Office de la Propriété Intellectuelle du Canada

Un organisme d'Industrie Canada Canadian Intellectual Property Office

An agency of Industry Canada

CA 2020133 C 2001/08/07

(11)(21) 2 020 133

(12) BREVET CANADIEN CANADIAN PATENT

(13) **C** 

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1990/06/29

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1991/04/03

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2001/08/07 (30) Priorité/Priority: 1989/10/02 (89 13 053) FR

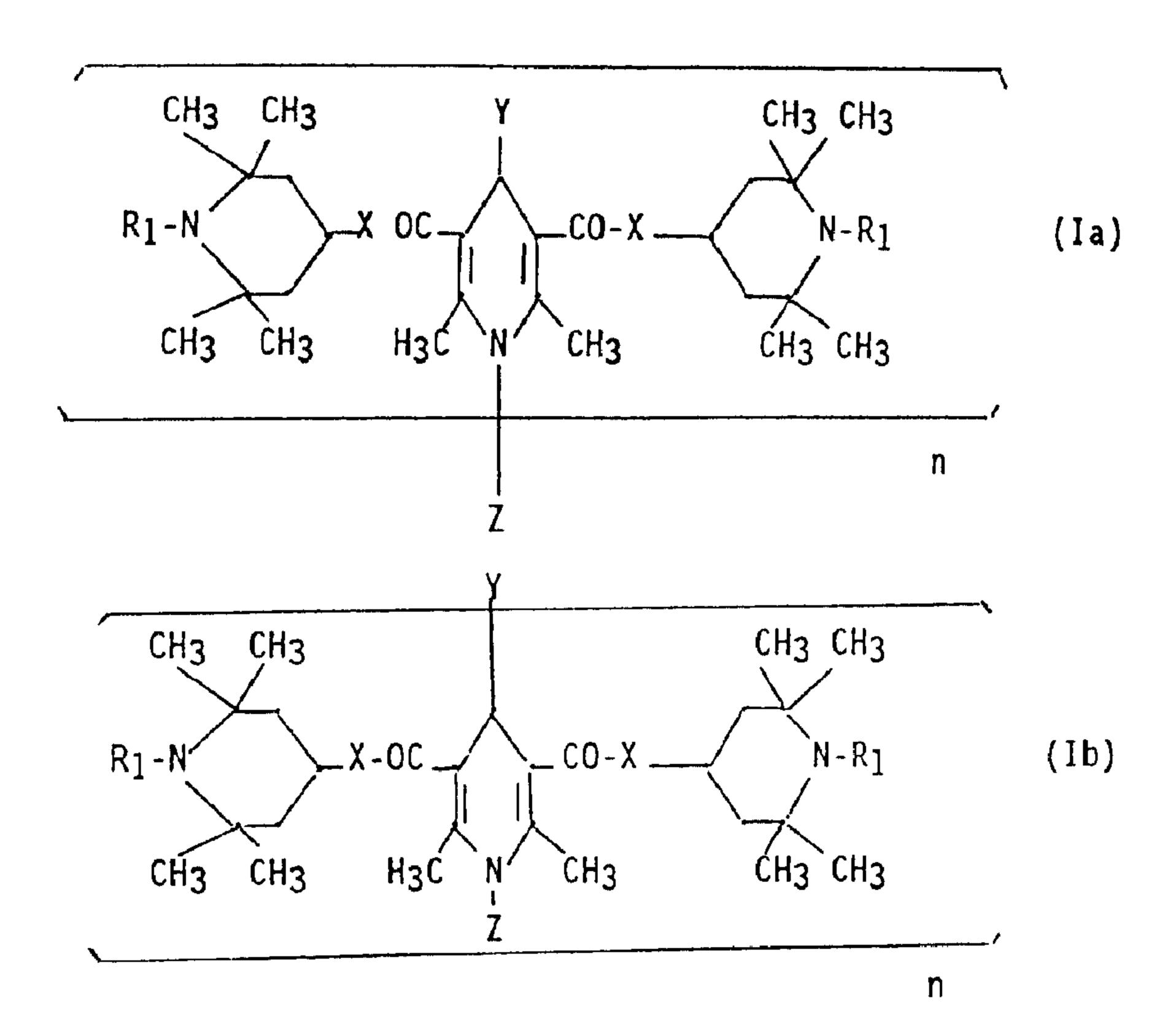
(51) Cl.Int.<sup>5</sup>/Int.Cl.<sup>5</sup> C07D 401/14, C08K 5/34

(72) Inventeurs/Inventors:
Mur, Gilles, FR;
Lavault, Sylvie, FR;
Gay, Michel, FR;
Carette, Louis, FR

(73) **Propriétaire/Owner**: RHODIA CHIMIE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre: NOUVELLES DIHYDROPYRIDINES A GROUPEMENTS AMINE ENCOMBREE (54) Title: NOVEL DIHYDROPIRIDINES COMPRISING STERICALLY HINDERED GROUPS



#### (57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne de nouveaux composés dérivant de la dihydropyridine et comportant des groupements pipéridinyle substitués, de formule générale (la) ou (lb): (voir formules la et lb) Elle concerne aussi l'utilisation de ces composés pour la stabilisation thermique et lumière des polymères, notamment des polymères halogénés tels que le PVC. Ils peuvent être également utilisés comme anti-UV dans les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges. Ces composés ont aussi un rôle d'antioxydant pour les polymères précédents.





#### ABRÉGÉ

La présente invention concerne de nouveaux composés dérivant de la dihydropyridine et comportant des groupements pipéridinyle substitués, de formule générale (Ia) ou (Ib):

Elle concerne aussi l'utilisation de ces composés pour la stabilisation thermique et lumière des polymères, notamment des polymères halogénés tels que le PVC.

Ils peuvent être également utilisés comme anti-UV dans les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges.

Ces composés ont aussi un rôle d'antioxydant pour les polymères précédents.

#### NOUVELLES DIHYDROPYRIDINES A GROUPEMENTS AMINE ENCOMBREE

La présente invention concerne de nouveaux composés dérivant de la dihydropyridine et comportant des groupements pipéridinyle substitué.

Elle concerne également l'utilisation de ces composés pour la stabilisation thermique et lumière des polymères.

Le brevet FR-A-2 239 496 décrit des diméthyl-2,6 dicarboxylate-3,5 dihydro-1,4 pyridines comme stabilisants thermiques du polychlorure de vinyle (PVC).

Le brevet EP-A-O 005 678 décrit une synergie entre les diméthyl-2,6 dicarboxylate-3,5 dihydro-1,4 pyridines et les  $\beta$ -dicétones pour la stabilisation thermique du PVC

Ces composés de la dihydro-1,4 pyridine ont une bonne efficacité pour la stabilisation thermique du PVC. Ils sont cependant insuffisants pour certaines applications où le polymère est soumis à des expositions extérieures, c'est-à-dire lorsqu'il est nécessaire d'avoir une stabilité lumière.

La présente invention concerne de nouveaux composés à fonction dihydro-1,4 pyridine de formule générale (Ia) ou (Ib) :

35

05

10

15

10

15

20

25

dans lesquelles:

- n est 1 ou 2

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical acétyle ;

- X représente un atome d'oxygène ou un radical N-R2 dans lequel R2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone;

Y représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant
 1 à 18 atomes de carbone ou un radical phényle;

- Z représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone ;

- lorsque n = 2 l'un des 2 symboles Y et Z peut représenter un radical alkylène ayant l à 12 atomes de carbone.

Les composés de formule (Ia) et (Ib) peuvent être préparés notamment selon la méthode de HANTZSCH [CHEMICAL REVIEWS 72, 1 (1972)] en faisant réagir un ester acétoacétique ou un acétoacétamide de formule (II)

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

avec un aldéhyde de formule (III) Y—(-CHO) $_n$  et une amine de formule (IV) Z—(-NH2) $_n$ ,

les différents symboles n, X, R<sub>1</sub>, Y et Z dans les formules (II), (III) et (IV) ayant les significations indiquées précédemment pour les formules (Ia) et (Ib).

On peut utiliser par exemple le mode opératoire décrit dans ORGANIC SYNTHESIS, volume XIV, page 30 (1934).

Lorsque X et Z représentent simultanément chacun un atome d'hydrogène, il est souvent plus simple de mettre en oeuvre l'hexaméthylène tétramine plutôt que le mélange formaldéhyde/ammoniac.

Un mode opératoire pour cette variante est décrit dans le brevet SU 300 465.

Les esters acétoacétiques et les acétamides de formule (II) peuvent eux-mêmes être obtenus par réaction du dicétène sur l'hydroxy-4 pipéridine ou l'amino-4 pipéridine correspondante de formule (V)

20

05

10

dans laquelle X représente un atome d'oxygène ou un radical -N-R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> ayant les significations indiquées précédemment pour les composés de formule (Ia) et (Ib).

Parmi les composés de formule (Ia) ou (Ib) on peut citer comme exemples:

- la diméthyl-2,6 bis[(pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinyl-4)-oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine;
- la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4)-oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine;
- la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4)amino carbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine;
  - la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4)-N-butylaminocarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine;

- le bis[diméthyl-2,6 bis[(pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinyl-4)-oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridinyl-4]-1,6 hexane.

Les composés de formules (Ia) et (Ib) peuvent être utilisés comme stabilisants lumière et stabilisants thermiques dans les polymères organiques;

Ainsi ils peuvent être utilisés comme anti-UV dans les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, les polymères halogénés, leurs copolymères et leurs mélanges.

Les composés de formule (I) sont plus particulièrement utilisés dans les polyoléfines et les polyalcadiènes tels que le polypropylène, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polybutadiène, leurs copolymères ou leurs mélanges.

Un autre objet de la présente invention consiste donc dans des compositions de polymère organique stabilisé contre les effets néfastes de la lumière et des rayons ultra-violets par une quantité efficace d'au moins un composé de formule (Ia) ou (Ib).

Habituellement ces compositions contiennent de 0,004 à 20 milliéquivalents de fonction tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle pour 100 g de polymère.

De préférence les compositions polymériques stabilisées selon l'invention contiennent de 0,020 à 4 milliéquivalents de fonction tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle pour 100 g de polymère.

A titre indicatif les compositions polymériques stabilisées contiennent de 0,01 % à 5 % en poids de composé de formule (Ia) ou (Ib).

L'addition des composés de formule (Ia) ou (Ib) peut être effectuée pendant ou après la préparation des polymères.

Ces compositions de polymères organiques contenant les composés de formule (Ia) ou (Ib) peuvent contenir en outre les additifs et stabilisants habituellement utilisés tels que :

35

30

05

10

15

20

- les antioxydants comme les monophénols alkylés, les hydroquinones alkylées, les sulfures de diphényle hydroxylé, les alkylidène-bis-phénols, les composés benzyliques, les acylaminophénols, les esters de l'acide (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique, les esters de l'acide tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-3 phényl)-3 propionique, les esters de l'acide (dicyclohexyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique, les amides de l'acide (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique;
- les absorbeurs de rayons ultra-violets et stabilisants à la lumière comme les (hydroxy-2' phényl)-2 benzotriazoles, les hydroxy-2 benzophénones, les esters d'acide benzoïque éventuellement substitués, les esters acryliques, les composés du nickel, les oxalamides;
  - les désactivants de métaux ;
- 15 les phosphites et phosphonites;
  - les composés destructeurs de peroxydes ;
  - les agents de nucléation;
  - les charges et agents de renforcement;
  - les plastifiants;
- 20 les lubrifiants;
  - les émulsionnants;
  - les pigments;
  - les azurants optiques ;
  - les ignifugeants;
- 25 les antistatiques;
  - les porogènes.

Les compositions de polymères stabilisées peuvent être mises en oeuvre sous les formes les plus variées, par exemple sous forme d'objets moulés, de feuilles, de fibres, de matériaux cellulaires (masses), de profilés ou de produits de revêtement, ou comme feuillogènes (liants) pour peintures, vernis, colles ou ciments.

Les composés de formule (Ia) et (Ib) conviennent également comme stabilisants thermiques, notamment pour les polymères chlorés.

30

Particulièrement dans ces polymères, ils jouent donc à la fois le rôle de stabilisants UV et de stabilisants thermiques.

Ils peuvent être utilisés seuls ou associés à d'autres stabilisants thermiques comme par exemple les dérivés organiques de l'étain.

Les composés de formule (Ia) et (Ib) sont également souvent associés dans les polymères chlorés à des stabilisants thermiques primaires.

De préférence, ces stabilisants primaires sont des dérivés organiques du zinc, du calcium, du baryum, et du strontium et le cas échant les hydrotalcites.

Un autre objet de l'invention consiste donc en des compositions à base de polymère chloré stabilisé, caractérisées en ce qu'elles contiennent:

- a) une quantité efficace d'au moins un composé organique du zinc,
- b) une quantité efficace d'au moins un composé organique du calcium, du baryum, du magnésium ou du strontium et/ou d'une hydrotalcite;
- c) une quantité efficace d'au moins un composé à fonction dihydro-1,4 pyridine de formule (Ia) ou (Ib).

Les polymères chlorés sont notamment le polychlorure de vinyle (PVC), le polychlorure de vinylidène, les homopolymères du chlorure de vinyle, les copolymères comportant majoritairement des motifs chlorure de vinyle obtenus à partir de chlorure de vinyle et d'autres monomères; les mélanges de polymères ou copolymères dont une partie majoritaire est obtenue à partir de chlorure de vinyle.

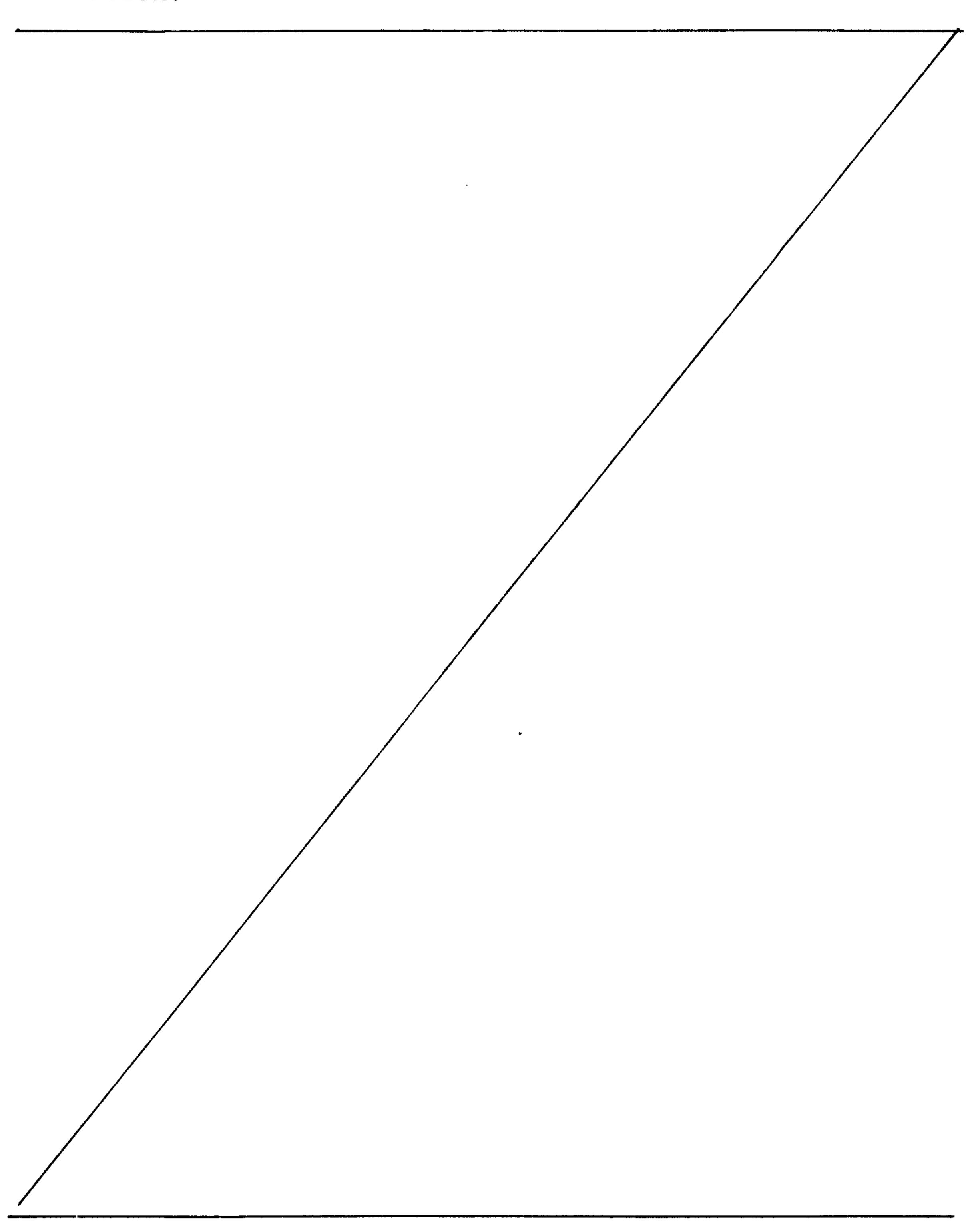
De manière générale tout type de PVC convient, quel que soit son mode de préparation: polymérisation en masse, en

20



suspension, en dispersion ou de tout autre type et quelle que soit sa viscosité intrinsèque.

Les homopolymères du chlorure de vinyle peuvent également être modifiés chimiquement, par exemple par chloration.





De nombreux copolymères du chlorure de vinyle peuvent également être stabilisés contre les effets de la chaleur et de la lumière, c'est-à-dire le jaunissement et la dégradation. Ce sont en particulier les copolymères obtenus par copolymérisation du chlorure de vinyle avec d'autres monomères présentant une liaison éthylénique polymérisable, comme par exemple l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinylidène; les acides maléique ou fumarique ou leurs esters ; les oléfines telles que l'éthylène, le propylène, l'hexène ; les esters acryliques ou méthacryliques ; le styrène ; les éthers vinyliques tels que le vinyldodécyléther.

Habituellement ces copolymères contiennent au moins 50 % en poids de motifs chlorure de vinyle et de préférence au moins 80 % en poids de motifs chlorure de vinyle.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des mélanges à base de polymère chloré contenant des quantités minoritaires d'autres polymères, comme les polyoléfines halogénés ou les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène.

Le PVC seul ou en mélange avec d'autres polymères est le polymère chloré le plus largement utilisé dans les compositions de l'invention.

Les composés organiques du zinc sont de préférence les carboxylates et les phénolates de zinc.

Les plus couramment utilisés sont par exemple les sels de zinc des acides maléique, acétique, diacétique, propionique,

hexanoïque, éthyl-2 hexanoïque, décanoïque, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléïque, ricinoléïque, béhénique, hydroxystéarique, hydroxyundécanoïque, benzoïque, phénylacétique, paratertiobutylbenzoïque et salicylique; les phénolates de zinc du phénol et des phénols substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle,

tels que les nonylphénols.

Pour des raisons pratiques ou pour des raisons économiques, on choisit de préférence parmi les composés organiques du zinc cités précédemment, le propionate de zinc, l'éthyl-2 hexanoate de zinc, le laurate de zinc, le stéarate de zinc, l'oléate de zinc, le ricinoléate

05

10

15

de zinc, le benzoate de zinc, le paratertiobutylbenzoate de zinc, le salicylate de zinc, le maléate de zinc et de mono(éthyl-2 hexyle), les nonylphénates de zinc.

Généralement les composés organiques du zinc représentent de 0,005 % à 1 % en poids par rapport au polymère chloré, et de préférence de 0,01 % à 0,6 % en poids.

Les composés organiques du calcium, du baryum, du magnésium et du strontium sont de préférence les carboxylates et les phénolates de ces métaux.

Les plus couramment utilisés sont par exemple les sels de calcium, baryum, magnésium et strontium des acides maléique, acétique, diacétique, propionique, hexanoïque, éthyl-2 hexanoïque, décanoïque, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique, oléïque, ricinoléique, béhénique, hydroxystéarique, hydroxyundécanoïque, benzoïque, phénylacétique, paratertiobutylbenzoïque et salicylique; les phénolates de calcium, baryum, magnésium et strontium du phénol et des phénols substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, tels que les nonylphénols.

Pour des raisons pratiques ou pour des raisons économiques, on choisit de préférence parmi les composés organiques de calcium, de baryum, de magnésium et de strontium cités précédemment les sels de calcium, de baryum et de magnésium des acides propionique, éthyl-2 hexanoïque, laurique, stéarique, oléïque, ricinoléïque, benzoïque, paratertiobutylbenzoïque, salicylique, du maléate de mono(éthyl-2 hexyle) ainsi que les nonylphénates de calcium, baryum et magnésium.

Généralement les composés organiques du calcium, du baryum, du magnésium et du strontium ou les hydrotalcites représentent de 0,005 % à 5 % en poids par rapport au polymère chloré et de préférence de 0,02 % à 2 % en poids.

Pour les applications alimentaires et notamment pour les bouteilles en PVC, on utilisera les composés organiques du calcium ou les mélanges composés organiques du calcium/composés organiques du magnésium.

30

20

25

Les hydrotalcites que l'on peut introduire dans les compositions à base de polymère chloré selon l'invention, à la place des composés organiques de calcium, de baryum, de magnésium et de strontium ou conjointement à ces composés, sont notamment les composés qui ont été décrits dans le brevet français FR-A-2 483 934 et dans le brevet européen EP-A-0 063 180.

Généralement les compositions à base de polymère chloré comprennent de 0,005 % à 5 % en poids de composé de formule (Ia) ou (Ib) par rapport au polymère chloré.

De préférence elles contiennent de 0,01 % à 2 % en poids de composé de formule (Ia) ou (Ib) par rapport au polymère chloré.

Par rapport aux dihydro-1,4 pyridines de l'art antérieur utlisées comme stabilisants thermiques des polymères chlorés, les composés de formule (I) présentent au moins la même efficacité au plan de la résistance au jaunissement pour un même poids, c'est-à-dire pour une plus faible quantité de motifs dihydro-1,4 pyridine, tout en ayant en outre une action efficace de protection contre les rayonnements UV.

Dans les compositions à base de polymère chloré de l'invention, il est naturellement possible d'introduire également d'autres additifs.

C'est ainsi notamment le cas des  $\beta$ -dicétones ou  $\beta$ -cétoaldéhydes qui ont une action synergique avec les composés à fonction dihydropyridine.

Ces β-dicétones ont été notamment décrites dans les brevets et certificats d'addition français publiés sous les numéros FR 2 292 227, FR 2 324 681, FR 2 351 149, FR 2 352 025, FR 2 383 988 et FR 2 456 132 et dans les brevets européens EP 0 040 286 et EP 0 046 161.

Comme exemples non limitatifs de telles β-dicétones, on peut citer le benzoylstéaroylméthane, le dibenzoylméthane, la benzoylacétone, le benzoyl méthyl-3 butanoylméthane, les méthoxycarbonylbenzoylbenzoylméthanes, les bis-β-dicétones telles que le bis(acétylacéto)-1,4 butane, le bis(benzoylacéto)-1,8 octane, le bis(acétylacéto)-1,4 benzène.

05

10

Lorsqu'elles sont présentes, les  $\beta$ -dicétones représentent de 0,005 % à 5 % en poids par rapport au polymère chloré et de préférence de 0,01 % à 2 % en poids.

Les compositions de l'invention peuvent comporter d'autres stabilisants thermiques secondaires tels que les polyols, les phosphites, les composés époxydés.

Les polyols ont généralement l'avantage d'allonger la durée de vie des polymères chlorés soumis à un traitement thermique.

Généralement il est préférable que les polyols utilisés aient un point d'ébullition supérieur à 150°C et de préférence supérieur à 170°C, à cause de la mise en oeuvre à température élevée des polymères chlorés.

A titre d'exemples de tels polyols on peut citer des triols comme le triméthylolpropane, le glycérol, l'hexanetriol-1,2,6, le butanetriol-1,2,4, le trishydroxyéthylisocyanurate; des tétrols comme le pentaérythritol, le diglycérol; des pentitols comme le xylitol, le tétraméthylolcyclohexanol; des hexitols comme le mannitol, le sorbitol, le dipentaérythritol; des polyols partiellement estérifiés par un acide carboxylique et dans la formule desquels au moins 3 fonctions hydroxyle sont libres; des alcools polyvinyliques, notamment ceux dans lesquels il reste moins de 30 % en moles de groupes esters par rapport à l'ensemble de leurs groupes esters et hydroxyle et qui présentent une viscosité à 20°C en solution aqueuse à 4 % en poids comprise entre environ 4 x 10-3Pa.s et 60 x 10-3Pa.s.

Parmi ces polyols les préférés sont le xylitol, le mannitol, le sorbitol, le tétraméthylolcyclohexanol et les alcools polyvinyliques définis précédemment.

Lorsqu'il est présent dans les compositions selon l'invention, on utilise en général de 0,005 % à 1 % en poids de polyol par rapport au polymère chloré et de préférence de 0,01 % à 0,6 % en poids.

05

10

15

20

Les époxydes qui peuvent être utilisés dans les compositions selon l'invention sont généralement des composés complexes, habituellement des polyglycérides époxydés comme l'huile de soja époxydée qui est la plus fréquemment employée, l'huile de lin époxydée, les huiles de poisson époxydées, la talloil époxydée.

- 11 -

Les compositions selon l'invention peuvent comporter également des phosphites organiques, notamment des phosphites aliphatiques ou des phosphites aromatiques ou des phosphites mixtes aliphatiques et aromatiques.

10 Parmi les plus intéressants, on peut citer :

- les diphosphites de pentaérythrityle et de dialkyle,
- les diphosphites de pentaérythrityle et de diphényle,
- les diphosphites de pentaérythrityle et de bis(ditertiobutyl-2,4 phényle),
- les diphosphites de tétraalkyle et de bis(phénylène-1,4) diméthylméthane,
  - les diphosphites de tétraalkyle et de bis(dialkyl-2,5 phénylène-1,4) alkylméthane,
  - le diphosphite de diphényle, bis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et 4,4'-isopropylidènediphényle;
  - le diphosphite de tétrakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et 4,4'-isopropylidènediphényle;
  - le triphosphite de diphényle, tris[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et bis(4,4'-isopropylidènediphényle);
- 25 le tétraphosphite de diphényle, tétrakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et tris(4,4'-isopropylidènediphényle);
  - le diphosphite de diphényle, bis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et 4,4'-isopropylidènediphényle;
  - le diphosphite de tétrakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et
- 30 4,4'-isopropylidènediphényle;
  - le triphosphite de diphényle, tris[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et bis(4,4'-isopropylidènediphényle);
  - le tétraphosphite de diphényle, tétrakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et tris(4,4'-isopropylidènediphényle);

20

- le pentaphosphite de diphényle, pentakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et tétrakis(4,4'-isopropylidènediphényle);
- l'hexaphosphite de diphényle, hexakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et pentakis(4,4'-isopropylidènediphényle);
- le triphosphite de pentakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et bis(4,4'-isopropylidènediphényle);
- le tétraphosphite d'hexakis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et tris(4,4'-isopropylidènediphényle);

10

20

30

- le diphosphite de bis(ditertiobutyl-2,4 phényle), bis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et 4,4'-isopropylidènediphényle);
- le diphosphite de bis(ditertiobutyl-2,6 phényle), bis[(butoxy-2 éthoxy)-2 éthyle] et 4,4'-isopropylidènediphényle).

Lorsqu'il est présent, le phosphite représente généralement de 0,01% à 5% en poids par rapport au polymère chloré, de préférence de 0,05% à 5% en poids, et de préférence aussi de 0,01% à 2% en poids et également de 0,1% à 2% en poids.

Les compositions selon l'invention peuvent également comporter des adjuvants habituels tels que des antioxydants phénoliques ; des agents anti-UV tels que les benzophénones ou les benzotriazoles.

Les compositions de l'invention peuvent être des formulations rigides, c'est-à-dire sans plastifiant ou semi-rigides, c'est-à-dire avec des teneurs en plastifiant réduites, telles que pour les applications dans le bâtiment ou pour la fabrication de bouteilles. Mais les compositions selon l'invention peuvent également être utilisées dans des formulations plastifiées telles que pour la fabrication de films à usage agricole.

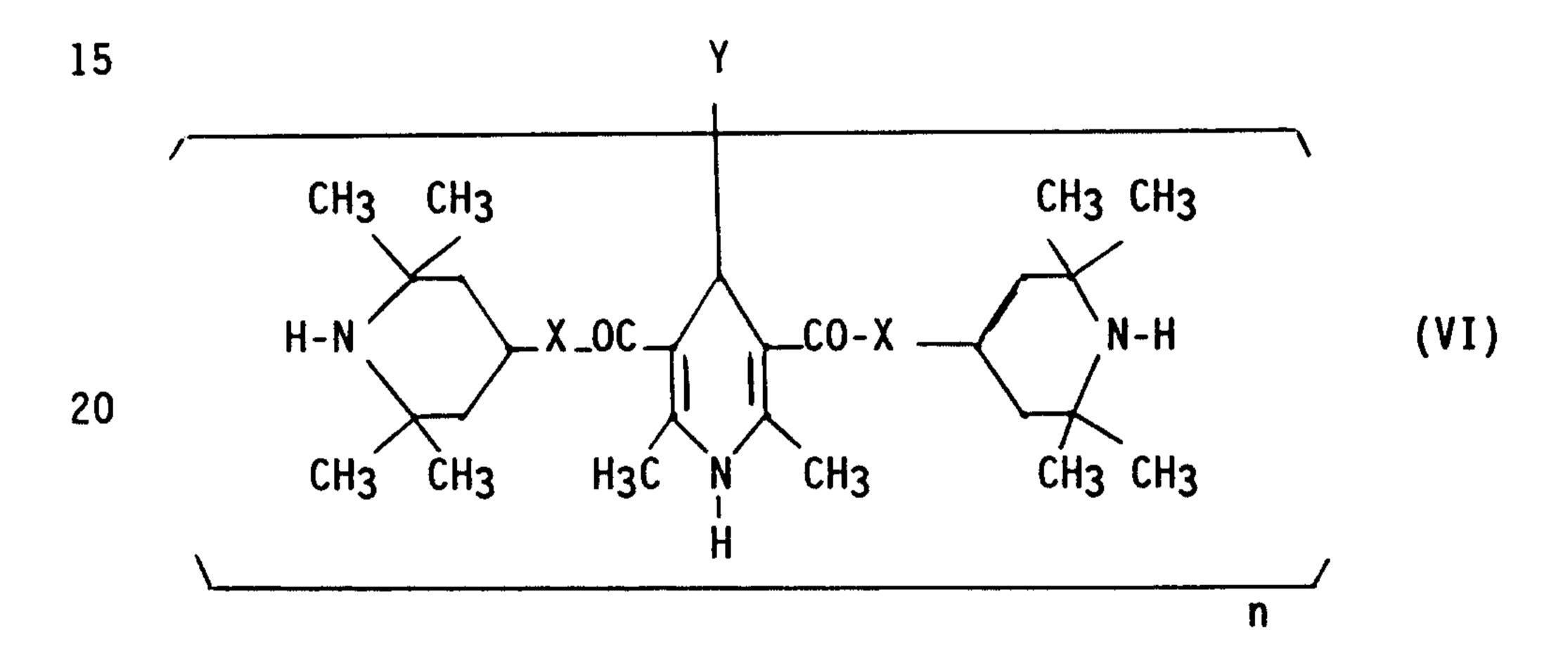
De manière habituelle, l'incorporation des différents stabilisants ou adjuvants est faite sur le polymère chloré à l'état de poudre.

On peut bien entendu préparer un mélange de 2 ou plusieurs des composés constitutifs des compositions selon l'invention avant leur incorporation dans le polymère chloré.

Toutes les méthodes usuelles d'incorporation des différents stabilisants ou adjuvants dans le polymère peuvent être utilisées. Par exemple l'homogénéisation de la composition polymérique peut être réalisée sur malaxeur ou mélangeur à rouleaux, à une température telle que la composition devienne fluide, normalement entre 150°C et 200°C pour le PVC et pendant une durée suffisante, de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

les compositions de polymère chloré, et plus particulièrement de PVC, peuvent être mises en oeuvre selon toutes les techniques utilisées habituellement comme par exemple l'extrusion, l'injection, l'extrusion-soufflage, le calandrage ou le moulage par rotation.

Parmi les composés de formule (Ib), les composés de formule générale (VI) :



#### 25 dans laquelle:

30

35

05

10

- n est 1 ou 2
- X représente un atome d'oxygène ou un radical N-R2 dans lequel R2 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone;
- Y représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical phényle;
- lorsque n = 2, Y représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant l à 12 atomes de carbone.

sont particulièrement efficaces comme antioxydants dans les polymères

organiques indiqués précédemment, c'est-à-dire plus particulièrement les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, les polymères halogénés, les copolymères et les mélanges de ces polymères.

05

10

15

20

25

30

35

Parmi les polymères organiques précédents, le rôle d'antioxydant des composés de formule générale (VI) est plus particulièrement utile pour les polyoléfines comme le polyéthylène basse densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polyéthylène haute densité et le polypropylène, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyamides, les polyesters et les polyuréthannes.

Généralement pour ce rôle d'antioxydant, on utilise de 0,01 % à 5 % en poids de composé de formule (VI) par rapport au poids de polymère à stabiliser et de préférence de 0,05 % à 2 % en poids par poids.

Il a été également remarqué que les composés de formule (VI) ont une action bénéfique au plan de ce que l'on appelle généralement le "process", c'est-à-dire essentiellement pendant la mise en forme à chaud du polymère.

On note que le polymère contenant un ou des composés de formule (VI) ne présente pas (ou peu) de dégradation ou de réticulation au cours de sa mise en forme à chaud, contrairement au polymère seul ou au polymère contenant soit un composé à groupement amine encombrée connu, soit un composé à fonction dihydropyridine connu, soit un mélange de ces 2 types de composés. C'est le cas notamment pour les polyoléfines et plus spécialement pour le polypropylène.

Les compositions polymériques contenant un ou plusieurs composés de formule (VI) peuvent bien évidemment contenir les adjuvants habituels à ce type de composition, comme cela a été indiqué précédemment.

En effet, hormis le choix plus spécifique des composés de formule (VI) lorsque l'on souhaite avoir des compositions polymériques plus résistantes à l'oxydation et plus stables lors de leur mise en forme, les compositions polymériques de l'invention comportent les

mêmes types d'adjuvants, car pour être utilisable une composition doit être stabilisée contre les différents modes de dégradation : oxydation, chaleur, lumière ...

Dans le cadre de leur utilisation comme antioxydants, les composés de formule (VI) peuvent notamment être associés à certains phosphites organiques tels que particulièrement le phosphite de tris(ditertiobutyl-2,4 phényle).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

# 10 <u>EXEMPLE 1</u> - <u>Préparation de la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6</u> pipéridinyl-4) oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine

### la - <u>Préparation de l'acétoacétoxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6</u> pipéridine

15

20

25

35

05

Dans un ballon tricol de 500 cm<sup>3</sup>, équipé d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule de coulée, on charge :

- 31,4 g (0,2 mol) d'hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine,
- 200 cm<sup>3</sup> de toluène
- 1 cm<sup>3</sup> de triéthylamine (catalyseur).

On chauffe à 70°C sous agitation, puis on coule régulièrement en 30 min 16,8 g (0,2 mol) de dicétène, tout en maintenant la température à 70°C.

On maintient cette température pendant encore 2h 30 min après la fin de la coulée.

L'ensemble de ces opérations est effectué sous atmosphère d'azote.

- On élimine ensuite le toluène, le triéthylamine et les traces de dicétène sous pression réduite par chauffage progressif :
  - pression de 2000 Pa diminuée progressivement jusqu'à 65 Pa
  - température de 20°C augmentée jusqu'à 65°C en fin d'opération.
  - On obtient ainsi 48,1 g d'une huile jaune orangé, homogène,

titrant par acidimétrie 393 milliéquivalents (meq) pour 100 g en fonction  $\beta$ -céto-ester (théorie de 414,9 meq/100 g), ce qui correspond à une pureté d'environ 95 %.

La structure attendue est confirmée par son spectre of infra-rouge et son spectre de masse.

# 1b - <u>Préparation de la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6</u> pipéridinyl-4)oxycarbonyl-3,5 dihydro-1,4 pyridine

Dans l'appareillage décrit dans l'exemple la, on charge :

- acétoacétoxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6

pipéridine préparée en la (à 95 %) : 38,05 g (0,15 mol)

- hexaméthylène tétramine

: 2,00 g (0,014 mol)

- acétate d'ammonium

: 4,95 g (0,0643 mol)

- isopropanol à 20 % d'eau en volume : 100 cm<sup>3</sup>

On agite et on chaufe le mélange réactionnel homogène vers 72°C, sous atmosphère d'azote pendant 2h 50 min.

Après refroidissement, on ajuste le pH du milieu à 11,4, par addition d'une solution 5N de soude. On ajoute alors 700 cm<sup>3</sup> d'eau sous forte agitation; il se forme un précipité que l'on essore, lave à l'eau et sèche à 80°C sous pression réduite.

On obtient ainsi 26,8 g d'un solide jaune ayant un point de fusion de 189 - 190°C pratiquement pur et dont les spectres infra-rouge et masse sont en accord avec la structure attendue.

Le rendement en produit pur isolé est de 75 % par rapport au composé la engagé.

#### EXEMPLE 2 -

10

15

20

25

30

2a - <u>Préparation d'acétoacétoxy-4 pentaméthyl-1,2,2,6,6</u> pipéridine

On répète l'exemple la en mettant en oeuvre de l'hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 N-méthyl pipéridine.

On obtient une huile jaune orangé titrant par acidimétrie 369 meq/100 g (théorie de 392 meq/100 g) : pureté de 94 % environ.

# 2b - <u>Préparation de diméthyl-2,6 bis[(pentaméthyl-1,2,2,6,6</u> pipéridinyl-4) oxycarbonyl)-3,5 dihydro-1,4 pyridine

On répète l'exemple 1b en remplaçant l'acétoacétoxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine par la même quantité molaire d'acétoacétoxy-4 pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridine obtenue en 2a.

On obtient la diméthyl-2,6 bis[(pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinyl-4) oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine sous forme d'un solide jaune ayant un point de fusion de 232°C et dont les spectres infra-rouge, de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de masse sont en accord avec la stucture.

#### EXEMPLE 3

05

10

15

20

25

3a - <u>Préparation de l'acétoacétamido-4 tétraméthyl-2,2,6,6</u> <u>pipéridine</u>

On répète l'exemple la en mettant en oeuvre l'amino-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, sans engager de catalyseur et en réalisant la coulée du dicétène à une température de 0°C à 10°C; on obtient l'acétoacétamido-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine sous la forme d'un solide blanc ayant un point de fusion de 115°C.

Le rendement en produit isolé pur par rapport à l'amino-4 tétraméthyl-2,2,6,6 engagé est de 90 %.

- 3b <u>Préparation de la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4) aminocarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine</u>

  Dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>, on charge :
  - 1,50 g (0,050 mol) de formaldéhyde,
  - 21,3 g (0,089 mol) d'acétoacétamido-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine préparé en 3a,
  - 20 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu,
  - 5 gouttes de diéthylamine.

Le mélange réactionnel homogène ainsi obtenu est laissé au repos pendant 24 heures à 4°C, puis pendant 48 h à température ambiante.

On rajoute ensuite 4,6 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse ammoniacale

30

contenant 290 g/litre de NH3 (soit 0,078 mol de NH3).

On chauffe à 75 - 80°C pendant 5 heures, puis on laisse pendant 24 heures à température ambiante.

Après distillation des solvants sous pression réduite, on obtient 23 g d'un solide orangé légèrement pâteux.

Ce solide est dissous danc 200 cm<sup>3</sup> de méthanol, puis précipité par addition de 500 cm<sup>3</sup> d'eau sous forte agitation.

Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché à 40°C sous pression réduite.

On obtient ainsi 4,5 g d'un solide jaune ayant un point de fusion de 170°C et dont la structure de diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4) aminocarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine est confirmée par RMN.

#### 15 EXEMPLE 4

05

10

20

25

30

35

### 4a - <u>Préparation de la N-n.butylacétoacétamido-4</u> tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine

En opérant comme dans l'exemple 3a, mais en mettant en oeuvre la n.butylamino-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, on obtient la N-n.butylacétoacétamido-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine sous la forme d'un liquide jaune, visqueux, de pureté supérieure à 95 %.

# 4b - Préparation de la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4) n.butylaminocarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine

On répète l'exemple 3b en utilisant le composé préparé en 4a à la place de l'acétoacétamido-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine.

On obtient la diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyl-4) n.butylaminocarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine sous la forme d'un solide blanc ayant un point de fusion de 172°C. Les spectres infra-rouge et de masse sont en accord avec la structure attendue.

EXEMPLE 5 - Préparation du bis[diméthy]-2,6 bis[pentaméthy]-1,2,2,6,6

pipéridiny]-4 oxycarbony]]-3,5 dihydro-1,4 pyridiny]-4]-1,6

hexane

On répète l'exemple 3b en remplaçant le formaldéhyde par 3,55 g (0,025 mol) d'octanedial et en engageant l'acétoacétoxy-4-pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridine préparée dans l'exemple 2a.

On obtient (avec un rendement de 70 %), 19,7 g d'un solide jaune ayant un point de fusion d'environ 110°C et dont la structure est confirmée par RMN.

# EXEMPLES 6 à 11 et essais comparatifs A1 et A2 - Stabilisation thermique du PVC

10

20

25

30

35

On prépare la composition de base A suivante :

- PVC en poudre préparé par polymérisation ou suspension et commercialisé sous la marque LACQVYL SO 71 S

(indice de viscosité selon la norme NF T 51013:80) : 1.000 g

- renforçateur de choc (copolymère butadiène/styrène/

15 méthacrylate de méthyle) : 80 g

- lubrifiant à base d'ester de colophane (cire E) : 5 g

- huile de soja époxydée : 30 g

- stéarate de calcium : 3, g

- stéarate de zinc : 2,5 g

Après homogénéisation en mélangeur rapide à froid, on prélève 8 fractions de cette composition A. A chaque fraction on ajoute une quantité de composé préparé dans l'exemple 2b (DHP/HALS ex 2b), dans l'exemple 1b (DHP/HALS ex 1b), dans l'exemple 5 (DHP/HALS ex 5), ou de diméthyl-2,6 bis(dodécyloxycarbonyl)-3,5 dihydro-1,4 pyridine (DHP art antérieur) et/ou de stéaroylbenzoylméthane (SBM). Les quantités en poids pour 100 g de PVC sont indiquées dans le tableau I ci-après.

On prépare à l'aide des différentes compositions ainsi obtenues, ainsi qu'avec la composition A non modifiée, des feuilles de 1 mm d'épaisseur par malaxage sur un mélangeur à 2 cylindres pendant 3 min à 180°C.

A partir d'éprouvettes (environ 1 cm x 2 cm) découpées dans ces feuilles, on effectue un test de vieillissement thermique en étuve ventilée à 180°C et l'on suit en fonction du temps l'évolution de la coloration GARDNER;

Le tableau I rassemble les indices de coloration GARDNER mesurés pour différentes durées de vieillissement jusqu'à 30 minutes.

Neant		STABILI	ISANTS		NDICES GARD DU TEMP	GARDNER EN FONCT TEMPS EN MINUTES	CT ION ES	
Al DHP/art antérieur 0,2 1 1, e 6 DHP/HALS ex 2b 0,1 1 2 e 8 DHP/HALS ex 2b 0,1 1 2 e 8 DHP/HALS ex 2b 0,3 0,5 1 1 2 42 SBM 0,3 0,5 0 0 0,2 0 0 0,5 SBM 0,2 0 0 0,2 0 0 0,1 DHP/HALS ex 2b 0,1 0,2 0 0 0,2 0 0,1 0,1 DHP/HALS ex 1b 0,2 0 1 1 DHP/HALS ex 1b 0,2 1 1 DHP/HALS ex 5 1 1 1 DHP/HALS ex 5 1 1 1 DHP/HALS ex 5 1 DHP/HALS e	2	NATURE	s en g PV	0			21	30
A1 DHP/art antérieur 0,2 1 1, 1, e 6 DHP/HALS ex 2b 0,1 1 2 e 8 DHP/HALS ex 2b 0,3 0,5 1 1 2 A2 SBM 0,3 0,1 0 0 0 SBM 0,2 0,1 0 0 0 0 SBM 0,2 0,1 0 0 0 0 SBM 0,2 0,1 0		Néant		3	7	7	7	_
e 6         DHP/HALS ex 2b         0,2         0,5         1           e 7         DHP/HALS ex 2b         0,3         0,5         1           e 8         DHP/HALS ex 2b         0,3         0         0           A2         SBM         0,3         0         0           e 9         DHP/HALS ex 2b         0,1         0         0           A3         SBM         0,2         0         0           B 10         DHP/ALLS ex 1b         0,1         0         0           B 11         DHP/HALS ex 1b         0,2         0         0           B 11         DHP/HALS ex 1b         0,2         0,5         1			0,2			1,5	1,5	2,5
e 7         DHP/HALS ex 2b         0,1         1         2           e 8         DHP/HALS ex 2b         0,3         0,5         1           A2         SBM         0,1         0         0         0           e 9         DHP/HALS ex 2b         0,1         0         0         0           A3         SBM SBM         0,2         0         0         0           e 10         DHP/HALS ex 1b         0,1         0         0         0           e 10         DHP/HALS ex 1b         0,2         0,5         1           e 11         DHP/HALS ex 1b         0,2         1         1	LD LD	e W	0,2	•				2
e B         DHP/HALS ex 2b         0,3         0,5         1           A2         SBM         0,3         0         0           e 9         DHP/HALS ex 2b         0,1         0         0           A3         SBM         0,2         0         0           A3         SBM         0,2         0         0           B I0         DHP/HALS ex 1b         0,2         0,5         1           B I1         DHP/HALS ex 1b         0,2         0,5         1	l	e×	0,1		2	2	2	~
A2         SBM         0,3         0         0           e 9         DHP/HALS ex 2b SBM         0,1 0,2 0         0         0           A3         SBM DHP/HALS ex 1b OHP/HALS ex 1b OHP/HALS ex 1b         0,2 0,1 0,5 1         0         0	ىه	ě	0,3	•				2
e 9         DHP/HALS ex 2b SBM         0,1 0,2 0         0 0 <td>l</td> <td>SBM</td> <td>0,3</td> <td>0</td> <td>0</td> <td></td> <td>1,5</td> <td>2</td>	l	SBM	0,3	0	0		1,5	2
A3 SBM OHP/art antérieur 0,2 0 0 0 0 0,1 0 0,1 0 0,2 0 0,5 1 0	1		0,1	0	0		0,5	1,5
e 10 DHP/HALS ex 1b 0,2 0,5 1.1 DHP/HALS ex 5 0.2 1.1 DHP/HALS ex 5 0.2 1.1 0.2 1.1	1		0,2		0			2
11 NHD/HAIS av 5		ex	0,2					2
בי דד היי היי היי היי היי היי היי היי היי	Exemple 11	DHP/HALS ex 5	0,2	•	1,5	. 2	2	9

TABLEAU I

### EXEMPLE 12 et essai comparatif B1 - Stabilisation UV du PVC

On prépare la composition de base B suivante :

- PVC	LACQVYL SO 71 ST	: 1.000 g
-------	------------------	-----------

- lubrifiant interne (mélange d'hexadécanol et

d'octadécanol) : 14 g

- lubrifiant cire E (à base d'ester de colophane) : 2 g

- lubrifiant cire OP (à base de montanate de

10 propylèneglycol partiellement saponifié) : 3 g

- stabilisant thioétain \* : 15 g

(\*mélange de 75 % en poids de dioctylstanniobis(sulfuroacétate d'isooctyle),

et de 25 % en poids de trioctylstanniosulfuroacétate d'isooctyle)

Après homogénéisation en mélangeur à froid, on prélève 2 fractions de cette composition B. A chaque fraction, on ajoute soit 0,10 g (pour 100 g de PVC) de composé de formule (Ia) ou (Ib) préparé dans l'exemple lb (DHP/HALS ex 1b), soit 0,10 g (pour 100 g de PVC) d'un anti-UV généralement utilisé dans le PVC (anti UVP).

A l'aide de ces différentes compositions ainsi qu'avec la composition B seule, on prépare des feuilles d'environ 1 mm d'épaisseur par malaxage sur un mélangeur à 2 cylindres pendant 3 min à 180°C.

A partir de ces feuilles, on prépare des films de 200  $\mu m$  à l'aide d'une presse à plateaux à 185°C.

Ces films sont placés dans une enceinte de vieillissement accéléré artificiel, à 30°C, équipée d'un tube fluorescent de type B 40 W émettant entre 275 nm et 380 nm, avec un maximum d'intensité à 310 nm.

On suit dans le spectre visible l'évolution de la densité optique des séquences polyéniques (contenant 10 doubles liaisons conjuguées) à une longueur d'onde  $\lambda = 447$  nm.

† (marque de commerce)

30



Après 750 heures de vieillissement on obtient les valeurs indiquées dans le tableau (II) ci-après.

05

Essais	Stabilisants anti UV en g/100 g PVC	Densité optique à 0 = 447 nm après 750 heures de vieillissement
Témoin	néant	0,18
Exemple 12	DHP/HALS ex 1b	0,04
Essai Bl	Anti UVP *	0,07

#### TABLEAU II

15

10

\* Anti UVP = hydroxy-2 octyloxy-4 benzophénone (stabilisant anti UV de type benzophénone très largement utilisé dans le PVC)

On remarque l'action anti UV très nette du composé de formule (Ia) et (Ib) préparé dans l'exemple lb ; cette efficacité est supérieure à celle d'un anti UV de type benzophénone très largement utilisé. En outre cette efficacité existe dans une composition stabilisée thermiquement par un composé thioétain, dont l'action photosensibilisatrice est connue et importante.

25

### EXEMPLE 13 - Photostabilisation du polypropylène (PP) APPRYL 3030 P commercialisé par BP Chimie

Dans un mélangeur lent, on prépare environ 300 g de chacun des mélanges dont la composition pondérale est indiquée dans le tableau (III) suivant :

<b>TABLEAU</b>	I	I	I
			<del></del> -

_	
$\boldsymbol{n}$	
•	

					<b>-</b>					
Composition	C	D	E	F	G	Н	J	K	L.	M
PP	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Stéarate de Ca	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
antioxydant phénolique*	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
anti UV commercial** CHIMASSORB944	0	0	0,15	0	0	0	0	0,30	0	0
HALS commerciale*** TINUVIN 770 †	0	0,15	0	0	0	0	0,30	0	0	0
HALS/DHP Ex 1b	0	0	0	0,15	0	0	0	0	0,30	0
HALS/DHP Ex 2b	0	0	0	0	0,15	0	0	0	0	0,30
HALS/DHP Ex 5	0	0	0	0	0	0,15	0	0	0	0

30

† (marque de commerce)

\* tétra(hydroxy-4 ditertiobutyl-3,5 phényl)-3 propionate de pentaérythrityle

05

#### \*\* CHIMASSORB 944

15

\*\*\* TINUVIN 770 : dodécanoate de bis(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle-4)

Ces compositions sont extrudées dans les conditions

20

25

suivantes:

- extrudeuse de marque THORET $^{\dagger}$ : diamètre de la vis = 20 mm longueur de la vis = 400 mm

- profil de température :

zone 1 = 200°C

zone 2 = 220°C

zone 3 = 220°C

zone 4 = 230°C

. tête de filière = 215°C

Le jonc obtenu est granulé, puis les granulés sont pressés en films de 200 pm à l'aide d'une presse CARVER dans les conditions suivantes :

- température = 210°C

- durée = 5 min

- pression = 20 MPa.

35

† Marques de commerce

Ces films sont exposés dans une enceinte de vieillissement accéléré de type SAIREM-SEPAP 12-24. Dans cette enceinte les échantillons sont disposés sur une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire. La tourelle est elle-même située au centre d'une enceinte parallélépipédique dont les 4 angles sont occupés par une lampe à vapeur de mercure "moyenne pression" de type MAZDA MA 400 W.

L'enveloppe de la lampe ne laisse passer que les radiations de longueur d'onde supérieure à 300 nm (un tel dispositif est décrit dans le brevet français 2 430 609).

La température de l'enceinte est maintenue à 60°C par un système de régulation.

Le vieillissement des films est suivi par spectrométrie infra-rouge : la densité optique de la bande carbonyle à 1720-1740 cm<sup>-1</sup> traduit le degré de photooxydation du matériau polymérique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV ci-après.

10

. I - apr es.	TABLEAU IV	
Composition	Stabilisant anti-UV	Durée pour obtenir une densité optique de 0,3
С	néant	35 h
D	TINUVIN 770	320 h
E	CHIMMASORB 944	232 h
F	HALS/DHP Ex. 1b	250 h
G	HALS/DHP Ex. 2b	270 h
Н	HALS/DHP Ex. 5	234 h
J	TINUVIN 770	600 h
K	CHIMMASORB 944	400 h
	HALS/DHP Ex. 1b	450 h
M	HALS/DHP Ex. 2b	400 h

ttappellation commerciale

t (marque de commerce)

#### EXEMPLE 14 - Photostabilisation du polypropylène

On prépare séparément 5 mélanges de poudres suivantes :

- polypropylène NESTE

: 100 g

- antioxydant phénolique IRGANOX 1076<sup>†</sup>\* :

0,05

- stéarate de calcium

0,10 g

- anti-UV à tester

0 ou 0,15

(voir tableau V)

10 \* IRGANOX 1076 = (hydroxy-4 ditertiobutyl-3,5 phényl)-3 propionate d'octadécyle.

On homogénéise à sec un mélangeur lent pendant 5 minutes ces différents mélanges.

On prépare ensuite des feuilles par passage pendant 5 min à 170°C dans un mélangeur à 2 cylindres.

A partir de ces feuilles, on prépare des films de 200 ¢m d'épaisseur par passage sous presse SCHABENTANN dans les conditions suivantes :

- contact : 2 min à 220°C

- pressage: 1 min sous 37 MPa (370 bars)

Les films obtenus sont ensuite placés dans une enceinte artificielle de vieillissement équipé de tubes fluorescents du type B 400 W : le spectre est compris entre 275 et 380 nm avec un maximum à 310 nm. La température de l'enceinte est maintenue à 55°C en atmosphère saturée d'humidité.

On suit comme dans l'exemple précédent l'évolution de la densité optique de la bande carbonyle à 1720 - 1740 cm<sup>-1</sup> qui traduit le degré de vieillissement du polymère.

On a obtenu les résultats suivants (durée de vieillissement nécessaire pour obtenir une densité optique de 0,3).

tt appellation commerciale

t (marque de commerce)

20

0	5
•	•

Stabilisant a	nti-UV	Durée pour obtenir une densité optique de 0,3
Nature	Quantité g	densite optique de 0,5
Néant	0	40 h
CHIMASSORB 944	0,15	270 h
HALS/DHP ex. 1b	0,15	400 h
HALS/DHP ex. 3b	0,15	310 h
HALS/DHP ex. 4b	0,15	300 h

10

#### TABLEAU V

# EXEMPLE 15 - <u>Stabilisation thermomécanique du polypropylène (PP)</u> VB 65 11 B<sup>††</sup> tommercialisé par la société Neste .

Dans un mélangeur rapide, on prépare chacun des mélanges dont la composition pondérale est indiquée dans le tableau (VI) suivant :

20

25

30

35

++ Appellation commerciale

	Composition	N	P	Q	R	S	Ţ	U
	PP	100	100	100	100	100	100	100
5	Stéarate de Ca	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	antioxydant IRGANOX 1076*	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
0	HALS commercial** TINUVIN 622	0	0	0,2	0	0	0,2	0
	HALS commerciale*** TINUVIN 770	0	0,2	0	0	0,2	0	0
	DHP **** art antérieur	0	0	0	0,2	0,1	0,1	0
5	HALS/DHP Ex 1b	0	0	0	0	0	0	0,1

#### TABLEAU VI

\* IRGANOX 1076 = (hydroxy-4 ditertiobutyl-3,5 phényl)-3 propionate d'octadécyle.

\*\* TINUVIN 622 =

\*\*\* TINUVIN 770 = voir exemple 13.

\*\*\*\* DHP art antérieur = voir exemples 6 à 11.

35

La stabilisation du polymère fondu est examinée à l'aide d'un plastographe Brabender! La température de la cuve de malaxage est maintenue à 220°C.

Le couple exercé sur le mélange est suivi au cours du temps.

On évalue la stabilité thermomécanique par le rapport du couple exercé sur chacun des mélanges N à U et du couple exercé sur le mélange N, après 15 min d'application de la contrainte thermomécanique.

Plus ce rapport est élevé, meilleure est la stabilité thermomécanique.

Le tableau suivant VII donne les valeurs de stabilité pour les différentes compositions.

Composition	Stabilisant	Stabilité thermomécanique
N	néant	1
P	TINUVIN 770	0,76
Q	TINUVIN 622	0,95
R	DHP art antérieur	1,23
S	TINUVIN 770 + DHP	0,95
T	TINUVIN 622 + DHP	1,1
U	HALS/DHP Ex. 1b	2,18

25

05

10

15

20

#### TABLEAU VII

EXEMPLE 16 - Stabilisation thermomécanique du polypropylène (PP)

VB 65 11 B commercialisé par la société Neste.

La tenue thermomécanique des compositions indiqué dans le tableau VIII ci-après est mesurée dans les conditions de l'exemple 15.

t marque de commerce

TABLEAU VIII

gar Lotting

					<del></del>
U.	100	0,1	0	0,2	0, 1
	100	0,1	0	0,1	0, 1
	100	0,1	0	0,1	0,05
<b>.</b>	100	0, 1	0,1	0,2	0
۰,	100	0, 1	0,1	0,1	0
þ	100	0,1	0,05	0,1	0
ð	100	0,1	0	0	0, 1
ţ	100	0,1	0	0,2	0
ð	100	0,1	0,1	0	0
P	100	0, 1	0	0	0,05
ပ	100	0,1	0	0,1	0
q	100	0, 1	0,05	0	0
7	100	0, 1	0	0	0
Composition	þþ	Stéarate de Ca	antioxydant IRGANOX 1010*	phosphite GARBEFIX OS 240***	HALS/DHP Ex 1b

= tétra(hydroxy-4 ditertiobutyl-3,5

<sup>\*\*</sup> GARBEFIX OS 240 = phosphite de tris(ditertiobuty]-2,4 phényle)

<sup>† (</sup>marque de commerce)

Le tableau IX suivant donne les valeurs de stabilité thermomécanique mesurées pour les différentes compositions.

05	Composition	Stabilisants	Stabilité thermomécanique
	a	néant	1
	b	IRGANOX 1010	1,1
10	C	GARBEFIX OS 240	1,7
	d	HALS/DHP Ex. 1b	1,3
	е	IRGANOX 1010	1,6
	f	GARBEFIX OS 240	1,9
15	g	HALS/DHP Ex. 1b	2,2
	h	IRGANOX 1010 + GARBEFIX OS 240	1,6
	j	IRGANOX 1010 + GARBEFIX OS 240	2,4
20	k	IRGANOX 1010 + GARBEFIX OS 240	2,5
	7	HALS/DHP Ex.1b + GARBEFIX OS 240	2,3
	m	HALS/DHP Ex.1b + GARBEFIX OS 240	2,3
	n	HALS/DHP Ex.1b + GARBEFIX OS 240	2,4

#### TABLEAU IX

25

### EXEMPLE 17 - Stabilisation thermique du polypropylène (PP) VB 6511 B commercialisé par la société Neste.

On prépare séparément 4 mélanges de compositions suivantes :

- polypropylène

: 100 g

- antioxydant IRGANOX 1076 : 0,05 g

- stéarate de calcium : 0,1 g

- stabilisant (voir tableau X): 0 ou 0,15 g

On homogénéise dans un mélangeur rapide pendant 5 min chacun de ces mélanges.

On prépare ensuite des feuilles par malaxage pendant 5 min dans un mélangeur à cylindres à la température de 170°C.

Les feuilles obtenues sont ensuite pressées sous une presse SCHWABENTHAM<sup>††</sup>dæns les conditions suivantes :

- contact : 40 s à 220°C

- pressage: 2 min sous 2,1 MPa

Les plaques ainsi obtenues ont une épaisseur de 1 mm.

Ces plaques sont ensuite placées dans une étuve ventilée à la température de 150°C.

La dégradation thermique du polymère est déterminée par l'apparition de microfissures provoquant une fragilisation du polymère.

15

05

10

Stabilisant	Temps de dégradation		
néant	280 h		
TINUVIN 770	475 h		
HALS/DHP Ex. 1b	475 h		
HALS/DHP Ex. 3b	> 700 h		

20

TABLEAU X

25

30

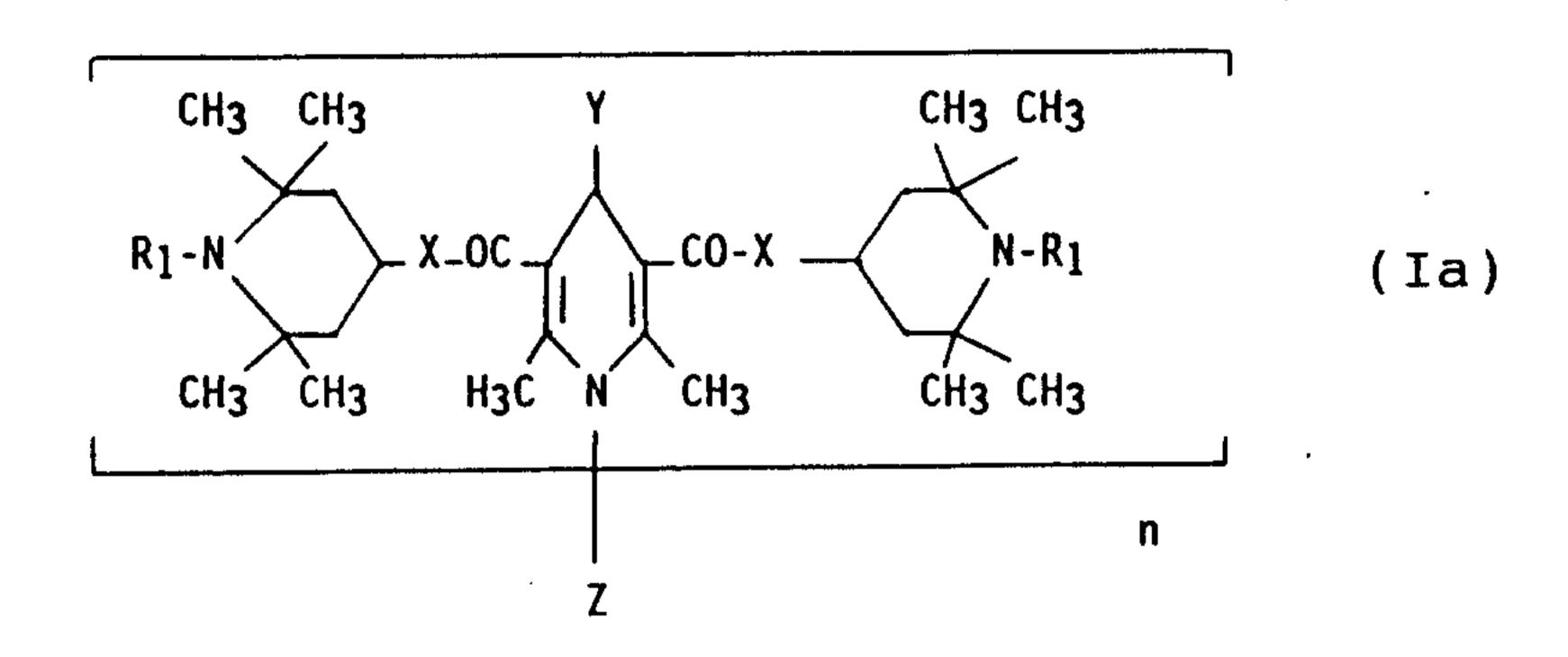
†† Appellation commerciale

#### 33

#### REVENDICATIONS

1. Composé à fonction dihydro-1,4 pyridine de formule générale (Ia) ou (Ib):

10



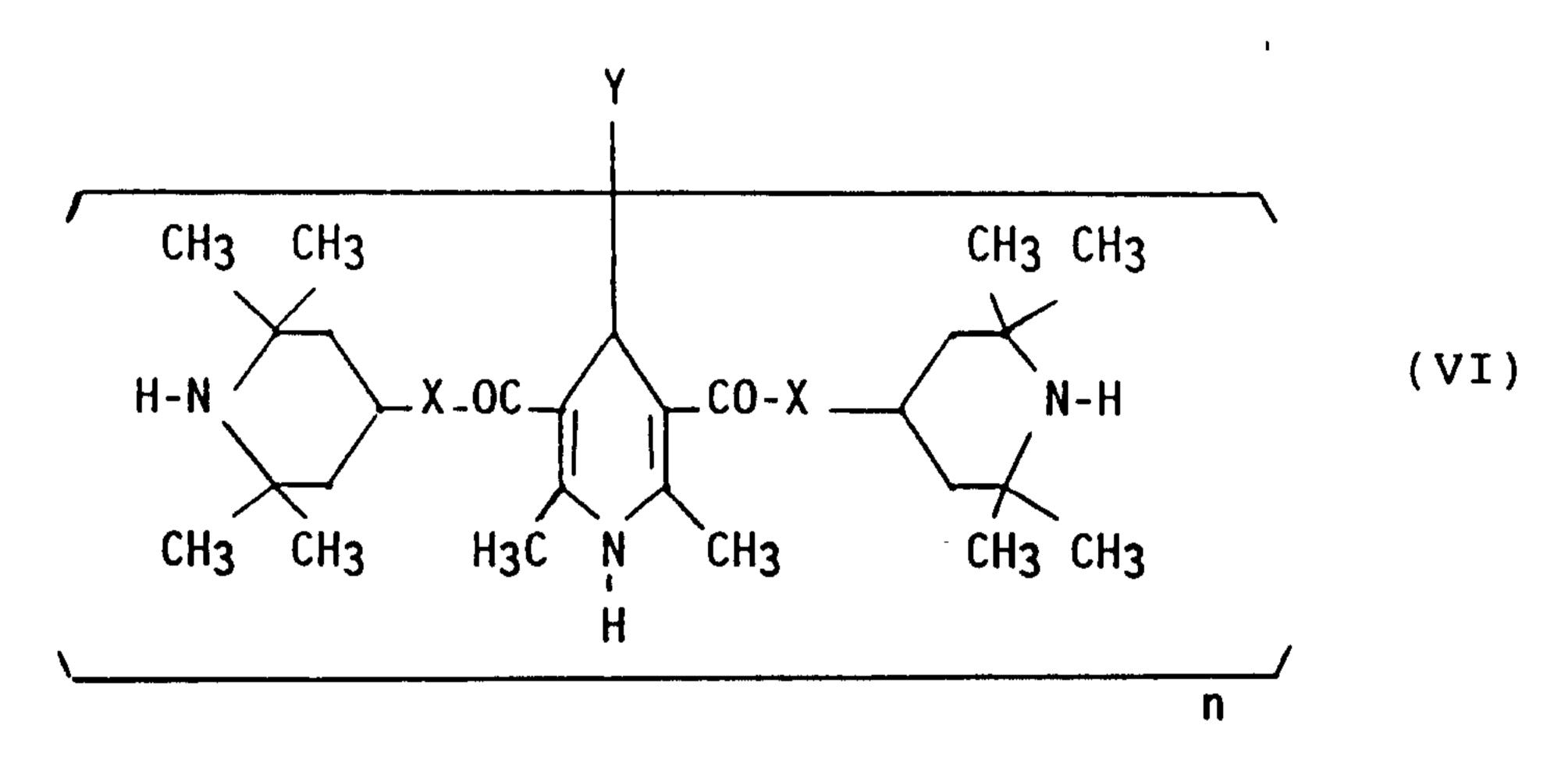
20

#### dans lesquelles:

- n est 1 ou 2;
- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical acétyle;
- X représente un atome d'oxygène ou un radical  $N-R_2$  dans lequel  $R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone;



- Y représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone cu un radical phényle;
- Z représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone;
- lorsque n = 2 l'un des 2 symboles Y et Z représente un radical alkylène ayant 1 à 12 atomes de carbone.
- 2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (VI):



20 - n est 1 ou 2;

- X représente un atome d'oxygène ou un radical  $N-R_2$  dans lequel  $R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone;
- Y représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical phényle;
- lorsque n = 2, Y représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12 atomes de carbone.

30

3. La diméthyl-2,6 bis[(pentaméthyl-1,2,2,6,6 pi-péridinyl-4)-oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine.

- 4. La diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pi-péridinyl-4)-oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine.
- 5. La diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pi-péridinyl-4)-amino carbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine.
- 6. La diméthyl-2,6 bis[(tétraméthyl-2,2,6,6 pi-péridinyl-4)-N-butylaminocarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridine.
- 7. La bis[diméthyl-2,6 bis[(pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinyl-4)-oxycarbonyl]-3,5 dihydro-1,4 pyridinyl-4]-1,6 hexane.
  - 8. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ia) ou (Ib) tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un ester acétoacétique ou un acétoacétamide de formule (II)

avec un aldéhyde de formule (III):

$$Y-(-CHO)_n$$

et une amine de formule (IV):

$$Z-(-NH_2)_n$$



les différents symboles n, X et  $R_1$ , Y et Z dans les formules (II), (III) et (IV) ayant les significations indiquées dans la revendication 1 pour les formules (Ia) et (Ib).

9. Composition de polymère organique, caractérisée en ce que le polymère organique est stabilisé contre les effets néfastes de la lumière et des rayons ultra-violets par une quantité efficace d'au moins un composé tel que défini à la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, et que le polymère organique est choisi parmi les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, les polymères halogénés, leurs copolymères et leurs mélanges.

10

20

- 10. Composition de polymère organique selon la revendication 9, caractérisée en ce que ladite composition contient de 0,004 à 20 milliéquivalents de fonction tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle pour 100 g de polymère.
- 11. Composition de polymère organique selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,020 à 4 milliéquivalents de fonction tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridinyle pour 100 g de polymère.
- 12. Usage d'un composé tel que défini à la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, comme stabilisant thermique et stabilisant UV dans les polymères chlorés choisi dans le groupe constitué par le polychlorure de vinyle (PVC), le polychlorure de vinylidène, les homopolymères du chlorure de vinyle, les copolymères comportant majoritairement des

motifs chlorure de vinyle obtenus à partir de chlorure de vinyle et d'autres monomères et les mélanges de polymères ou copolymères dont une partie majoritaire est obtenue à partir de chlorure de vinyle.

choisis dans le groupe constitué par le polychlorure de vinyle (PVC), le polychlorure de vinyle, les copolymères du chlorure de vinyle, les copolymères comportant majoritairement des motifs chlorés de vinyle obtenus à partir de chlorure de vinyle et d'autres monomères et les mélanges de polymères ou copolymères dont une partie majoritaire est obtenue à partir de chlorure de vinyle, et stabilisé thermiquement et vis-à-vis des rayonnements UV; caractérisée en ce qu'elle contient à titre de stabilisants:

10

20

- a) une quantité efficace d'au moins un composé organique du zinc,
- b) une quantité efficace d'au moins un composé organique du calcium, du baryum, de magnésium ou du strontium et/ou d'une hydrotalcite;
- c) une quantité efficace d'au moins un composé à fonction dihydro-1,4 pyridine de formule (Ia) ou (Ib) tel que défini à la revendication 1.
- 14. Composition à base de polymère chloré choisis dans le groupe constitué par le polychlorure de vinyle (PVC), le polychlorure de vinylidène, les homopolymères du chlorure de vinyle, les copolymères comportant majoritairement des motifs chlorés de vinyle obtenus à partir de chlorure de vinyle et d'autres monomères et les mélanges de polymères ou copolymères dont une partie majoritaire est obtenue à partir de chlorure de vinyle, et stabilisé thermiquement et vis-à-

vis des rayonnements UV; caractérisée en ce qu'elle contient à titre de stabilisants:

- a) une quantité efficace d'au moins un composé organique du zinc,
- b) une quantité efficace d'au moins un composé organique du calcium, du baryum, du magnésium ou du strontium et/ou d'une hydrotalcite;
- c) une quantité efficace d'un composé tel que défini à la revendication 2, 3, 4, 5, 6 ou 7.

10

-

- 15. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,005% à 5% en poids de composé de formule (Ia) ou (Ib) par rapport au polymère chloré.
- 16. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,01% à 2% en poids de composé de formule (Ia) ou (Ib) par rapport au polymère chloré.

20

- 17. Composition à base de polymère chloré choisi dans le groupe constitué par le polychlorure de vinyle (PVC), le polychlorure de vinylidène, les homopolymères du chlorure de vinyle, les copolymères comportant majoritairement des motifs chlorure de vinyle obtenus à partir de chlorure de vinyle et d'autres monomères et les mélanges de polymères ou copolymères dont une partie majoritaire est obtenue à partir de chlorure de vinyle, et stabilisé thermiquement et vis-àvis des rayonnement UV, caractérisée en ce qu'elle contient à titre de stabilisants:
  - a) une quantité d'au moins un composé organique du zinc,



- b) une quantité efficace d'au moins un composé organique du calcium, du baryum, du magnésium ou du strontium et/ou d'une hydrotalcite,
- c) 0,005% à 5% en poids d'au moins un composé tel que défini à la revendication 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, par rapport au polymère chloré.
- dans le groupe constitué par le polychlorure de vinyle (PVC),

  10 le polychlorure de vinylidène, les homopolymères du chlorure
  de vinyle, les copolymères comportant majoritairement des
  motifs chlorure de vinyle obtenus à partir de chlorure de
  vinyle et d'autres monomères et les mélanges de polymères ou
  copolymères dont une partie majoritaire est obtenue à partir
  de chlorure de vinyle, et stabilisé thermiquement et vis-àvis des rayonnement UV, caractérisée en ce qu'elle contient à
  titre de stabilisants:
  - a) une quantité d'au moins un composé organique du zinc,
- b) une quantité efficace d'au moins un composé organique du calcium, du baryum, du magnésium ou du strontium et/ou d'une hydrotalcite,
  - c) 0,01% à 2% en poids d'au moins un composé tel que défini à la revendication 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, par rapport au polymère chloré.
  - 19. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend:
  - de 0,005% à 1% en poids d'au moins un composé organique du zinc par rapport au polymère chloré;

30

de 0,005% à 5% en poids d'au moins un composé organique du calcium, du baryum, du magnésium et du

strontium ou un hydrotalcite par rapport au polymère chloré.

- 20. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend:
  - de 0,01% à 0,6% en poids d'au moins un composé organique du zinc par rapport au polymère chloré;
  - de 0,02% à 2% en poids d'au moins un composé organique du calcium, du baryum, du magnésium et du strontium ou une hydrotalcite par rapport au polymère chloré.
- 21. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,005% à 5% en poids d'au moins une  $\beta$ -dicétone par rapport au polymère chloré.
- 22. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,01% à 2% en poids d'au moins une  $\beta$ -dicétone par rapport au polymère chloré.
  - 23. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,005% à 1% en poids de polyol par rapport au polymère chloré.
  - 24. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,01% à 0,6% en poids de polyol par rapport au polymère chloré.

25. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,05% à

30

5% en poids d'au moins un phosphite organique par rapport au polymère chloré.

- 26. Composition selon la revendication 13, 15 ou 16, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,01% à 2% en poids d'au moins un phosphite organique par rapport au polymère chloré.
- 27. Composition selon la revendication 26, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de 0,01% à 2% en poids d'au moins un phosphite organique par rapport au polymère chloré.
  - 28. Usage d'un composé de formule générale (VI):

20

30

dans laquelle:

- n est 1 ou 2;
- X représente un atome d'oxygène ou un radical  $N-R_2$  dans lequel  $R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone;
- Y représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical phényle;

lorsque n = 2, Y représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12 atomes de carbone;

comme antioxydant dans les polymères organiques choisis parmi les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, les polymères halogénés, les copolymères et les mélanges de ces polymères.

- 29. Usage selon la revendication 28, d'un composé de formule (VI), caractérisé en ce qu'il représente de 0,01% à 5% en poids par rapport au poids du polymère à stabiliser.
- 30. Usage selon la revendication 28, d'un composé de formule (VI), caractérisé en ce qu'il représente de 0,05% à 2% en poids par rapport au poids du polymère à stabiliser.
- 31. Usage selon la revendication 28, d'un composé de formule (VI), caractérisé en ce qu'il est en outre associé à des phosphites organiques.
  - 32. Usage selon la revendication 28, d'un composé de formule (VI), caractérisé en ce qu'il est en outre associé au phosphite de tri(ditertiobutyl-2,4 phényle).
- 33. Usage selon la revendication 28, d'un composé de formule (VI), caractérisé en ce qu'il représente de 0,01% à 5% en poids par rapport au poids du polymère à stabiliser et en ce qu'il est en outre associé à des phosphites organiques.

34. Usage selon la revendication 28, d'un composé de formule (VI), caractérisé en ce qu'il représente de 0,05% à 2% en poids par rapport au poids du polymère à stabiliser, et en ce qu'il est en outre associé au phosphite de tris(ditertiobutyl-2,4 phényle).

•

.

