de cette façon dans un appareil
30 d'exposition rapide aux intempéries (®Xenotest 1200). On considère comme critère de la stabilité des éprouvettes l'augmentation de la décoloration mesuré à intervalles réguliers (toutes les 150 heures). A des fins de comparaison, on teste une éprouvette dans les mêmes
35 conditions mais sans l'addition du stabilisant conforme à l'invention de l'Exemple 1.

Tableau 2

Décoloration du polypropylène stabilisé
(évaluation visuelle sous microscope, les
échelons d'évaluation signifient : 0 = aucun,
1 = traces, 2 = peu, 3 = quelque peu,
4 = notable, 5 = considérable, 6 = fort)

Stabilisant ajouté en plus de la stabilisation de base	Concentration % en poids	290 h	508 h	674 h
a) aucun	-----	0	0	6
b) stabilisant de l'Exemple 1	0,1	0	0	2
c) stabilisant A*	0,1	0	1	3
d) stabilisant B**	0,1	0	0	1
e) stabilisant de	0,05	0	0	0
stabilisant A*	0,05			
f) stabilisant de l'Exemple 1	0,05	0	0	0
stabilisant B*	0,05			

* sébacate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle)
(®Tinuvin 770, CIBA Specialty Chem.)

** 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-diazadispiro-[5.1.11.2]-
henéicosan-21-one (®Hostavin N 20, Clariant GmbH)

Le tableau confirme que l'effet de stabilisation
d'une combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 avec des
agents photoprotecteurs à base d'amines à empêchement
stérique est meilleur que celui auquel on se serait
attendu de la somme des composants individuels.

Exemple 8 : Effet de stabilisation contre la lumière dans des feuilles de polypropylène

On mélange 100 parties en poids de polypropylène
non stabilisé ®Hostalen PPK 0160 conjointement avec 0,1
partie en poids de tétrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxyphényl)-propionate de pentaérythrityle (®Hostanox
O 10) et 0,1 partie en poids de stéarate de calcium. On
malaxe cette formulation de base avec 0,1 partie en
poids du stabilisant de l'Exemple 1 ou bien une

combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 (0,05 % en poids) et le stabilisant HALS polymère (0,05 % en poids) indiqué dans le Tableau 3, dans un malaxeur Brabender pendant 10 minutes à 200 °C et 20 t/min et on homogénéise intensément de cette façon. A partir de ce mélange de base, on prépare des feuilles d'une épaisseur de 100 µm. On irradie les éprouvettes obtenues de cette façon dans un appareil rapide d'exposition aux intempéries ([®]Xenotest 1200). Le changement de l'indice de carbonyle au cours de l'irradiation mesuré à intervalles réguliers (toutes les 150 heures) est considéré critère de la stabilité de la feuille. On détermine l'indice de carbonyle CO selon la formule $CO = \frac{E_{1650} - E_{1650}}{E_{1650}}$ (E = extinction) ; on détermine le point final de l'irradiation sur la base de l'augmentation de l'indice de carbonyle d'une unité. A des fins de comparaison, on teste une éprouvette dans les mêmes conditions mais sans l'ajout du stabilisant conforme à l'invention de l'Exemple 1.

20

Tableau 3

Dégradation du polypropylène stabilisé		
Stabilisant ajouté en plus à la stabilisation de base	Concentration en % en poids	Heures, jusqu'à ce qu'on ait atteint $\Delta CO > 1$
a) aucune	-----	350
b) stabilisant de l'Exemple 1	0,1	900
c) stabilisant C*	0,1	700
d) stabilisant de l'Exemple 1	0,05	896
stabilisant C	0,05	

* Polymère d'acide butanedioïque avec la 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraéthyl-1-(2-hydroxyéthyl)pipéridine ([®]Tinuvin 622 CIBA Specialty Chem.)

25

La feuille stabilisée par la la formulation de base atteint le critère $\Delta CO > 1$, qui décrit la dégradation du polymère, après 350 heures. L'effet de stabilisation

des stabilisants ajoutées en plus se traduit par le nombre d'heures qui s'écoulent au-delà des 350 h. Ainsi, 0,1 % en poids de stabilisant de l'Exemple 1 donne un apport stabilisant de $(900 \text{ h} - 350 \text{ h}) = 550 \text{ h}$. L'apport stabilisant du stabilisant C est de $(700 \text{ h} - 350 \text{ h}) = 350 \text{ h}$. Dans l'évaluation des résultats, il faut prendre en compte que la concentration des stabilisants dans l'Exemple d a été réduite de moitié. Un effet stabilisant additif d'une combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 avec le stabilisant C conduirait à une stabilisation totale de $(350 \text{ h} + 550/2 \text{ h} + 350/2 \text{ h}) = 800 \text{ h}$. Mais en réalité la combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 avec le stabilisant C donne une synergique.

Exemple 9 : Effet de stabilisation contre la lumière dans des feuilles de polypropylène

On malaxe 100 parties en poids de polypropylène non stabilisé ®Hostalen PPK 0160 conjointement avec 0,1 parties en poids de tétrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate de pentaérythrityle (®Hostanox O 10) et 0,1 partie en poids de stéarate de calcium. On malaxe cette formulation de base avec 0,1 partie en poids du stabilisant de l'Exemple 1 ou bien avec une combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 (0,05 % en poids) et de l'absorbeur UV (0,05 % en poids) indiqué dans le Tableau 3, dans un malaxeur Brabender pendant 10 minutes à 200 °C et 20 t/min et on homogénéise intensément de cette façon. A partir de ce mélange de base, on prépare des feuilles d'une épaisseur de 100 µm. On irradie les éprouvettes dans un appareil rapide d'exposition aux intempéries (®Xenotest 1200). Le changement de l'indice de carbonyle au cours de l'irradiation, mesuré à intervalles réguliers (toutes les 150 heures) est considéré comme critère de la stabilité de la feuille. On détermine l'indice de

carbonyle CO selon la formule $CO = E_{1720}/E_{2020}$ (E = extinction) ; on détermine le point final de l'irradiation sur la base de l'augmentation de l'indice de carbonyle d'une unité. A des fins de comparaison, on teste une éprouvette dans les mêmes conditions mais sans l'ajout du stabilisant conforme à l'invention de l'Exemple 1.

Tableau 4

Dégradation du polypropylène stabilisé		
Stabilisant ajouté en plus à la stabilisation de base	Concentration en % en poids	Heures, jusqu'à ce qu'on ait atteint $\Delta CO > 1$
a) aucune	-----	350
b) stabilisant de l'Exemple 1	0,1	900
c) stabilisant D*	0,1	458
d) stabilisant de l'Exemple 1 stabilisant D*	0,05 0,05	710

* stabilisant de type benzotriazole (@Tinuvin P, CIBA Specialty Chem.)

La feuille stabilisée par la formulation de base atteint le critère $\Delta CO > 1$, qui décrit la dégradation du polymère, après 350 h. L'effet de stabilisation des stabilisants ajoutés en plus se traduit par le nombre d'heures qui s'écoulent au-delà de 350 h. Ainsi, 0,1 % en poids du stabilisant de l'Exemple 1 donne un apport de stabilisation de $(900 \text{ h} - 350 \text{ h}) = 550 \text{ h}$. L'apport de stabilisation du stabilisant D est de $(458 \text{ h} - 350 \text{ h}) = 108 \text{ h}$. Dans l'évaluation des résultats, il faut prendre en compte que la concentration des stabilisants dans l'Exemple d a été réduite de moitié. Un effet stabilisant additif d'une combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 avec le stabilisant C conduirait à une stabilisation totale de $(350 \text{ h} + 550/2 \text{ h} + 108/2 \text{ h}) = 679 \text{ h}$. Mais en réalité la combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 avec le stabilisant C donne une stabilisation totale de 710 h ; la combinaison est donc

synergique.

Exemple 10 : Effet de stabilisation contre la lumière dans des feuilles de polypropylène

On malaxe 100 parties en poids de polypropylène non stabilisé ®Hostalen PPK 0160 avec 0,1 parties en poids de tétrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényl)propionate de pentaérythrityle (®Hostanox O 10) et 0,1 partie en poids de stéarate de calcium. On malaxe cette formulation de base avec 0,1 partie en poids du stabilisant de l'Exemple 1 ou bien avec une combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 (0,05 % en poids) et des phosphites à empêchement stérique (0,05 % en poids) indiqués dans le Tableau 5, dans un malaxeur Brabender pendant 10 minutes à 200 °C et 20 t/min et on homogénéise intensément de cette façon. A partir de ce mélange de base, on prépare des feuilles d'une épaisseur de 100 µm. On irradie les éprouvettes dans un appareil d'exposition aux intempéries (®Xenotest 1200). Le changement de l'indice de carbonyle au cours de l'irradiation mesuré à intervalles réguliers (toutes les 150 heures) est considéré comme critère de la stabilité de la feuille. On détermine l'indice de carbonyle CO selon la formule $CO = E_{1720}/E_{2020}$ (E = extinction) ; on détermine le point final de l'irradiation sur la base de l'augmentation de l'indice de carbonyle d'une unité. A des fins de comparaison, on teste une éprouvette dans les mêmes conditions mais sans l'ajout du stabilisant conforme à l'invention de l'Exemple 1.

Tableau 5

Dégradation du polymère stabilisé

Stabilisant ajouté en plus à la stabilisation de base	Concentration en % en poids	Heures, jusqu'à ce qu'on ait atteint $\Delta CO > 1$
a) aucune	-----	300
b) stabilisant de l'Exemple 1	0,1	900
c) stabilisant E*	0,1	460
d) stabilisant F**	0,1	400
d) stabilisant de l'Exemple 1	0,05	820
stabilisant E*	0,05	
f) stabilisant de l'Exemple 1	0,05	700
stabilisant F**	0,05	

* stabilisant E : diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-phényl)-pentaérythritol ([®]Weston 626, Borg Warner)

** stabilisant F : phosphite de tris-(2,4-di-tert-butyl-phényle) ([®]Hostanox PAR 24, Clariant GmbH)

La feuille stabilisée par la formulation de base atteint le critère $\Delta CO > 1$, qui décrit la dégradation du polymère, après 300 h. L'effet de stabilisation des stabilisants ajoutés en plus se traduit par le nombre d'heures qui s'écoulent au-delà de 300 h. Ainsi, 0,1 % en poids du stabilisant de l'Exemple 1 donne un apport de stabilisation de (900 h - 300 h) = 600 h. L'apport de stabilisation du stabilisant E est de (460 h - 300 h) = 160 h. Dans l'évaluation des résultats, il faut prendre en compte que la concentration des stabilisants dans les Exemples e et f a été réduite de moitié. Un effet stabilisant additif d'une combinaison de stabilisant de l'Exemple 1 avec le stabilisant E conduirait à une stabilisation totale de (300 h + 600/2 h + 160/2 h) = 680 h. Mais en réalité la combinaison du stabilisant de l'Exemple 1 avec le stabilisant E donne une stabilisation totale de 820 h ; la combinaison est donc synergique.

**Exemple 11 : Hydrolyse des phosphites
(augmentation du poids) en fonction du temps**

Dans l'hydrolyse des phosphites, il s'agit d'une absorption d'eau (par exemple de l'humidité de l'air).
5 Ainsi les phosphites absorbent l'eau d'une part au cours du stockage, d'autre part aussi sous forme incorporée dans le polymère et leur efficacité diminue en fonction de la progression de l'hydrolyse. On peut mettre en évidence cette hydrolyse en contrôlant l'absorption
10 d'eau d'un phosphite en fonction de l'augmentation du poids. Pour ce faire, on conserve une quantité de 125 g de diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-phényl)-pentaérythritol ([®]Weston 626, Borg Warner) dans une enceinte climatisée, à l'air libre, à 23 °C et à une
15 humidité de l'air relative de 50 %. Dans le but de mettre en évidence la réduction de la tendance à l'hydrolyse de ce phosphite à l'aide du nouveau stabilisant de l'Exemple 1, on conserve un deuxième échantillon (cette fois-ci un mélange homogène de 125 g
20 de diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-phényl)-pentaérythritol et de 5 g de stabilisant de l'Exemple 1) également à l'air libre dans une enceinte climatisée, à 23 °C et une humidité de l'air relative de 50 %. Les deux échantillons se présentent sous forme de poudre
25 cristalline.

Le diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-phényl)-pentaérythritol absorbe une quantité de 3 g d'eau au cours de 21 jours ; mais le mélange de diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-phényl)-pentaérythritol et du
30 stabilisant de l'Exemple 1 n'absorbe que 2 g d'eau.

Cela permet de mettre en évidence que le stabilisant de l'Exemple 1 réduit nettement la tendance à l'hydrolyse des phosphites.

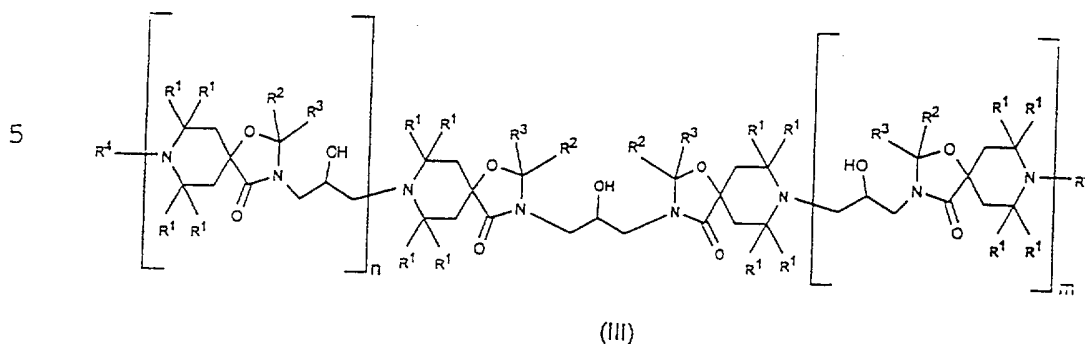
Conclusion : Les composés de formule (III)
35 conformes à l'invention développent une excellente action en tant que stabilisants de matière polymère. Des ..

mélanges des composés de formule (III) conformes à l'invention avec des HALS monomères, polymères, et/ou phosphites et/ou pièges à acide, agissent comme stabilisant sur la matière organique et présentent un

5 profil de caractéristiques amélioré par rapport aux composés individuels, tels que par exemple des effets de synergie dans la protection contre la lumière.

REVENDICATIONS

1. Composés de formule générale (III)



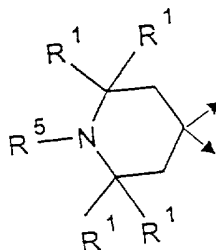
10

dans laquelle

n et m indépendamment l'un de l'autre, sont des entiers de 0 à 100, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,

- 15 R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C₅-C₇ ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,
 R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle de 5 à 13 chaînons, ou ensemble
 20 avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV)

25



(IV)

- 30 R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre représentent soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₁₂, un radical oxygène O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₃₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₁₂, un groupe aryloxy --

en C₆-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C₇-C₂₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₁₀, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un
 5 groupe acyle en C₁-C₁₀, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₄.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que

10 n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 10, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,

R¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe

15 R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle de 6 à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de
 20 formule (IV),

R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre représentent soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₅, un radical oxygène O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₁₀, un
 25 groupe cycloalkyloxy en C₅-C₆, un groupe aryloxy en C₆-C₇, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C₇-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₆, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un
 30 groupe acyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₂.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que

35 n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 5, n et m ne pouvant pas être 0 en même

temps,

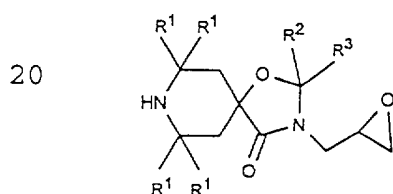
R¹ représente un groupe méthyle,

R² et R³ forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV),

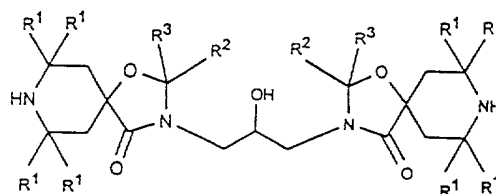
R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre représentent un atome d'hydrogène des groupes méthyle, acétyle, octyloxy ou cyclohexyloxy.

4. Composés selon la revendication 1 à 3, caractérisés en ce qu'il s'agit de stabilisants contre l'influence nocive de l'oxygène, de la lumière et de la chaleur.

5. Procédé pour la préparation de composés de formule (III) selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir des composés de formule (I) avec des composés de formule (II)



(I)



(II)

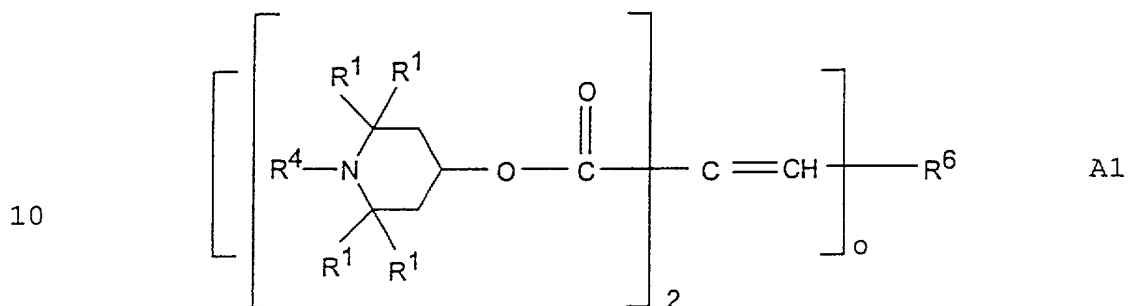
où R¹ à R⁴ ont les significations données dans la revendication 1, avec ou sans solvant et avec ou sans catalyseur, dans un rapport molaire de 1:1 à 100:1 et à une température de 100 à 300 °C.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la réaction est mise en œuvre sans solvant et sans catalyseur sous vide à une température de 120 à 250 °C.

7. Utilisation des composés selon les revendications 1 à 4 pour la stabilisation de matière organique contre la dégradation induite par la lumière ..

et la chaleur.

8. Mélange d'un composé de formule générale (III) selon la revendication 1 avec un ou plusieurs stabilisants à base d'amines à empêchement stérique de formules A1 à A10



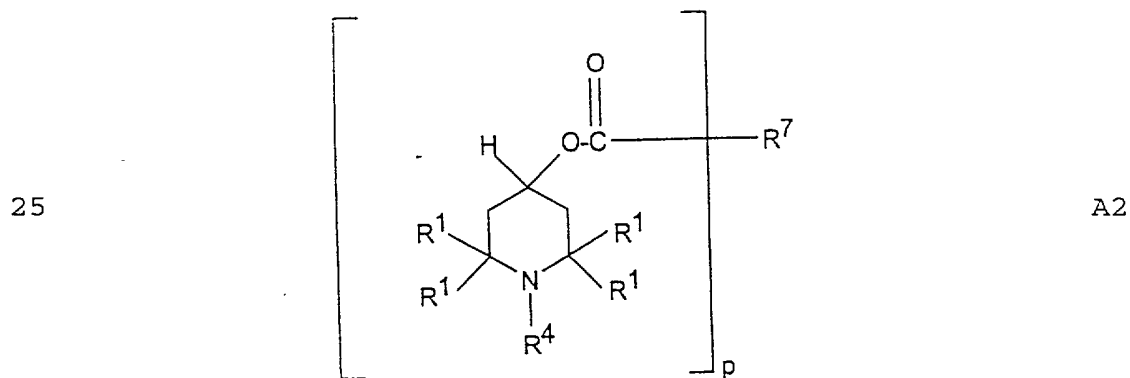
R¹ et R⁴ ayant les significations données ci-dessus,

R⁶ représente un groupe alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, halogène,

plusieurs fois par un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, halogène, cyano, carboxy, nitro, amino, (alkyl en C₁-C₄)-amino, di(alkyl en C₁-C₄)amino ou acyle,

vaut 1 ou 2,

20



30

R¹ et R⁴ ayant les significations indiquées dans la revendication 1,

p vaut 1 ou 2 et

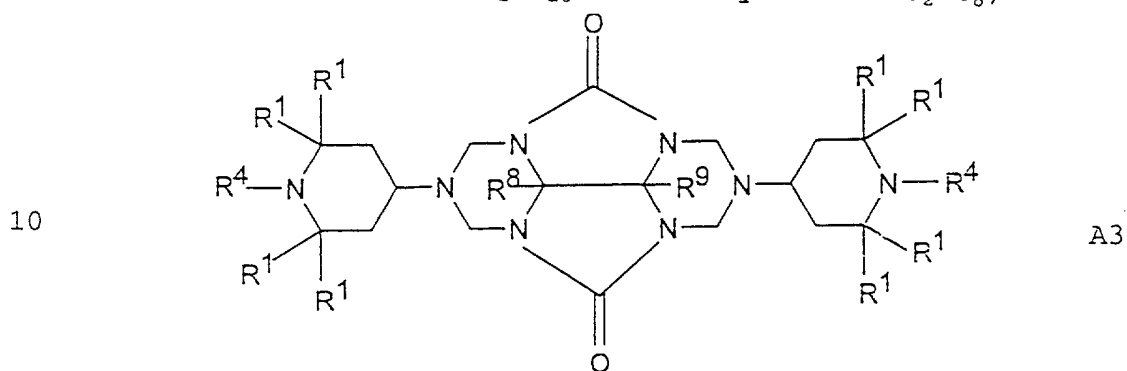
pour p = 1

35 R⁷ représente un groupe alkyle en C₁-C₂₂, oxaalkyle en C₂-C₁₈, thiaalkyle en C₂-C₁₈, azaalkyle en C₂-C₁₈ ou

alcényle en C₂-C₈,

pour p = 2

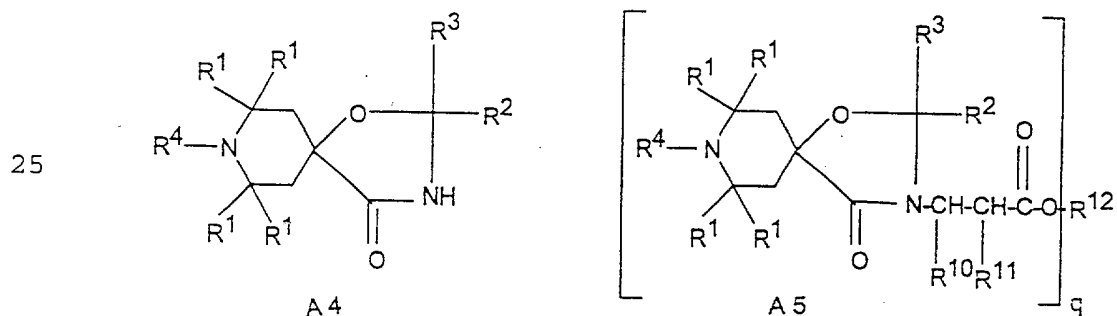
R⁷ représente un groupe alkylène en C₁-C₂₂,
 oxaalkylène en C₂-C₁₈, thiaalkylène en C₂-C₁₈,
 azaalkylène en C₂-C₁₈ ou alcénylène en C₂-C₈,



15 R¹ et R⁴ ayant les significations données dans la revendication 1,

R⁸ et R⁹, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₆, aralkyle en C₇-C₁₂, ester d'aryle ou d'acide carboxylique,

20 R⁸ et R⁹ ensemble représentent un groupe tétraméthyle ou pentaméthyle,



30 R¹, R², R³ et R⁴ ayant les significations données dans la revendication 1,

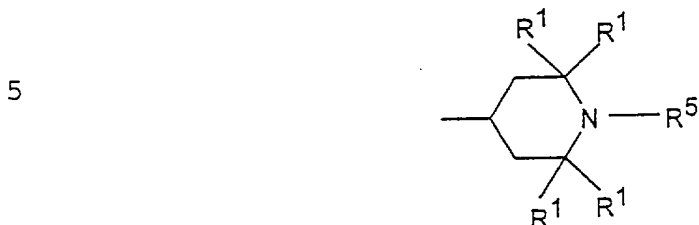
q vaut 1 ou 2,

R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, des groupes méthyle, phényle ou carbalcoxy en C₁-C₂₁,

35 R¹¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R¹² pour q = 1, représente un atome d'hydrogène, des

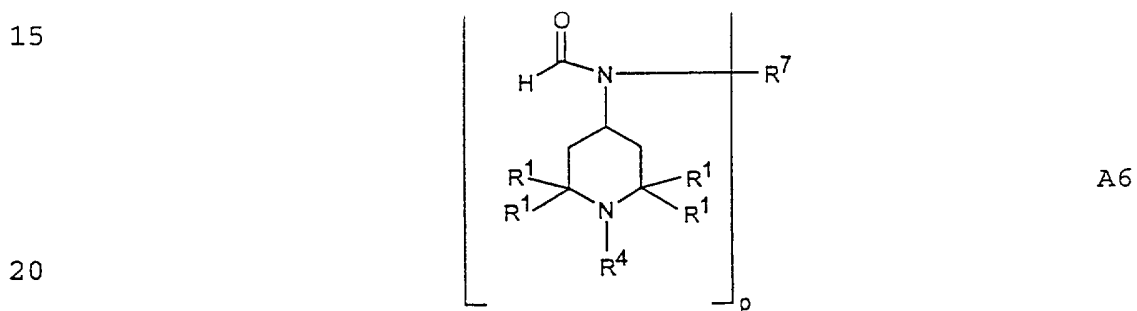
groupes alkyle en C_1-C_{21} , alcényle en C_2-C_{22} ,
cycloalkyle C_5-C_{12} , un radical de formule



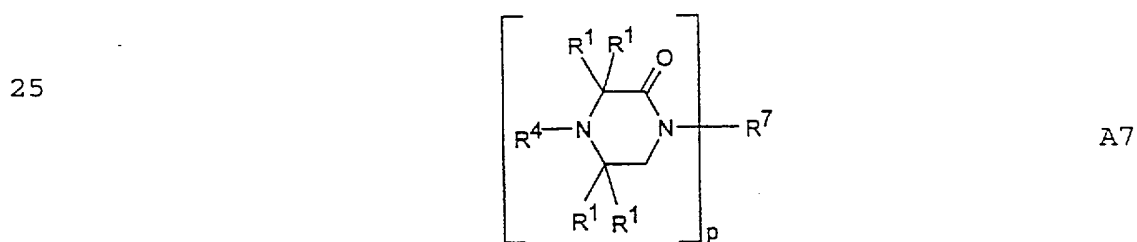
10 R^1 et R^5 ayant les significations données dans la
revendication 1

et

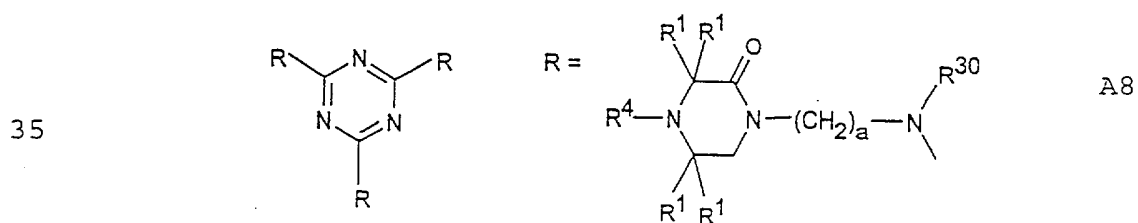
15 R^{12} pour $q = 2$, représente alkylène en C_1-C_{18} ,
cycloalkylène en C_5-C_9 ou arylène,



où R^1 , R^4 , R^7 et p ont les définitions données ci-dessus



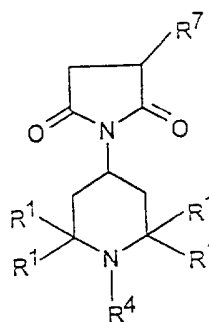
30 où R^1 , R^4 , R^7 et p ont les définitions données ci-dessus,



où R^1 , R^4 ont les définitions données ci-dessus,

R^{30} représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou phénylalkyle en C_7-C_9 , et

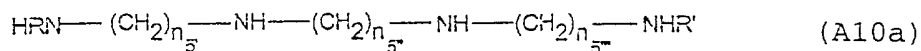
5 a va de 1 à 10,



A9

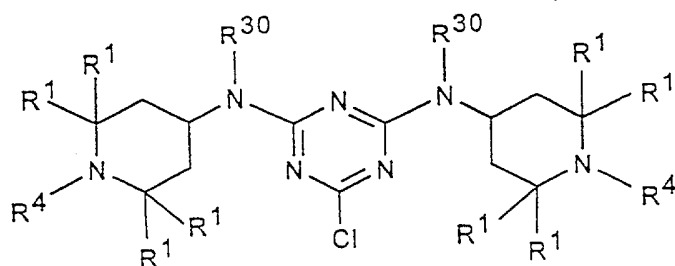
R^1 et R^4 ayant les significations données ci-dessus et R^7 a la signification de R^7 et $v = 1$ dans la formule A2 ;

15 un produit A10 que l'on peut obtenir par réaction d'une polyamine de formule A10a avec la formule A10b :



20

R et $R' = \text{H}, \text{CH}_3,$



(A10b)

30

R^1 , R^4 et R^{30} ayant les significations données ci-dessus, n_5 , n_5 et n_5 , indépendamment les uns des autres, vont de 2 à 12.

35

9. Mélange selon la revendication 8, ...

caractérisé en ce que

n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 10, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps

5 R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,

10 R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle de 6 à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV)

15 R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre, représentent soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₅, un radical oxygène O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₁₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₆, un groupe aryloxy en C₆-C₇, le reste aryle pouvant être substitué en plus ; un groupe arylalkyloxy en C₇-C₁₀, le reste
20 aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₆, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉, non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₂,
25 R⁷ représente un groupe alkylène en C₁-C₁₀ linéaire (pour p = 2) ; un groupe alkyle en C₁-C₁₂ (pour p = 1),

30 R⁸ et R⁹, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₂, aralkyle en C₇-C₈, ester d'aryle ou d'acide carboxylique,

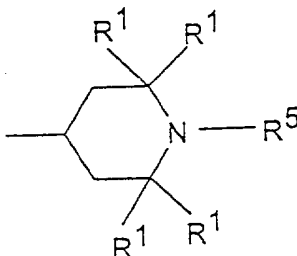
R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, des groupes phényle ou alcoxy en C₁-C₂,

35 R¹¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R¹² pour q = 1, représente un atome d'hydrogène, des

groupes alkyle en C₁-C₁₆, alcényle en C₂-C₁₆,
cycloalkyle en C₅-C₆, un radical de formule

5



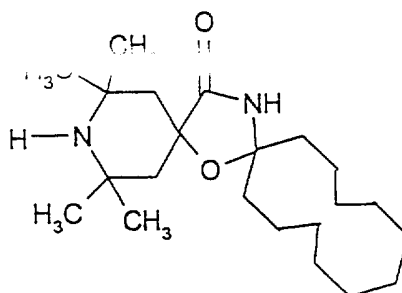
- 10 R¹² pour q = 2, représente des groupes alkylène en C₁-C₁₆, cycloalkylène en C₅-C₆ ou arylène,
R³⁰ représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₈, cycloalkyle en C₅-C₇, phényle ou chénylalkyle en C₁-C₈,
15 a va de 1 à 5,
o vaut 1 et
p va de 2 à 5.

10. Mélange selon la revendication 8, caractérisé en ce que

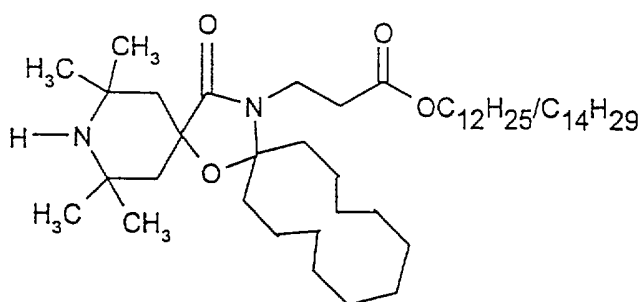
- 20 n et m, indépendamment l'un de l'autre, sont un nombre de 0 à 5, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,
R¹ représente un groupe méthyle,
R² et R³ forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 12 chaînons, ou ensemble avec
25 l'atome de carbone qui les relie, un groupe de formule (IV),
R⁴ et R⁵, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes méthyle, acétyle, octyloxy ou cyclohexyloxy,
30 R⁶ représente un groupe p-méthoxyphényle,
R⁷ représente des groupes octaméthylène, hexaméthylène ou éthylène (pour p = 2), dodécyle (pour p = 1),
R⁸ et R⁹ représentent un atome d'hydrogène,
35 R¹⁰ représente un atome d'hydrogène,
R¹¹ représente un atome d'hydrogène,

- R^{12} représente un groupe dodécaméthylène ou tétradécaméthylène,
 R^{30} représente un groupe cyclohexyle ou n-butyle,
 a est égal à 2,
 5 o est égal à 1,
 p est égal à 2 et
 q est égal à 1.

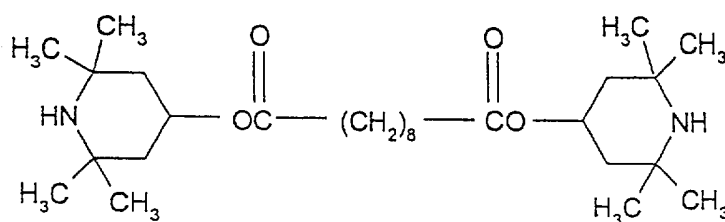
11. Mélange selon la revendication 8, caractérisé en ce que dans le cas des composés HALS du
 10 mélange avec des composés de formule (III), il s'agit des substances suivantes :



A'1

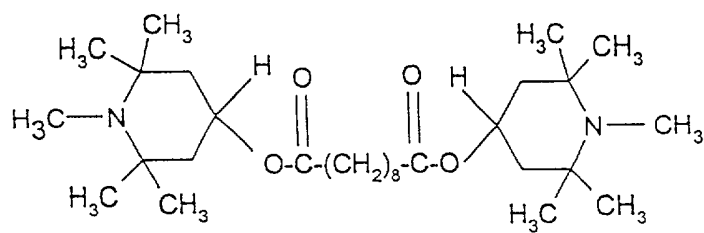
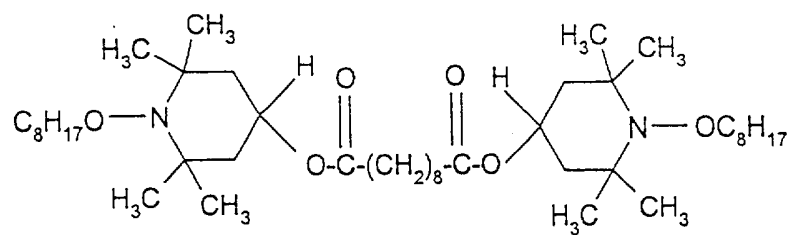
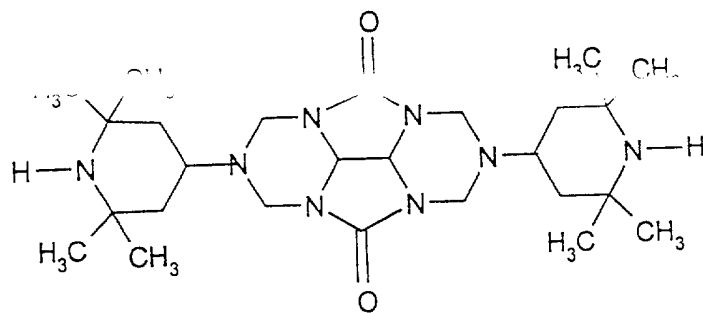
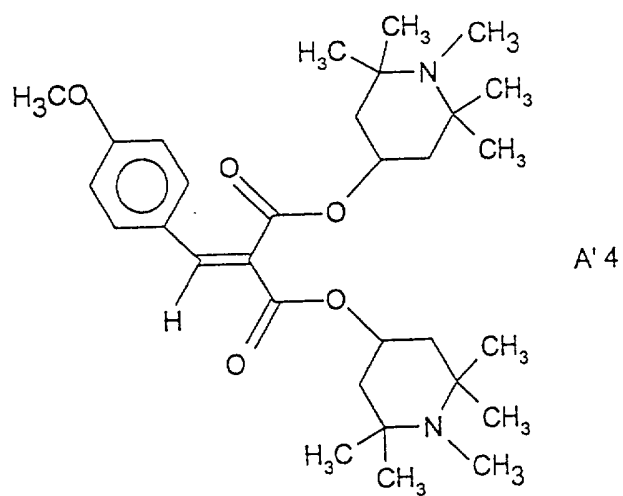


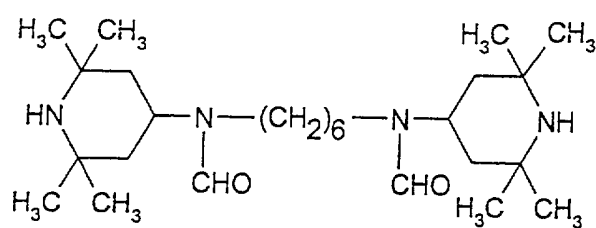
A'2



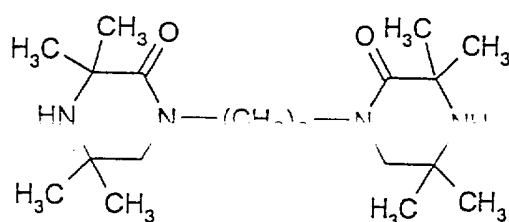
A'3

99

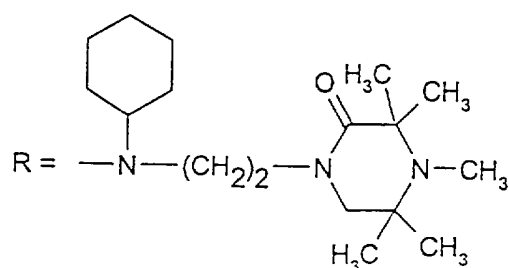
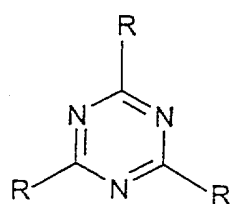




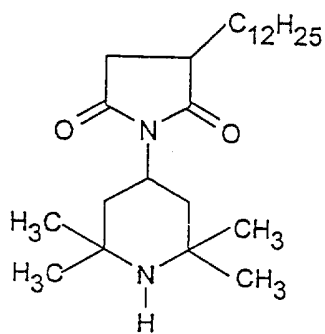
A'8



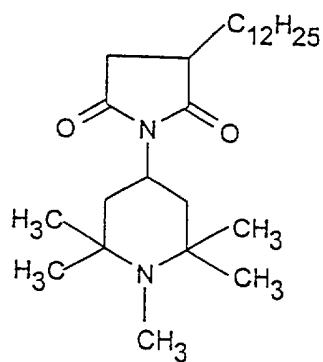
A'9



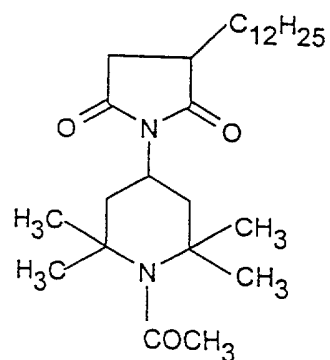
A'10



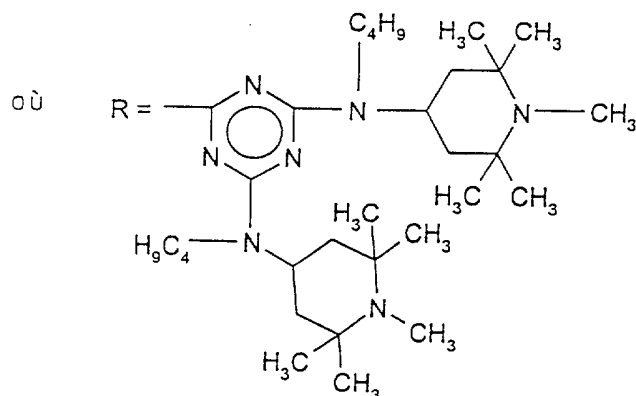
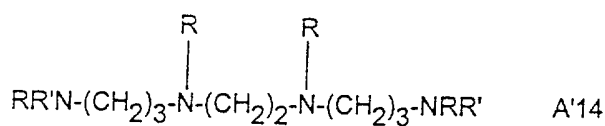
A'11



A'12



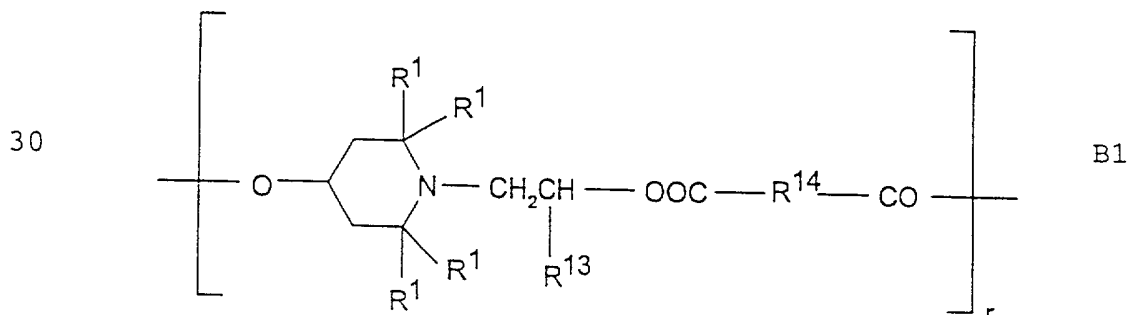
A'13



15

12. Mélange selon la revendication 8, caractérisé en ce que dans le cas du (des) composant(s) de mélange, il s'agit de [®]Tinuvin 770, [®]Tinuvin 765, [®]Tinuvin 123, [®]Hostavin N 20, [®]Hostavin N 24, [®]Uvinul 4049, [®]Sanduvor PR31, [®]Uvinul 4050, [®]Good-rite UV 3034 ou [®]Good-rite 3150, [®]Sanduvor 3055, [®]Sanduvor 3056, [®]Sanduvor 3058, [®]Chimassorb 119 et [®]Chimassorb 905.

13. Mélange d'un composé de formule générale (III) selon la revendication 1, avec un ou plusieurs composés HALS polymères de formule B1 à B7



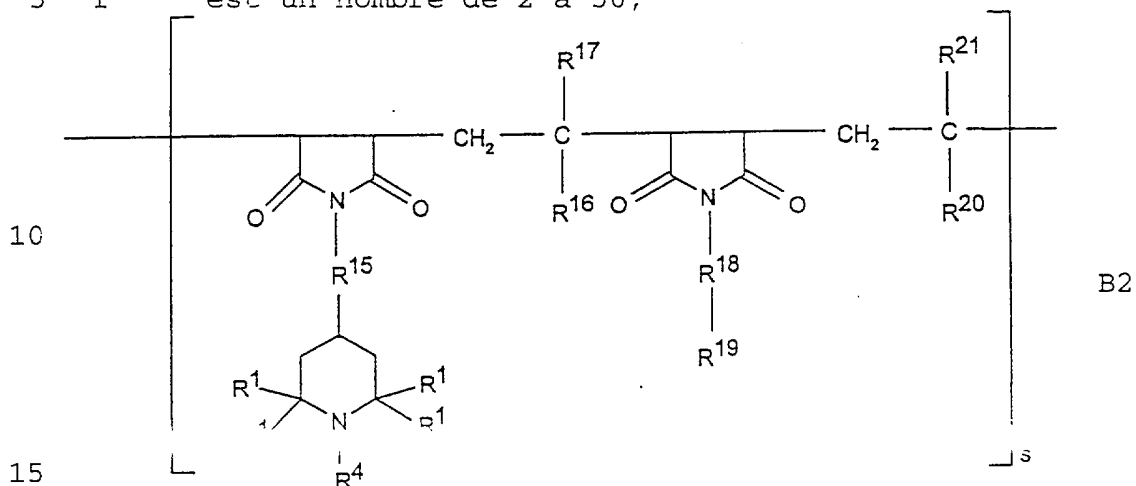
où

35 R^1 représente un atome d'hydrogène, un groupe cycloalkyle en C₅-C₇ ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,

R^{13} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R^{14} représente une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{10} et

5 r est un nombre de 2 à 50,

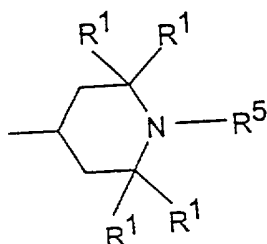


R^1 et R^4 ayant les significations données dans la revendication 1,

R^{15} et R^{18} , indépendamment l'un de l'autre, représentent une liaison directe ou un groupe
20 $-N(R^{22})-CO-R^{23}-CO(R^{24})-$,

R^{22} et R^{24} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_7 , phényle, phénylalkyle en C_7-C_9 , ou un groupe de formule

25



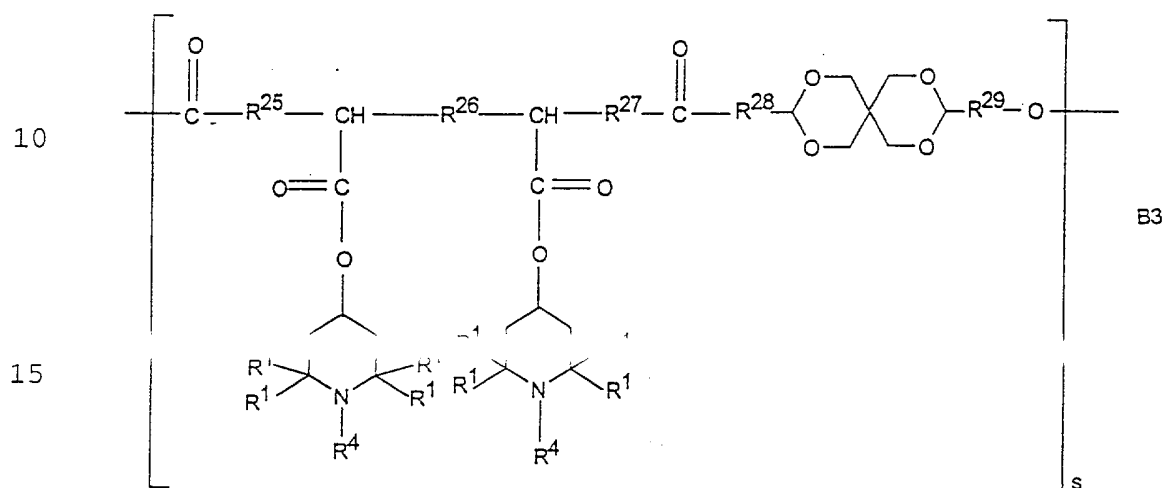
B2a

30

R^{23} représente une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_4 ,

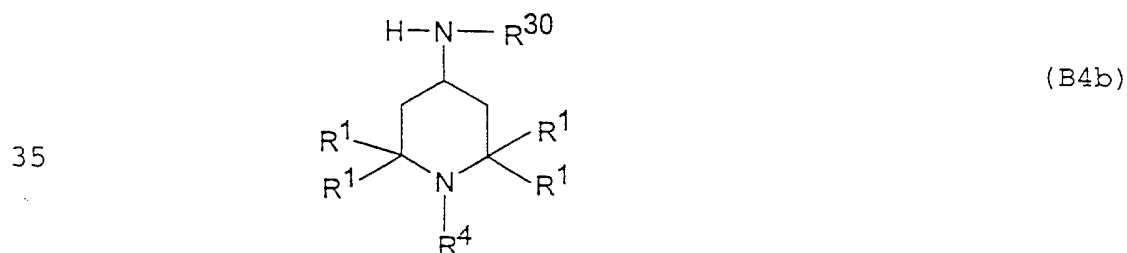
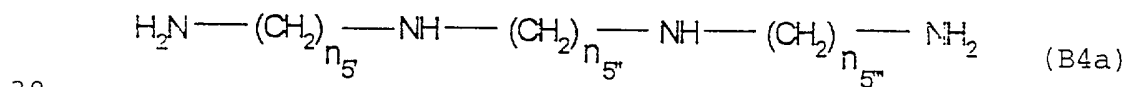
35 R^{16} , R^{17} , R^{20} , R^{21} , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{30} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle, ou

un groupe de formule B2a,
R¹⁹ représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₃₀, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phénylalkyle en C₇-C₉, phényle ou un groupe de formule B2a et
s est un nombre de 1 à 50,



R¹, R⁴ et s ayant les significations données ci-dessus,
20 R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ et R²⁹, indépendamment les uns des
autres, représentent une liaison directe ou un
groupe alkylène en C₁-C₁₀,

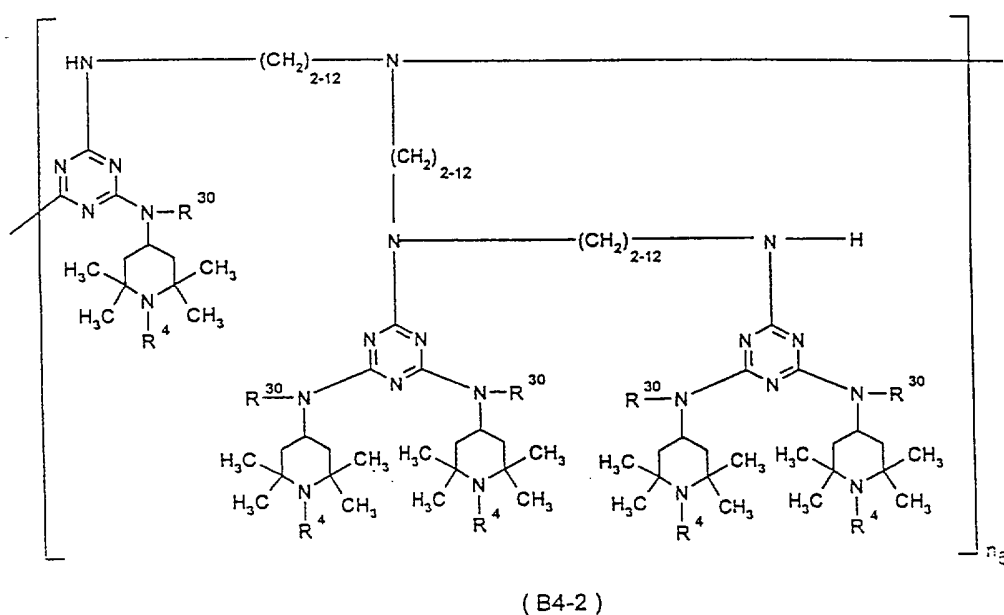
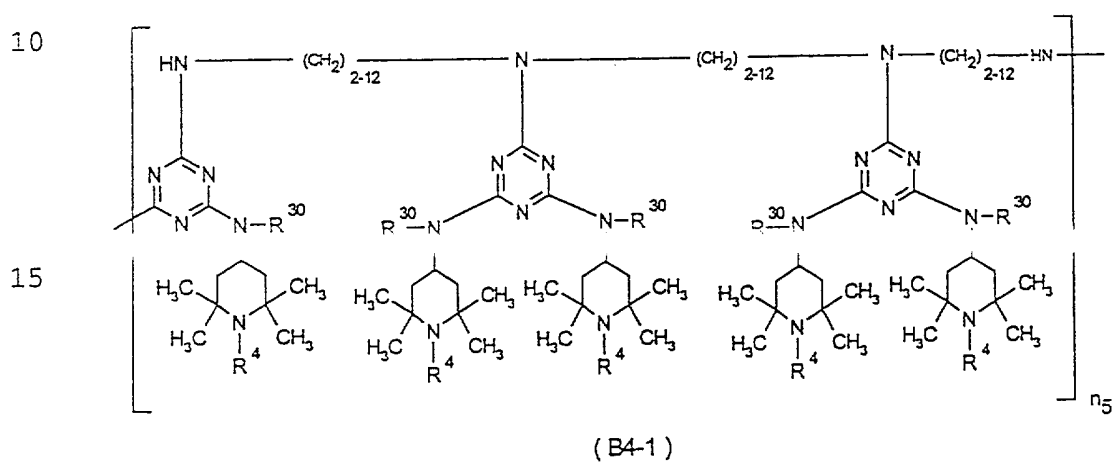
un produit B4, que l'on peut obtenir par transformation d'un produit obtenu par réaction d'une polyamine de formule B4a avec le chlorure de cyanuryle, avec un composé de formule B4b,

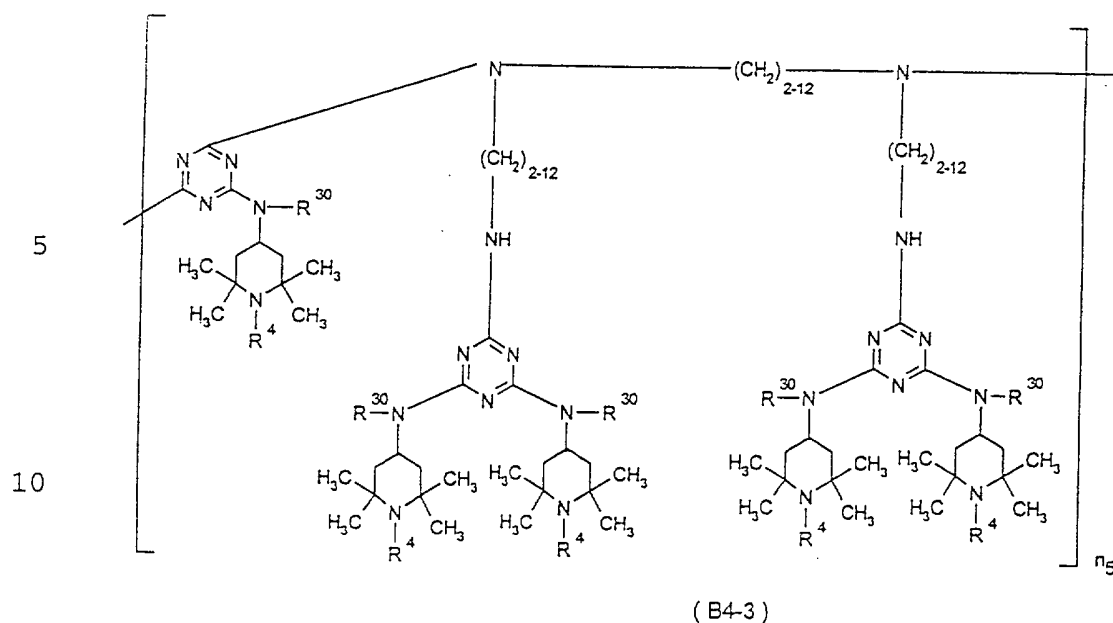


R^1 et R^4 ayant les significations données dans la revendication 1,

n_5 , n_5' , n_5'' , indépendamment les uns des autres, vont de 2 à 12,

5 R^{30} a la signification donnée ci-dessus ; B4 étant un composé de formule B4-1, B4-2, B4-3



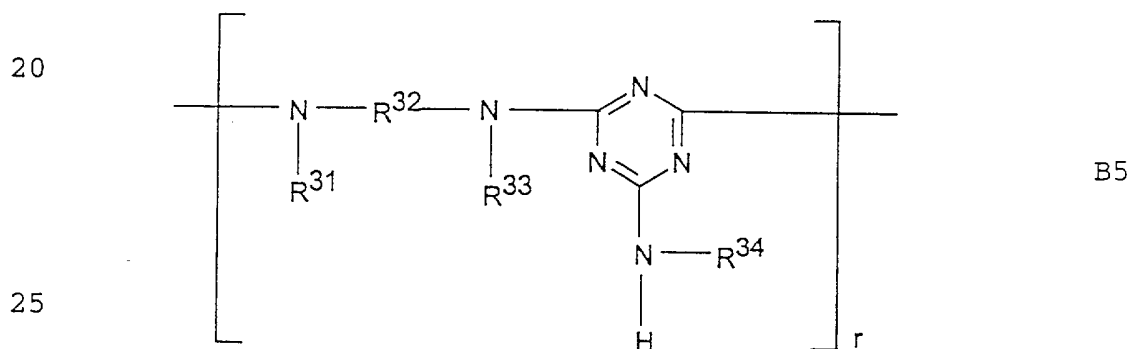


ou un mélange de ces composés

15 où

n_5 va de 1 à 20,

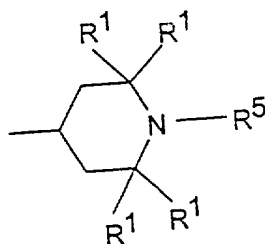
R^4 et R^{30} ont les significations données ci-dessus,



où

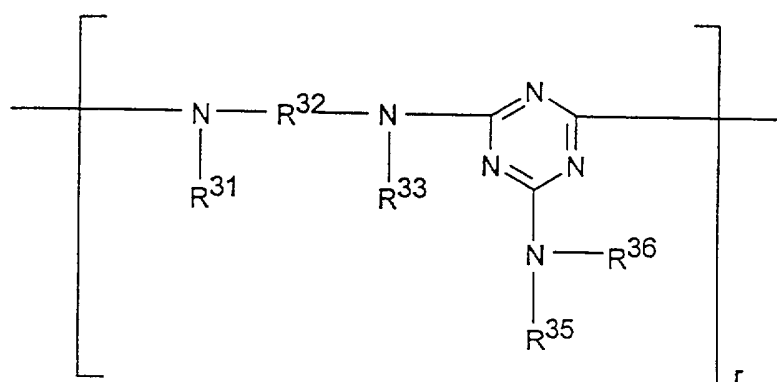
r a la signification donnée dans la formule B1,

R^{31} , R^{33} et R^{34} , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par alkyle en C_1-C_4 , phényle, phényle substitué par -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , phénylalkyle en C_7-C_9 , phénylalkyle en C_7-C_9 substitué sur le reste phényle par -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} ou un groupe de formule B5a,



B5a

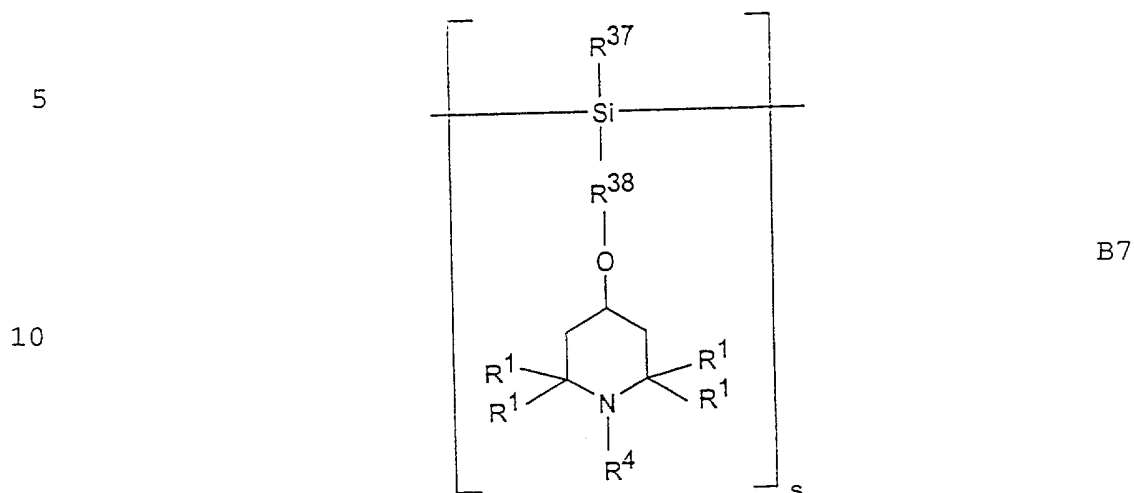
5 R^1 et R^5 ayant les significations données dans la
 revendication 1, et
 10 R^{32} représente des groupes alkylène en C_2-C_{18} ,
 cycloalkylène en C_5-C_7 ou (alkylène en C_1-C_4)-
 di(cycloalkylène en C_5-C_7) ou les restes R^{31} , R^{32} et
 15 R^{33} ensemble avec les atomes d'azote auxquels ils
 sont liés, forment un hétérocycle de 5 à 10
 chaînons et au moins l'un des restes R^{31} , R^{32} et R^{33}
 étant un groupe de formule B5a ;



B6

20 où
 R^{31} , R^{32} , R^{33} et r ont les significations données ci-
 dessus,
 30 R^{35} et R^{36} , indépendamment l'un de l'autre, peuvent avoir
 la définition de R^{34} , ou R^{35} et R^{36} ensemble avec
 l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un
 hétérocycle de 5 à 10 chaînons, celui-ci pouvant
 contenir en plus de l'hétéroatome azote, encore un
 35 ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un atome
 d'oxygène, et au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} , R^{35}

et/ou R^{36} représente un groupe de formule (B5a),



15 R^1 et R^4 ayant la signification donnée dans la revendication 1,

s a la signification donnée dans la formule B3,

20 R^{37} représente des groupes alkyle en C_1-C_{10} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par alkyle en C_1-C_4 , phényle ou phényle substitué par alkyle en C_1-C_{10} , et

R^{38} représente un groupe alkylène en C_3-C_{10} .

14. Mélange selon la revendication 13, caractérisé en ce que

25 n et m , indépendamment l'un de l'autre, représentent un nombre de 0 à 10, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,

R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,

30 R^2 et R^3 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 ou forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle de 6 à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de

35 formule (IV),

R^4 et R^5 , indépendamment l'un de l'autre représentent

- soit un atome d'hydrogène soit un groupe alkyle en C₁-C₅, un radical oxygène O*, -OH, -NO, -CH₂CN, benzyle, allyle, un groupe alkyloxy en C₁-C₁₀, un groupe cycloalkyloxy en C₅-C₆, un groupe aryloxy en C₆-C₇, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe arylalkyloxy en C₇-C₁₀, le reste aryle pouvant être substitué en plus, un groupe alcényle en C₃-C₆, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe acyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué sur le cycle phényle par alkyle en C₁-C₂,
- 5 R¹³ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,`
- R¹⁴ représente un groupe alkylène en C₁-C₅.
- 10 R¹⁷, R²¹ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄,
- R¹⁵, R¹⁸ représentent une liaison directe,
- R¹⁶, R²⁰ représentent un groupe alkyle en C₁-C₂₅, phényle,
- R¹⁹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂ ou un groupe de formule B2a,
- 20 R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸ et R²⁹, indépendamment les uns des autres, représentent une liaison directe ou un groupe alkylène en C₁-C₅,
- R³⁰ représente un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₄, cycloalkyle en C₅-C₆, phényle,
- 25 R³¹, R³³ et R³⁴, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C₁-C₁₀, cycloalkyle en C₅-C₆ ou un groupe de formule B5a,
- 30 R³² représente des groupes alkylène en C₂-C₁₀, cycloalkylène en C₅-C₆,
- R³⁵ et R³⁶, indépendamment l'un de l'autre, ont la définition de R³⁴, ou R³⁵ et R³⁶ forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle de 5 à 7 chaînons, celui-ci pouvant
- 35 contenir encore un ou plusieurs hétéroatomes, de

préférence un atome d'oxygène et au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} , R^{35} et/ou R^{36} représente un groupe de formule B5a,

5 R^{37} représente des groupes alkyle en C_1-C_5 , cycloalkyle en C_5-C_6 ou phényle,

R^{38} représente un groupe alkylène en C_3-C_5 et

n_5 , n_5 et n_5 vont de 2 à 4.

15. Mélange selon la revendication 13, caractérisé en ce que

10 n et m, indépendamment l'un de l'autre, représentent un nombre de 0 à 5, n et m ne pouvant pas être 0 en même temps,

R^1 représente un groupe méthyle

15 R^2 et R^3 forment ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un cycle à 12 chaînons, ou ensemble avec l'atome de carbone qui les relie un groupe de formule (IV),

20 R^4 et R^5 , indépendamment l'un de l'autre représentent un atome d'hydrogène, des groupes acétyle, méthyle, octyloxy ou cyclohexyloxy,

R^{13} représente un atome d'hydrogène,

R^{14} représente un groupe éthylène,

R^{17} , R^{21} représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

25 R^{15} , R^{18} représentent une liaison directe,

R^{16} , R^{20} représentent des groupes alkyle en C_1-C_{25} , phényle,

R^{19} représente un groupe hexadécyle ou un groupe de formule B2a,

30 R^{25} , R^{27} représentent un groupe méthylène,

R^{26} représente une liaison directe,

R^{28} représente un groupe 2,2-diméthyléthylène,

R^{29} représente un groupe 1,1-diméthyléthylène,

R^{30} représente un groupe n-butyle,

35 R^{31} , R^{33} et R^{34} , indépendamment les uns des autres, représentent des groupes isooctyle, cyclohexyle ou

2,2,6,6-tétraméthyl-pipérid-4-yle, au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} et R^{34} devant représenter 2,2,6,6-tétraméthyl-pipérid-4-yle,

R^{32} représente un groupe hexaméthylène,

5 R^{35} et R^{36} , indépendamment l'un de l'autre, ont la définition de R^{34} , ou R^{35} et R^{36} forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle à 6 chaînons, celui-ci pouvant contenir encore un atome d'oxygène et par

10 conséquent, il est un cycle morpholine, au moins l'un des restes R^{31} , R^{33} , R^{35} et/ou R^{36} devant représenter 2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yle,

R^{37} représente un groupe méthyle,

R^{38} représente un groupe triméthylène

15 n_5 , n_5' et n_5'' vont de 2 à 4.

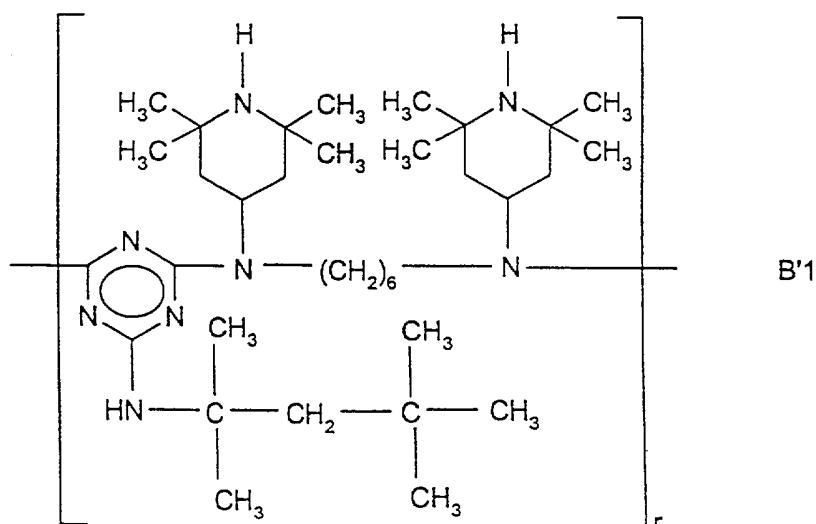
16. Mélange selon la revendication 13, caractérisé en ce que pour les composés HALS polymères en combinaison avec des composés de formule (III), il s'agit des substances suivantes :

20

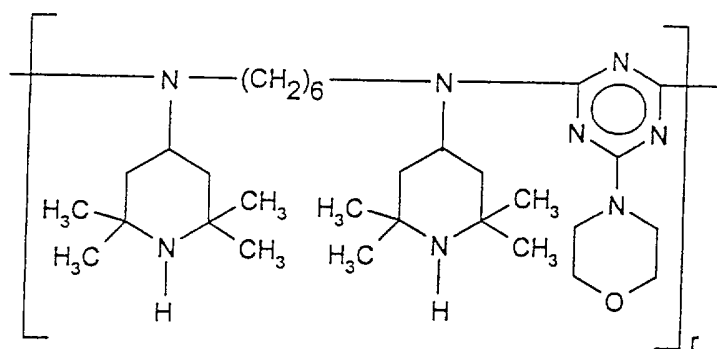
25

30

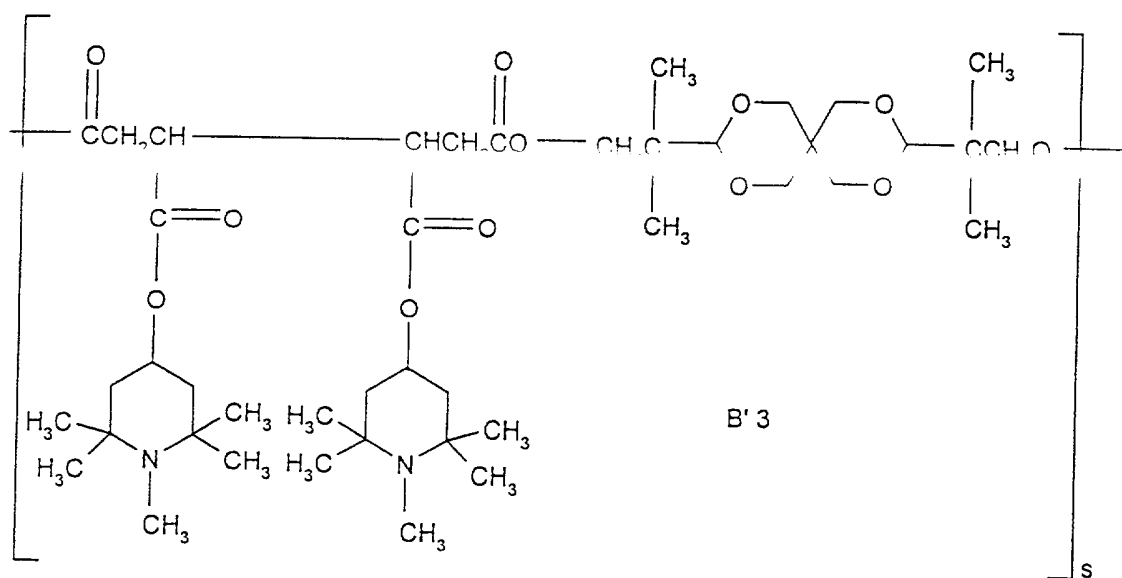
35



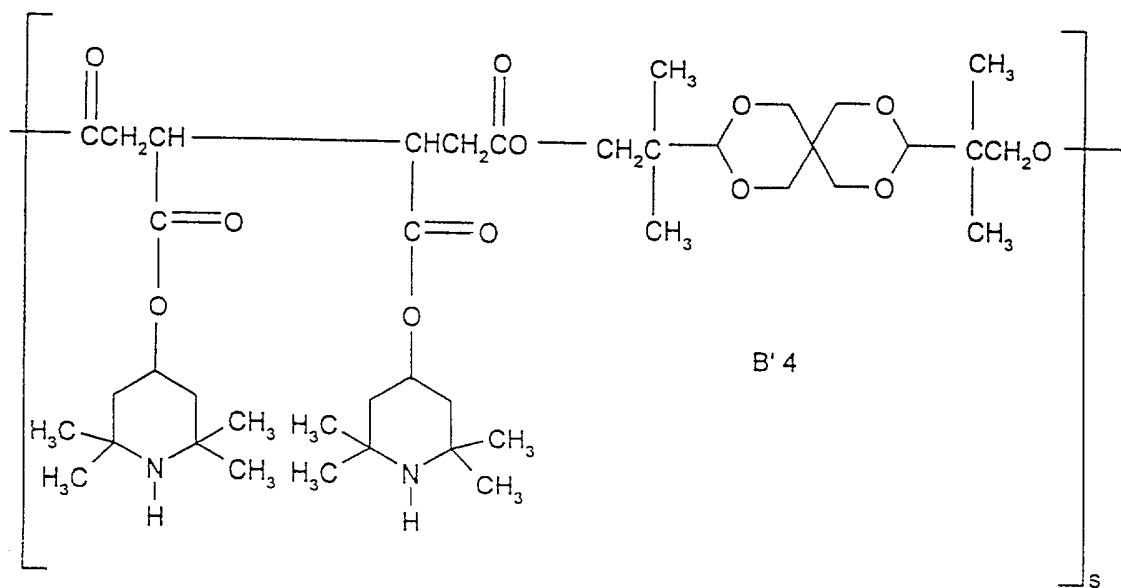
111



B'2

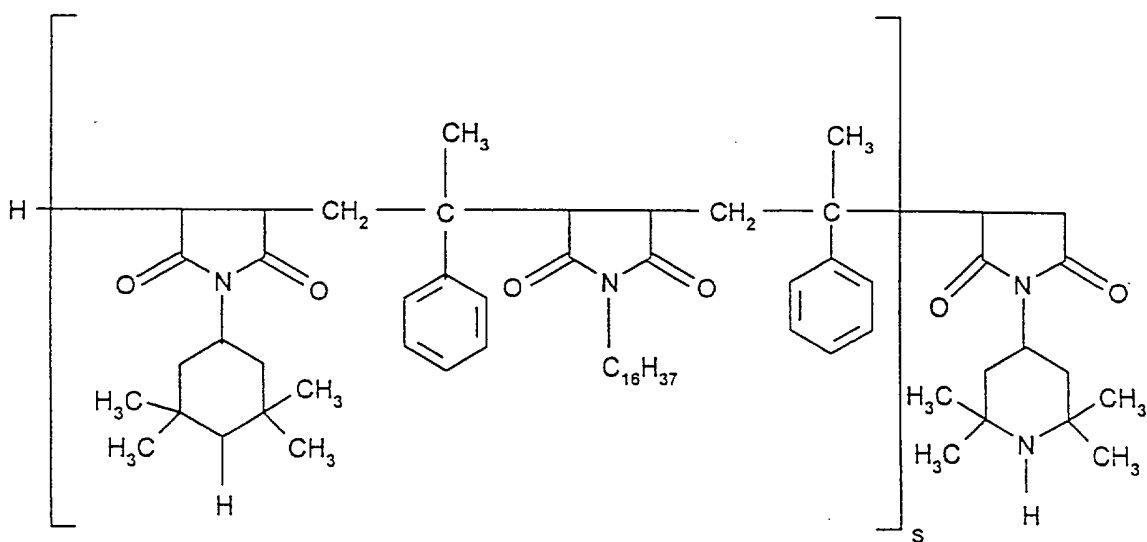
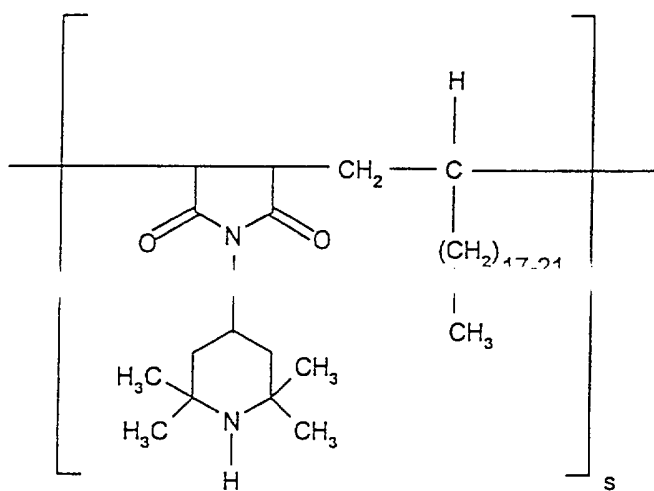
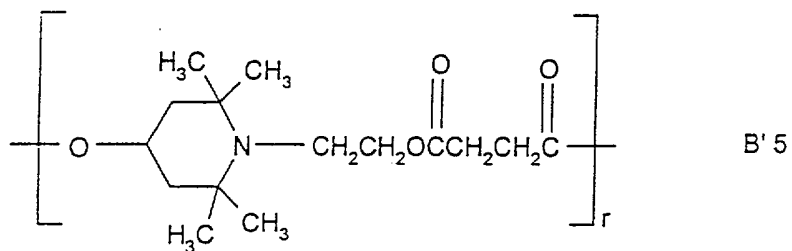


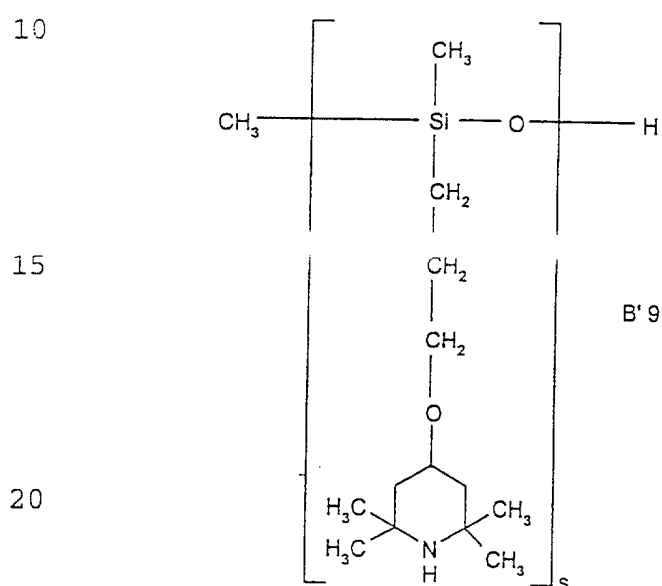
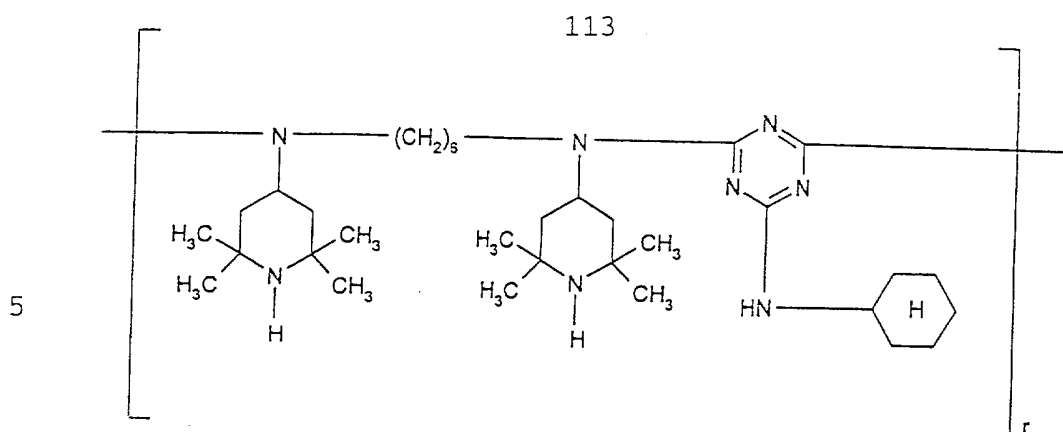
B'3



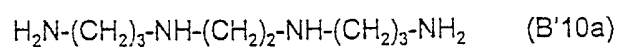
B'4

112

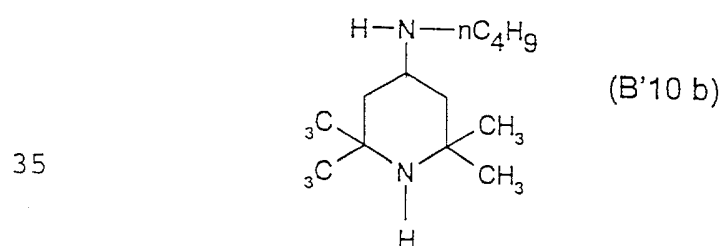




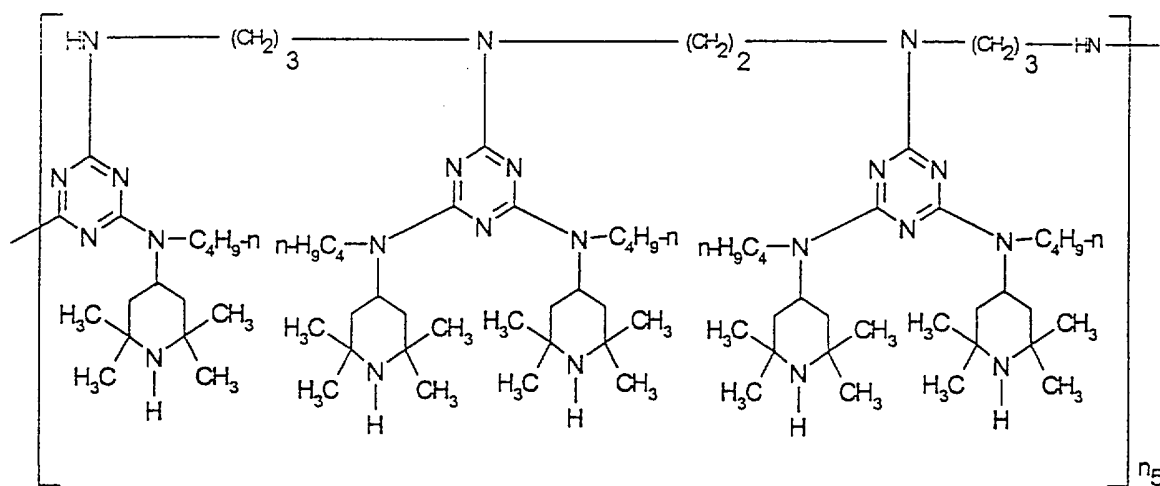
un produit B'10 que l'on peut obtenir par transformation
d'un produit obtenu par réaction d'une polyamine de
25 formule B'10a



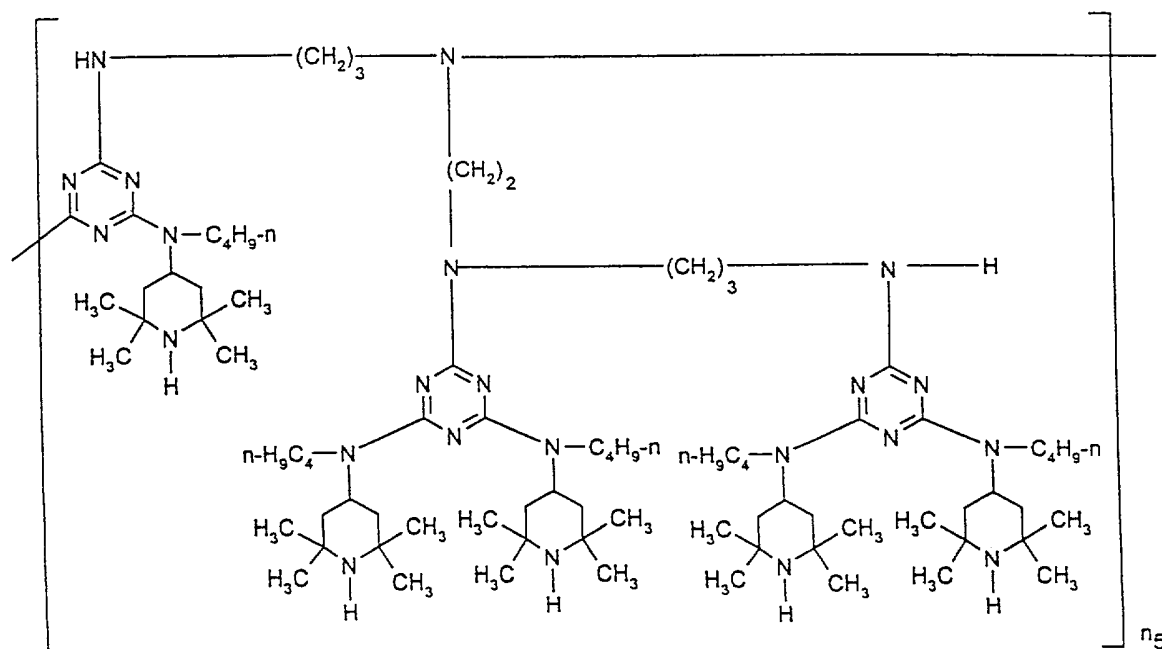
avec le chlorure de cyanuryle, avec un composé de
30 formule B'10b



B'10 étant un composé de formules B4-1', B4-2', B4-3'

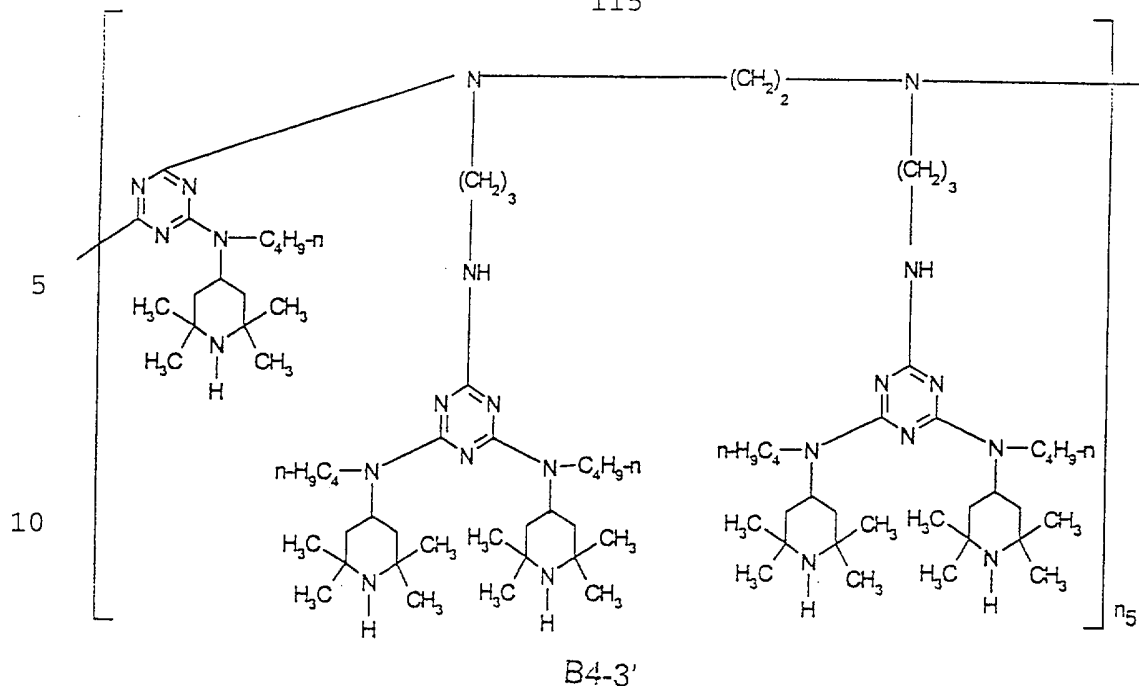


B4-1'



B4-2'

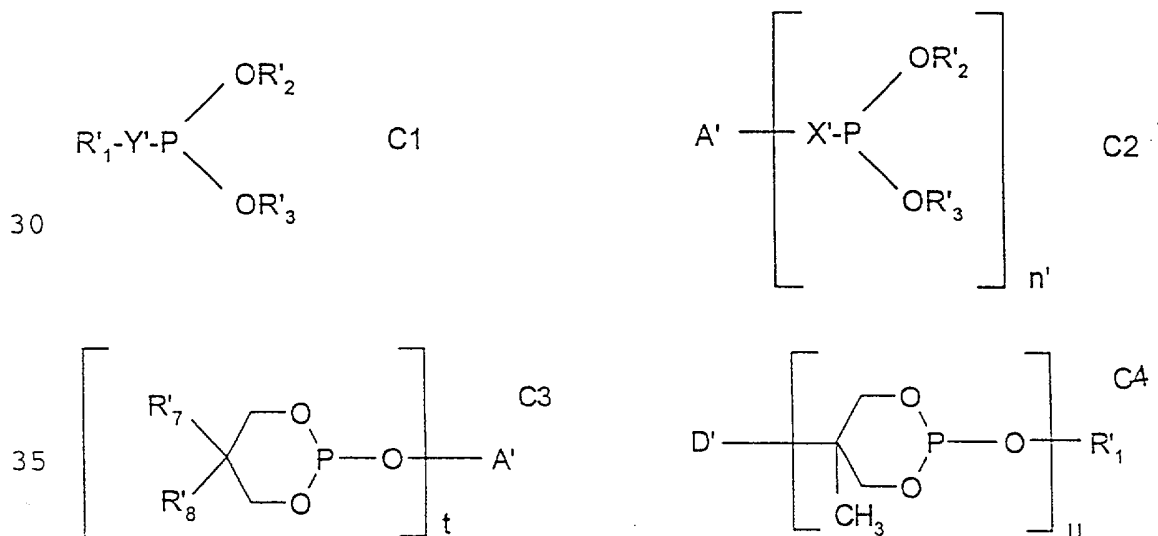
115



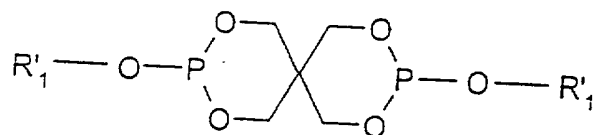
15 17. Mélange selon la revendication 13, caractérisé en ce que, dans les mélanges avec des composés de formule (III), pour l'autre (les autres) composant(s) de mélange, il s'agit de [®]Chimassorb 944, [®]Tinuvin 622, [®]Dastib 1082, [®]Uvasorb HA 88, [®]Uvinol 20 5050, [®]Lowilite 62, [®]Uvasil 299, [®]Cyascorb 3346, [®]MARK LA 63M, MARK LA 68 ou [®]Luchem B 18.

18. Mélange de composés de formule générale (III) selon la revendication 1 et d'un ou plusieurs stabilisants au phosphore de formules C1 à C7

25



5

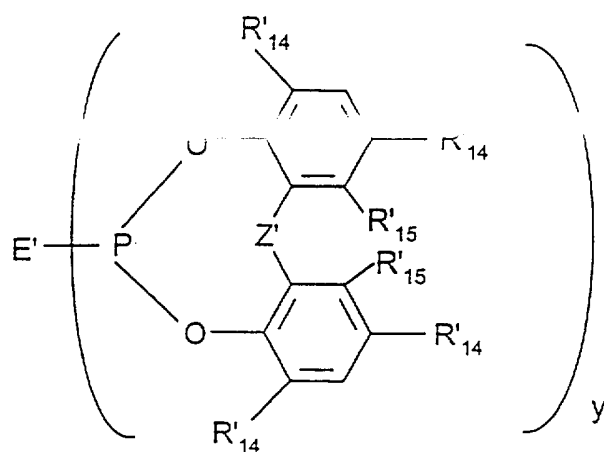


C5

10

15

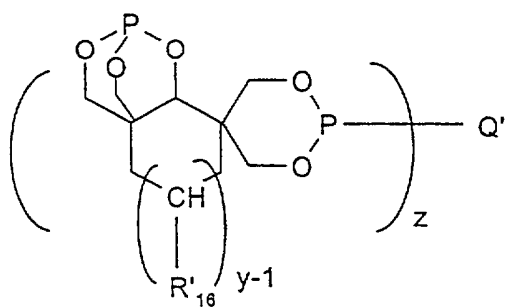
20



C6

25

30



C7

où les indices sont des nombres entiers et

n' vaut 2, 3 ou 4 ;

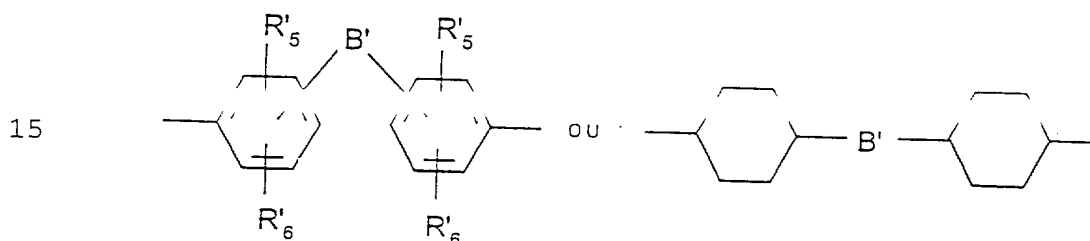
u vaut 1 ou 2 ;

t vaut 2 ou 3 ;

5 y vaut 1, 2 ou 3 ; et

z va de 1 à 6 ;

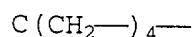
A' , lorsque n' est égal à 2, représente un groupe alkylène avec 2 à 18 atomes de carbone ; un groupe alkylène avec 2 à 12 atomes de carbone interrompu par
10 des atomes de $-S-$, $-O-$ ou le groupe NR_4' ; un reste de formules



ou phénylène ;

20 A' lorsque n' est égal à 3, un reste de formule $-C_rH_{2r-1}$;

A' lorsque n' est égal à 4, le reste de formule



25

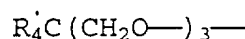
A'' représente A' , lorsque n' est égal à 2 ;

B' représente un reste de formule $-CH_2-$, $-CHR_4'-$, $-CR_1'R_4'-$, $-S-$ ou une liaison directe ; ou cycloalkylidène en C_5-C_7 ; ou cyclohexylidène substitué en position 3, 4 et/ou 5 par 1 à 4 restes alkyle en C_1-C_4 ,
30

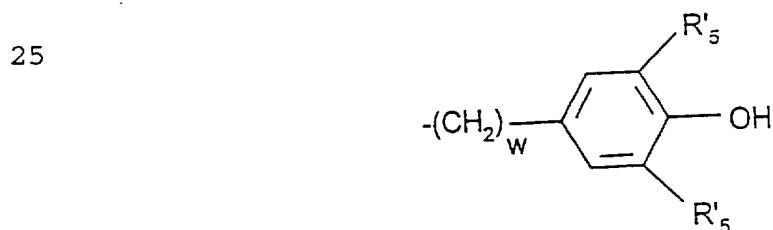
D' lorsque u est égal à 1, représente un groupe méthyle et lorsque u est égal à 2, représente $-CH_2-OCH_2-$;

35 E' lorsque y est égal à 1, représente un groupe alkyle avec 1 à 18 atomes de carbone, un groupe

phényle, un reste de formule $-OR_1'$ ou halogène ;
 E' lorsque y est égal à 2, représente un reste de
 formule $-O-A''-O-$;
 E' lorsque y est égal à 3, représente un reste de
 5 formule



ou $N(CH_2-CH_2-O)_3$;
 10 Q' est un reste d'un phénol ou d'un alcool à
 fonctionnalité égal à au moins z, celui-ci étant
 lié à (aux) atome(s) de P par l'intermédiaire du
 (des) atome(s) de O d'alcool ou de phénol ;
 15 représentent un groupe alkyle en C_1-C_{30} ; alkyle
 en C_1-C_{18} substitué par des atomes d'halogène,
 $-COOR_4'$, $-CN$ ou $-CONR_4'R_4'$; alkyle en C_2-C_{18}
 interrompu par $-S-$, $-O-$ ou NR_4' ; phénylalkyle en
 C_1-C_4 , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou
 20 naphtyle ; phényle ou naphtyle substitué par des
 atomes d'halogène, 1 à 3 restes alkyle ou alcoxy
 avec 1 à 18 atomes de carbone au total ou
 phénylalkyle en C_1-C_4 ; ou un reste de formule



30 où w est un nombre entier dans l'intervalle de 3 à
 6,

R_4' , ou bien les restes R_4' , indépendamment les uns des
 autres, représentent un atome d'hydrogène, des
 35 groupes alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} ou
 phénylalkyle avec 1 à 4 atomes de carbone dans le

fragment alkyle ;

R_5' et R_6' , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_8 ou cycloalkyle en C_5-C_6 ;

5 R_7' et R_8' , dans le cas où $t = 2$, indépendamment l'une l'autre, représentent des groupes alkyle en C_1-C_4 ou ensemble, représentent un reste 2,3-déshydropentaméthylène ; et

10 R_7' et R_8' dans le cas où $t = 3$, représentent un groupe méthyle ;

les substituants R_{14}' , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_9 ou cyclohexyle ;

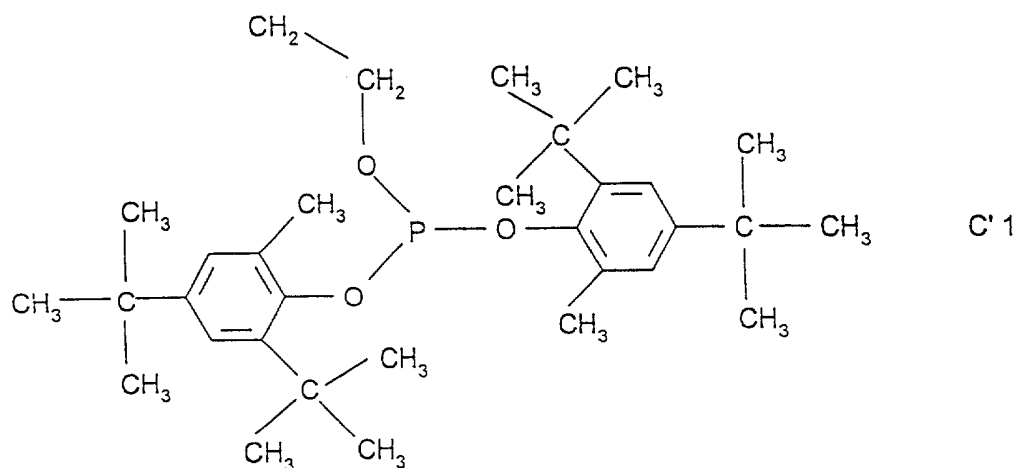
15 les substituants R_{15}' , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ; et

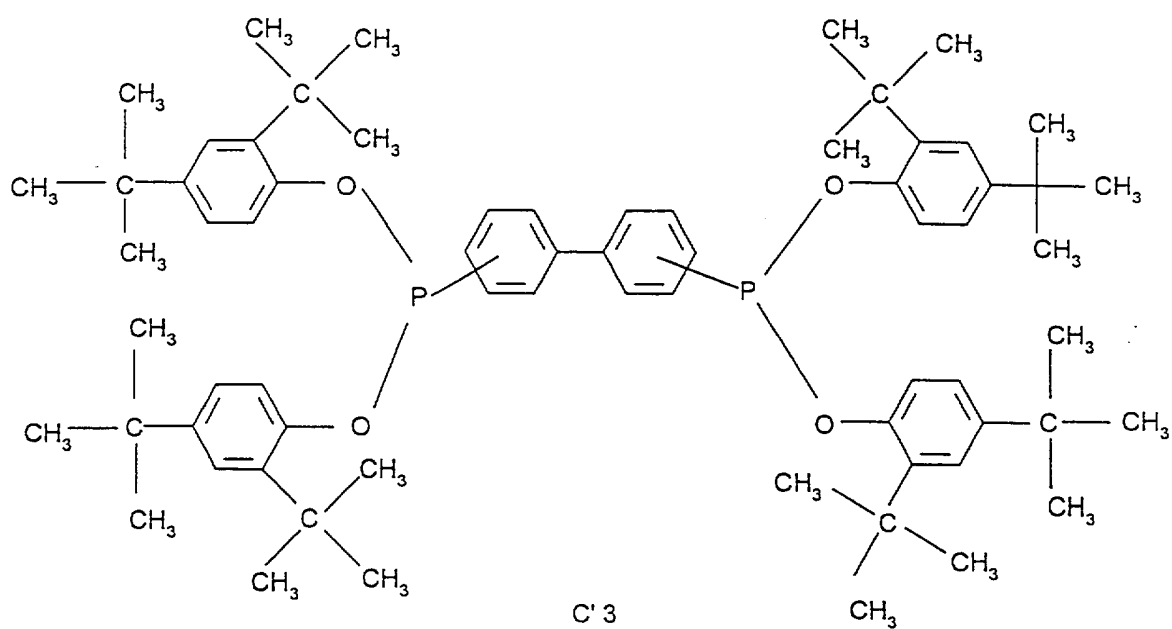
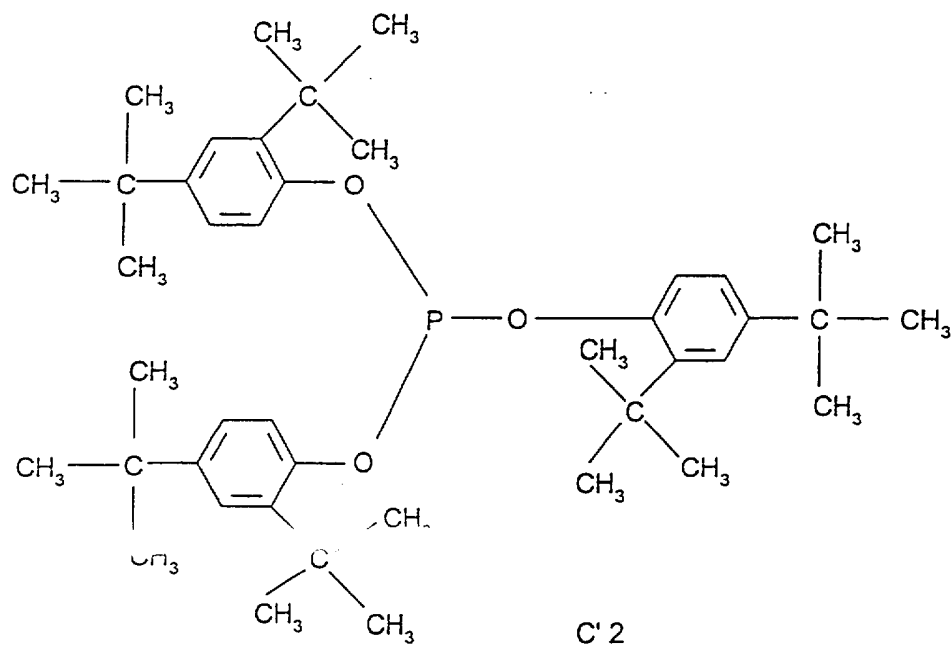
20 R_{16}' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et dans le cas où plusieurs restes R_{16}' sont présents, les restes R_{16}' sont identiques ou différents ;

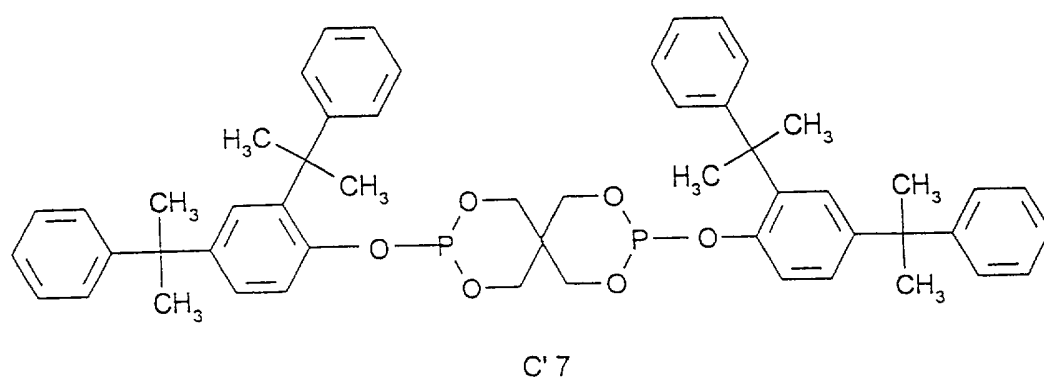
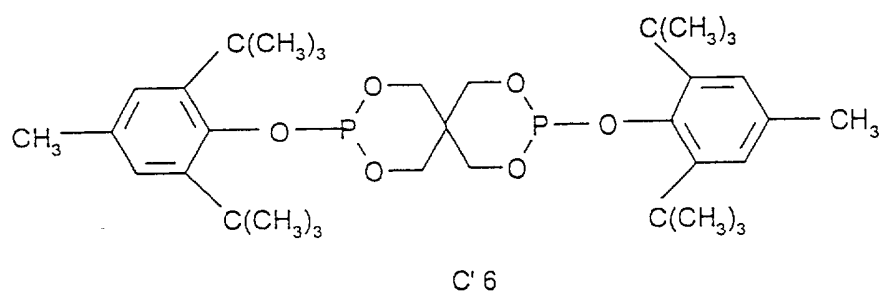
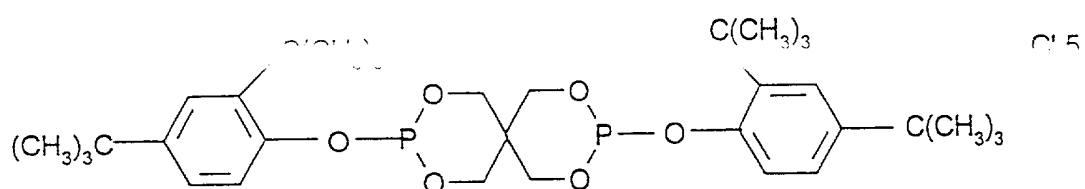
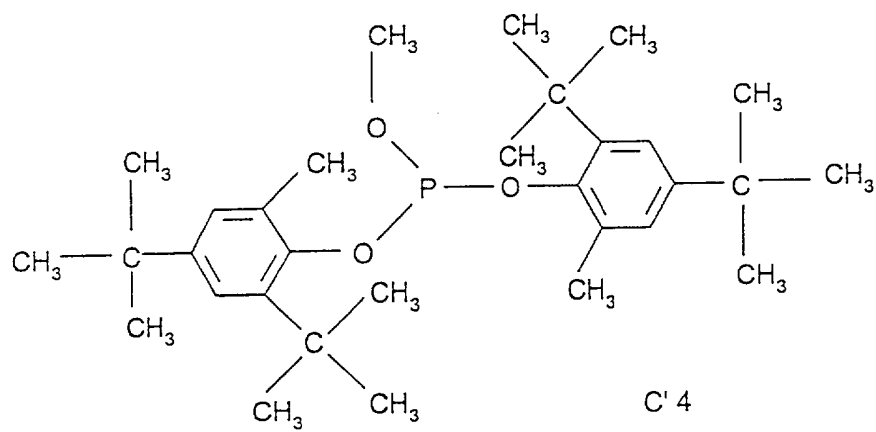
X' et Y' chacun représente une liaison directe ou $-O-$; et

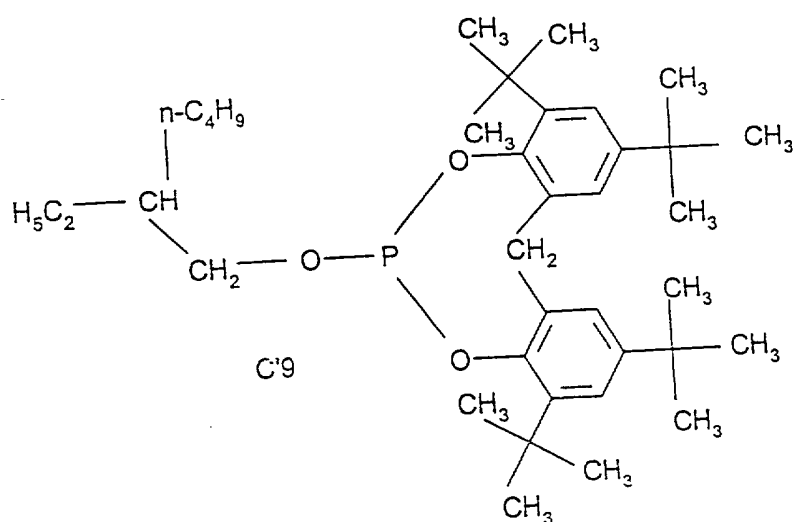
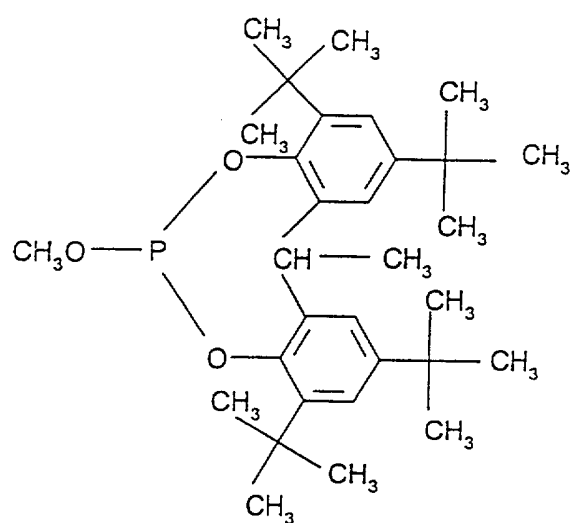
Z représente une liaison directe ; $-CH_2-$; $-C(R_{16}')_2-$ ou $-S-$.

25 19. Mélange de stabilisants selon la revendication 18 avec un ou plusieurs composés de phosphore de formules C'1 à C'12

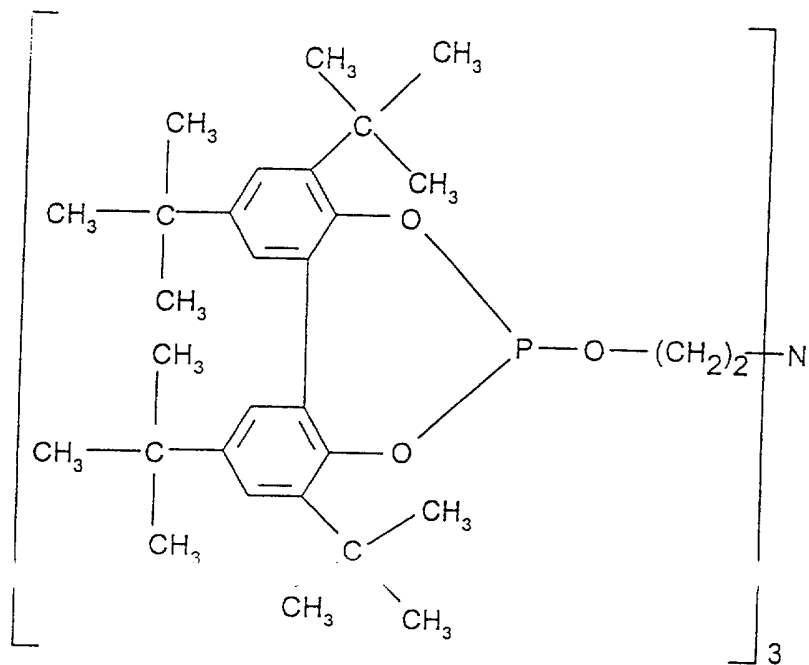




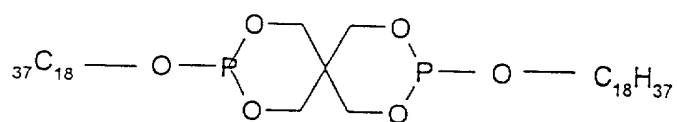




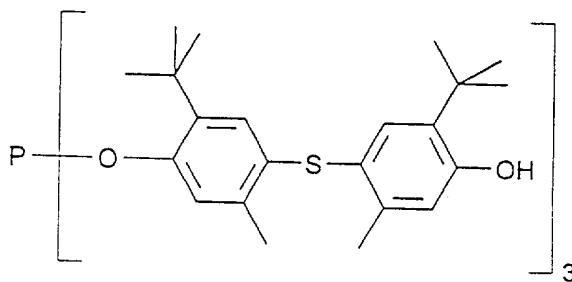
123



C'10



C'11



C'12

20. Mélange selon la revendication 18, caractérisé en ce que pour les composés de phosphore, il s'agit de [®]Irgafos 38, [®]Irgafos 12, [®]Hostanox PAR 24, [®]Hostanox OSP 1, [®]Irgafos P-EPQ, [®]Ultranox 626, 5 [®]Ultranox 618, [®]Mark PEP-36, [®]Mark HP10, [®]Doverphos 9228.

21. Mélange de composé de formule générale (III) selon la revendication 1 et d'absorbeur UV, ces composés absorbeurs UV pouvant appartenir à la classe 10 constituée des 2-hydroxybenzophénones, des 2-hydroxyphénylbenzo-triazoles, des dérivés d'acide cinnamique, des oxanilides.

22. Mélange selon les revendications 8 à 21, caractérisé en ce que le taux en composé de formule 15 (III) peut être compris entre 1 et 99 % en poids.

23. Mélange d'un mélange selon les revendications 8 à 21 et d'agents photoprotecteurs pris dans la classe des absorbeurs UV.

24. Mélange des composés de formule (III) 20 selon la revendication 1 seuls ou en mélange selon les revendications 8 à 21 et d'une ou plusieurs hydroxylamines N,N-dialkylsubstituées.

25. Mélange selon la revendication 24, caractérisé en ce que qu'il s'agit pour l'hydroxylamine 25 N,N-dialkylsubstituée de la N,N-dioctadécylhydroxylamine.

26. Mélange des composés de formule générale (III) selon la revendication 1 avec un ou plusieurs 30 costabilisants basiques ou autres costabilisants neutralisant des acides, caractérisé en ce que ces derniers sont pris dans le groupe comportant des carbonates, des hydroxydes, des oxydes, des carboxylates métalliques, et/ou des zéolites, et/ou des hydrotalcites.

35 27. Mélange selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il s'agit pour les costabilisants

de stéarate de calcium, et/ou de stéarate de magnésium, et/ou d'oxyde de magnésium, et/ou d'oxyde de zink, et/ou d'oxyde de zinc carbonaté, et/ou d'hydrotalcite.

28. Mélange selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il s'agit pour les costabilisants de [®]Zinkoxyd activ, [®]Zinkoxyd transparent et/ou l'un des hydrotalcites [®]DHT4A, [®]DHT4A2, [®]Kyowaad 200, [®]Kyowaad 300, [®]Kyowaad 400, [®]Kyowaad 500, [®]Kyowaad 600, [®]Kyowaad 700, [®]Kyowaad 1000, [®]Kyowaad 2000.

29. Mélange des composés de formule générale (III) selon la revendication 1 avec des antioxydants phénoliques à empêchement stérique.

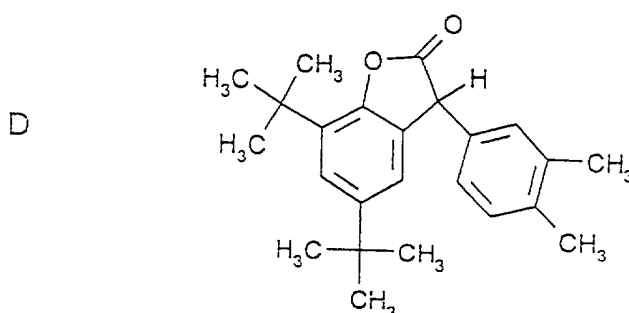
30. Mélange d'un mélange selon les revendications 8 à 21 avec des antioxydants phénoliques à empêchement stérique.

31. Mélange d'un mélange selon la revendication 30 avec des agents de synergie du type de la 3-pyrazolidinone.

32. Mélange d'un mélange selon la revendication 30 avec des agents de synergie du type de la 1,2,4-triazolidin-3,5-dione.

33. Mélange d'un mélange selon la revendication 30 avec des agents de synergie du type de la 3-aryl-benzofurane-2-one.

34. Mélange d'un mélange selon la revendication 30 caractérisé en ce qu'il s'agit pour la 3-aryl-benzofurane-2-one de la 3-(3,4-diméthylphényl)-5,7-di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-one (formule D).



35. Mélange d'un mélange selon la revendication 30 et de costabilisants basiques ou d'autres costabilisants neutralisant des acides.

5 36. Combinaison d'un composé de formule (III) selon la revendication 1 et de colorants ou de pigments organiques ou inorganiques.

37. Utilisation de mélanges selon les revendications 8 à 36 pour la stabilisation de matière organique.

10 38. Matière organique stabilisée, contenant des mélanges selon les revendications 8 à 36.

39. Matière organique stabilisée selon la revendication 38, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un polymère

15 40. Matière organique stabilisée selon la revendication 38, caractérisée en ce qu'elle contient le composé de formule (III) conforme à l'invention selon la revendication 1 dans une concentration de 0,001 à 5 % en poids par rapport à la matière organique stabilisée.

20



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 7048
BE 9800358

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)
A,D	EP 0 402 889 A (HOECHST AG) 19 décembre 1990 * page 5, schéma réactionnel; page 9, ligne 11 à page Seite 10, ligne 21 * * revendications 1,2 * ---	1,5,7,8, 18,21, 23,26	C07D519/00 C08G73/06 C08K5/353 C08K5/52 C08K5/15 //(C07D519/00, 498:00,498:00, 498:00)
A,D	EP 0 057 885 A (HOECHST AG) 18 août 1982 * page 13, ligne 26 - page 14, ligne 34; revendications 1,3; exemple 11 * ---	1,5,7,8, 18,21, 23,26	
A,D	EP 0 028 318 A (HOECHST AG) 13 mai 1981 * page 1, schéma réactionnel * * page 13, ligne 4 - ligne 33; revendications 1,2,4 * ---	1,5,7,8, 18,21, 23,26	
A,D	EP 0 690 060 A (HOECHST AG) 3 janvier 1996 * page 10, composé (IV); page 14, ligne 20 à page 16, ligne 50 * * abrégé; revendication 1 * ---	1,5,7,8, 18,21, 23,26	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C07D C08G C08K
A	DE 44 23 055 A (HOECHST AG) 11 janvier 1996 * page 10, lignes 13-16; page 13, ligne 1 à page 15, ligne 17 * * revendication 1 * ---	1,5,7,8, 18,21, 23,26	
A,D	EP 0 709 426 A (CIBA-GEIGY AG) 1 mai 1996 * le document en entier * ---	8,13,16	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 août 1998		Hass, C	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 7048
BE 9800358

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)
A,D	EP 0 723 990 A (CIBA-GEIGY AG) 31 juillet 1996 * le document en entier * -----	8,13,16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 août 1998		Hass, C	
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			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 7048
BE 9800358

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.

26-08-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 402889 A	19-12-1990	DE 3919691 A	20-12-1990
		AT 142214 T	15-09-1996
		AU 626086 B	23-07-1992
		AU 5711490 A	20-12-1990
		CA 2019119 A	16-12-1990
		DE 59010478 D	10-10-1996
		ES 2093621 T	01-01-1997
		JP 3050233 A	04-03-1991
		US 5169925 A	08-12-1992
EP 57885 A	18-08-1982	DE 3104294 A	19-08-1982
		AT 11140 T	15-01-1985
		AU 555222 D	19-08-1982
		AU 8022982 A	19-08-1982
		BR 8200643 A	14-12-1982
		CA 1171857 A	31-07-1984
		JP 1832571 C	29-03-1994
		JP 57150690 A	17-09-1982
		US 4405735 A	20-09-1983
		ZA 8200732 A	26-01-1983
EP 28318 A	13-05-1981	DE 2941004 A	23-04-1981
		AT 2086 T	15-01-1983
		AU 534314 B	19-01-1984
		AU 6311280 A	16-04-1981
		BR 8006510 A	14-04-1981
		CA 1148953 A	28-06-1983
		CS 9104159 A	13-05-1992
		JP 1038117 B	11-08-1989
		JP 1553563 C	04-04-1990
		JP 56061385 A	26-05-1981
		US 4340534 A	20-07-1982
		ZA 8006260 A	28-10-1981
EP 690060 A	03-01-1996	DE 4423054 A	04-01-1996
		AU 692543 B	11-06-1998
		AU 2320795 A	18-01-1996
		BR 9503041 A	30-04-1996
		CA 2153105 A	02-01-1996
		CZ 9501731 A	17-01-1996

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

BO 7048
BE 9800358

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.

26-08-1998

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 690060	A		JP 8134074 A	28-05-1996
			SG 33390 A	18-10-1996
			US 5550234 A	27-08-1996
			ZA 9505439 A	13-02-1996
DE 4423055	A	11-01-1996	AU 690982 B	07-05-1998
			AU 2320895 A	18-01-1996
			BR 9503042 A	30-04-1996
			CA 2153094 A	02-01-1996
			CZ 9501730 A	17-01-1996
			EP 0705836 A	10-04-1996
			JP 8109184 A	30-04-1996
			US 5633378 A	27-05-1997
EP 709426	A	01-05-1996	ZA 9505438 A	13-02-1996
			BR 9504592 A	27-05-1997
			CA 2161499 A	29-04-1996
			CN 1141931 A	05-02-1997
			JP 8269233 A	15-10-1996
			SK 134595 A	05-06-1996
			US 5719217 A	17-02-1998
			ZA 9509102 A	23-05-1996
EP 723990	A	31-07-1996	BR 9600195 A	07-10-1997
			CA 2167660 A	24-07-1996
			CN 1137541 A	11-12-1996
			JP 8239511 A	17-09-1996
			SK 8896 A	05-03-1997
			ZA 9600476 A	23-07-1996