ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1013051A3

NUMERO DE DEPOT : 09900415

Classif. Internat. : C08F C08K C08L

Date de délivrance le : 07 Août 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 15 Juin 1999 à 15H00 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

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

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

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE POLYMERISATION DE POLYALKYLPIPERIDINES INSATUREES, POLYMERES AINSI OBTENUS ET COMPOSES INSATURES DE CETTE CLASSE, COMPOSITION LES CONTENANT ET LEUR UTILISATION COMME STABILISANTS.

PRIORITE(S) 19.06.98 CH CHA 132398

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 07 Août 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

"Procédé de polymérisation de polyalkylpipéridines insaturées, polymères ainsi obtenus et composés insaturés de cette classe, composition les contenant et leur utilisation comme stabilisants"

L'invention concerne un procédé pour préparer des polymères comprenant des motifs d'amines à empêchement stérique en présence de catalyseurs du type métallocène, ainsi que ces polymères, de nouvelles amines éthyléniquement insaturées à empêchement stérique du type polyalkylpipéridine, une matière organique stabilisée par addition des monomères ou polymères de l'invention, et l'utilisation correspondante des nouveaux composés.

La stabilité de polymères organiques contre l'action nuisible de la lumière, l'oxygène ou la chaleur est souvent améliorée par addition d'amines à empêchement stérique servant de stabilisants (SLAES). Il a également été proposé des amines à empêchement stérique polymères individuelles ou des copolymères comprenant certains motifs d'amines à empêchement stérique (US-5 541 274, US-4 210 612, US-4 413 096, US-4 294 949, US-4 499 220, US-5 047 489), auquel cas la polymérisation des SLAES monomères est initiée par addition de composés azoïques ou de peroxydes servant d'initiateurs de réaction radicalaire, ou bien les motifs de SLAES sont attachés ultérieurement au polymère par une réaction. La copolymérisation d'un SLAES avec le propylène en présence de certains catalyseurs du type Ziegler-Natta est décrite par C.-E. Wilen et coll., *J. Polym. Sc. (A), Polym. Chem.* **30**, 1163 (1992) ; et G. Bertolini et coll., *J. Polym. Sc. (A), Polym. Chem.* **32**, 961 (1994).

L'utilisation de certains catalyseurs du type métallocène en rapport avec certaines polymérisations est décrite dans les documents EP-B-94 915, EP-A-611 772, EP-A-611 773 et par W. Kaminsky et coll., *J. Organomet. Chem.* **497**, 181 (1995). Le document US-A-5 703 149 décrit l'addition d'un stabilisant choisi dans la classe des amines à empêchement stérique, pour la polymérisation d'éthylène

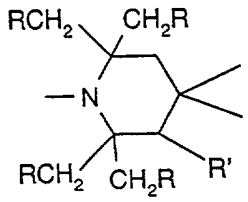
sur un catalyseur du type métallocène, peu de temps après le commencement de la réaction de polymérisation.

On a maintenant découvert que l'utilisation de catalyseur du type métallocènes est, de manière surprenante, également possible pour obtenir des polymères qui contiennent l'amine à empêchement stérique sous forme liée et qui sont remarquables par leurs propriétés particulièrement avantageuses, notamment lorsqu'ils sont utilisés comme stabilisants de matière organique contre les effets nuisibles de la lumière, de l'oxygène et/ou de la chaleur, ou sous forme de copolymères contenant SLAES stabilisés intrinsèquement.

L'invention fournit donc en premier lieu un procédé pour préparer des polymères ou copolymères par polymérisation par addition d'une amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée, ou d'une amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée et d'un ou plusieurs autres monomères éthyléniquement insaturés, dans lequel la polymérisation est conduite en présence d'un catalyseur du type métallocène.

La polymérisation en présence d'un catalyseur du type métallocène est également appelée une polymérisation par insertion ; elle implique souvent une polymérisation cationique.

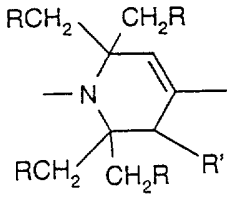
L'amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée comprend une double liaison carbone-carbone (C=C) et appartient de préférence à la classe des pipéridines 2,2,6,6-tétrasubstituées, comprenant par exemple au moins un groupe de formule I



(I)

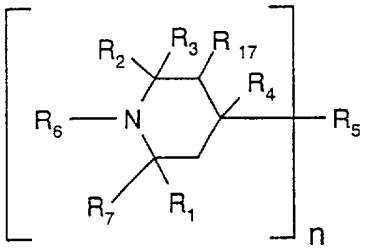
dans laquelle R et R' sont chacun H, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12}, ou bien des radicaux R adjacents forment ensemble, avec les atomes

de carbone qui les joignent, un cycle cyclopentyle ou cyclohexyle, et l'un de R et R' peut en variante être un groupe alcényle en C_2-C_{12} ou un groupe alkyle en C_1-C_8 à substituant alcényle en C_2-C_{12}, cycloalcényle en C_5-C_8 ou bicycloalcényle en C_6-C_9, ou bien R' peut former, avec l'une des liaisons à la position 4, une double liaison éthylénique faisant partie de la structure cyclique, les radicaux R étant de préférence l'hydrogène ou des groupes méthyle ou alcényle en C_2-C_{12}, notamment l'hydrogène ou des groupes alcényle en C_2-C_{12}, et R' étant de préférence l'hydrogène. Si R' forme, avec l'une des liaisons à la position 4, une double liaison éthylénique faisant partie de la structure cyclique, l'amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée comprend un groupe I'



(I').

Le composé considéré répond souvent à la formule Ia



(Ia)

dans laquelle

n est 1 ou 2, notamment 1 ;

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyle en C_1-C_4, ou bien R_2 et R_3 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 et R_{17} sont l'hydrogène, ou bien R_4 et R_{17} forment ensemble une liaison chimique ;

si n = 1,

R_5 est l'hydrogène, OH, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, alcényle en C_3-C_{12}, cycloalkyle

en C_5-C_{12}, cyclohexényle, acroyloxy ou acroylamido, un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_3-C_{12} interrompu par un ou plusieurs groupes phénylène ou cyclohexylène, ou un groupe de formule $-X-(CO)_i-R_8$ ou de formule $-O-Si(R_{18})(R_{19})(R_{20})$, ou bien, si R_{17} est l'hydrogène, R_4 et R_5 sont ensemble =O, l'indice i étant 0 ou 1, et

si n = 2,

R_5 est un groupe de formule $-X-CO-R_{10}-CO-X$;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_8, phénylalkyle en C_7-C_{11} ou phénylalkyle en C_7-C_{11} substitué sur le noyau phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} et/ou OH ;

R_7 est un groupe alcényle en C_3-C_{12} ou alkyle en C_1-C_4, ou bien R_7 et R_1 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, phénylalcényle en C_8-C_{15} ou phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4, alcényle en C_2-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou est un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4, alcényle en C_2-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R_{10} est une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{12} ou alcénylène en C_2-C_{12} ou un groupe alcénylène en C_2-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes phényle ou naphtyle ;

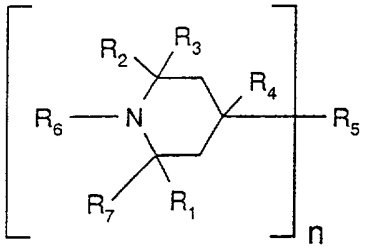
R_{18} et R_{19} sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_8, notamment méthyle ;

R_{20} est un radical hydrocarboné contenant 1 à 18 atomes de carbone ;

X est -NH-, $-NR_9-$ ou -O- ;

à condition que le composé de formule Ia comprenne une double liaison éthylénique.

On donne la préférence à un composé de formule Ib



(Ib)

dans laquelle

n est 1 ou 2, notamment 1 ;

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyle en C_1-C_4, ou bien R_2 et R_3 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 est l'hydrogène ;

si n = 1,

R_5 est l'hydrogène, un groupe alcényle en C_3-C_{12}, un groupe alkyle en C_1-C_{18} à substituant cycloalcényle en C_5-C_8 ou bicycloalcényle en C_6-C_9, un groupe acryloxy, un groupe acroylamido ou un groupe de formule $-X-(CO)_i-R_8$, ou bien R_4 et R_5 sont ensemble =O, l'indice i étant 0 ou 1, et

si n = 2,

R_5 est un groupe de formule $-X-(CO)_j-R_{10}-(CO)_j-X$, l'indice j étant 0 ou 1, notamment 0 ;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, un groupe alcényle en C_3-C_{12}, ou un groupe alkyle en C_1-C_8 à substituant phényle, cycloalcényle en C_5-C_8 ou bicycloalcényle en C_6-C_9 ;

R_7 est un groupe alcényle en C_3-C_{12} ou alkyle en C_1-C_4, ou un groupe alkyle en C_1-$_8$ à substituant cycloalcényle en C_5-C_8 ou bicycloalcényle en C_6-C_9, ou bien R_7 et R_1 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12}, phénylalkyle en C_7-C_{15} ou phénylalcényle en C_8-C_{15}, ou un groupe phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe cyclohexényle ou un groupe alkyle en C_1-C_8 à substituant cycloalcényle en C_5-C_8 ou bicycloalcényle en C_6-C_9 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R_{10} est une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{12}, un groupe alcénylène en C_2-C_{12}, un groupe alcénylène en C_2-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes phényle ou naphtyle, ou un groupe 1,3,5-triazinediyle substitué par -X-R_8 ;

X est -NH-, -NR_9- ou -O- ;

à condition que le composé de formule Ib comprenne une double liaison éthylénique.

On donne une préférence particulière aux composés de formule Ia ou Ib dans lesquels

n est 1 ou 2, notamment 1 ;

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyle en C_1-C_4, ou bien R_2 et R_3 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 est l'hydrogène ;

si n = 1,

R_5 est l'hydrogène, un groupe alcényle en C_3-C_{12} ou un groupe de formule -X-$(CO)_i$-R_8, ou bien R_4 et R_5 sont ensemble =O, l'indice i étant 0 ou 1, et

si n = 2,

R_5 est un groupe de formule -X-CO-R_{10}-CO-X ;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou un groupe alcényle en C_3-C_{12} ;

R_7 est un groupe alcényle en C_3-C_{12} ou alkyle en C_1-C_4, ou bien R_7 et R_1 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12}, phénylalkyle en C_7-C_{15} ou phénylalcényle en C_8-C_{15}, ou un groupe phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R_{10} est une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{12}, un groupe alcénylène en C_2-C_{12} ou un groupe alcénylène en C_2-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes phényle ou naphtyle ;

X est -NH-, -NR_9- ou -O- ;

à condition que le composé de formule Ia ou Ib comprenne un groupe éthyléniquement insaturé.

Dans des composés préférés de formule Ia, si n = 1, R_5 est un groupe alcényle en C_3-C_{12} ou un groupe de formule -X-$(CO)_i$-R_8, l'indice i étant 0 ou 1, ou bien R_4 et R_5 sont ensemble =O. De préférence, X est -NH- ou -NR_9-.

Il doit être entendu qu'un groupe éthyléniquement insaturé désigne un groupe ayant une double liaison carbone-carbone non aromatique. L'amine à empêchement stérique contient de préférence une double liaison carbonique sous forme d'un groupe éthyléniquement insaturé attaché au cycle de pipéridine, mais n'en faisant pas partie. L'amine à empêchement stérique comporte de préférence encore le groupe éthyléniquement insaturé, par exemple un groupe vinyle, dans une position terminale, notamment fixé à une distance d'au moins 2 atomes de carbone de l'atome d'azote de pipéridine. Très préférablement, l'amine à empêchement stérique ne contient qu'un seul groupe éthyléniquement insaturé.

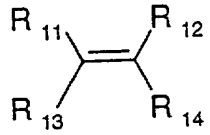
Une amine insaturée à empêchement stérique qui est préférée également ne comprend aucun autre hétéroatome que l'atome d'azote actif, par exemple l'atome d'azote faisant partie du cycle de pipéridine.

Dans des composés préférés de formule Ia ou Ib, n est 1 si R_6 ou R_7 ou, s'il est présent, R'_7 constitue le groupe éthyléniquement insaturé, et n est 1 ou 2 si R_5 comprend le groupe éthyléniquement insaturé.

Dans le contexte des définitions données, les groupes aromatiques, ou aryle, sont de préférence des groupes phényle, naphtyle ou des systèmes cycliques plus hautement condensés, qui peuvent également être substitués avec, par exemple, 1 à 3 atomes d'halogène, groupes alkyles en C_1-C_4 ou groupe alcoxy en C_1-C_4.

Un radical hydrocarboné R_{20} est, par exemple, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{18}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, cycloalkylalkyle en C_7-C_{18}, cycloalcénylalkyle en C_7-C_{18}, bicycloalkylalkyle en C_7-C_{18} ou bicycloalcénylalkyle en C_7-C_{18}.

L'autre monomère éthyléniquement insaturé pouvant être utilisé selon l'invention répond de préférence à la formule II



(II)

dans laquelle

R_{11}, R_{12} et R_{13} sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène, -Cl, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, un groupe phényle, un groupe phényle substitué 1 à 3 fois par -Cl, alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 ; et

R_{14} est défini comme R_{11}, R_{12} ou R_{13}, ou est -CH, un groupe (alkyle en C_1-C_{12})oxycarbonyle, alcanoyloxy en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_{12}.

Lorsqu'ils sont présents, le comonomères de formule II représentent souvent, dans le produit obtenu selon l'invention, une fraction molaire de 0 à 99 mol %, par exemple 0 à 50 mol %, des motifs récurrents ; les comonomères de formule II sont convenablement incorporés en une quantité de 0 à 99,9 % en poids du (co)polymère. Les homopolymères, qui sont obtenus sans addition de comonomères de formule II, ont une importance particulière pour l'utilisation comme stabilisant.

Les copolymères présentent une importance technique particulière ; on donne la préférence à ceux dans lesquels la fraction des comonomères de formule II est de 10 à 99,9 % en poids, de préférence encore 50 à 99,9 % ou 60 à 99,8 % en poids, notamment 80 à 99,5 % en poids, et en particulier 90 à 99 % en poids. Dans les (co)polymères les plus appréciés, la quantité d'azote actif (de l'amine à empêchement

stérique) est habituellement de 0,01 à 1 %, notamment 0,02 à 0,4 %, en poids du (co)polymère.

Les unités structurales des formules I et II décrites ci-dessus et ci-dessous sont des monomères éthyléniquement insaturés. Les motifs récurrents constitutifs du polymère résultant sont dérivés des unités de monomère par remplacement de la double liaison éthylénique par deux liaisons ouvertes qui intègrent le motif récurrent constitutif dans une chaîne de polymère. Les copolymères peuvent être, par exemple, des copolymères statistiques, alternés ou séquencés.

Les catalyseurs du type métallocène à utiliser selon l'invention sont, par exemple, des composés de formule A

$$\{[(R_{21})(R_{22})M]_m^{an+}an/q[LQ_{m+q}]^{q-}\} \qquad (A)$$

dans laquelle a est 1 ou 2, et n et q sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 4, M est le cation d'un métal monovalent à tétravalent du Groupe IVb à VIIb, VIII ou Ib du Tableau Périodique des Éléments, m est un nombre entier correspondant à la valence de L + q, Q est un atome d'halogène, L est un métal ou non-métal divalent à heptavalent, R_{21} est un π-arène et R_{22} est un π-arène ou l'anion d'un π-arène. Des π-arènes R_{21} et R_{22} particulièrement appropriés sont des groupes aromatiques ayant 6 à 24 atomes de carbone ou des groupes hétéroaromatiques ayant 3 à 30 atomes de carbone, ces groupes pouvant être non substitués ou être substitués par un ou plusieurs radicaux monovalents identiques ou différents tels que des atomes d'halogène, de préférence des atomes de chlore ou de brome, ou des groupes alkyle en C_1-C_8, alcoxy en C_1-C_8, cyano, alkylthio en C_1-C_8, ester alkylique d'acide monocarboxylique en C_2-C_6, phényle, alcanoyle en C_2-C_5 ou benzoyle. Ces groupes π-arène peuvent être des systèmes monocycliques, polycycliques condensés ou polycycliques non condensés, les cycles de ces derniers systèmes pouvant être reliés directement ou par des ponts tels que -S- ou -O-. En tant qu'anion d'un π-arène, R_{22} peut être un anion d'un π-arène du type

mentionné ci-dessus, par exemple l'anion indényle et notamment l'anion cyclopentadiényle, ces anions pouvant également être non substitués ou être substitués par un ou plusieurs radicaux monovalents identiques ou différents tels que des groupes alkyle en C_1-C_8, ester alkylique d'acide monocarboxylique en C_2-C_6, cyano, alcanoyle en C_2-C_5 ou benzoyle.

Les substituants alkyle, alcoxy, alkylthio, ester alkylique d'acide monocarboxylique et alcanoyle considérés ici peuvent être linéaires ou ramifiés. Comme exemples représentatifs de substituants alkyle, alcoxy, alkylthio, ester alkylique d'acide monocarboxylique et alcanoyle, on peut mentionner respectivement les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle et *n*-octyle ; méthoxy, éthoxy, *n*-propoxy, isopropoxy, *n*-butoxy, *n*-hexyloxy et *n*-octyloxy ; méthylthio, éthylthio, *n*-propylthio, isopropylthio, *n*-butylthio, *n*-pentylthio et *n*-hexylthio ; ester méthylique, éthylique, *n*-propylique, isopropylique, *n*-butylique et *n*-pentylique d'acide carboxylique ; et acétyle, propionyle, butyryle et valéroyle. Parmi ceux-ci, on donne la préférence aux groupes alkyle, alcoxy, alkylthio et ester alkylique d'acide monocarboxylique dont les portions alkyle ont 1 à 4, notamment 1 ou 2, atomes de carbone et également aux groupes alcanoyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone. Parmi les π-arènes substitués ou anions de π-arènes substitués, on donne la préférence à ceux qui contiennent un ou deux des substituants susmentionnés, notamment des atomes de chlore ou de brome, des groupes méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, cyano, ester méthylique ou éthylique d'acide carboxylique et des groupes acétyle.

Des π-arènes identiques ou différents peuvent être présents en tant que R_{21} et R_{22}. Des π-arènes hétéroaromatiques appropriés sont des systèmes contenant S, N et/ou O. Les π-arènes hétéroaromatiques contenant des atomes de S et/ou O sont préférés.

Des exemples de π-arènes appropriés sont les suivants : benzène, toluène, xylène, éthylbenzène, méthoxybenzène, éthoxybenzène, diméthoxybenzène, *p*-chlorotoluène, chlorobenzène, bromobenzène, dichlorobenzène, acétylbenzène, triméthylbenzène, triméthoxybenzène, naphtalène, 1,2-dihydronaphtalène, 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène, méthylnaphtalènes, méthoxynaphtalènes, éthoxynaphtalènes, chloronaphtalènes, bromonaphtalènes, biphényle, indène, biphénylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, 9,10-dihydroanthracène, triphénylène, pyrène, naphtacène, coronène, thiophène, chromène, xanthène, thioxanthène, benzothiophène, naphtothiophène, thianthrène, oxyde de diphénylène, sulfure de diphényle, acridine et carbazole.

Si a est 2, chaque R_{22} est de préférence l'anion d'un π-arène et M est le même atome métallique dans chaque cas.

Des exemples d'anions de π-arènes substitués sont les anions de méthyl-, éthyl-, *n*-propyl- et *n*-butylcyclopentadiène, et les anions de diméthylcyclopentadiène, d'esters méthylique et éthylique d'acide cyclopentadiènecarboxylique et d'acétylcyclopentadiène, propionylcyclopentadiène, cyanocyclopentadiène et benzoylcyclopentadiène. Des anions préférés sont l'anion d'indène non substitué et notamment de cyclopentadiène non substitué.

De préférence, a est 1 et R_{22} est le benzène, le toluène, le xylène, le méthoxybenzène, le chlorobenzène, le *p*-chlorotoluène, le naphtalène, le méthylnaphtalène, le chloronaphtalène, le méthoxynaphtalène, le biphényle, l'indène, le pyrène ou le sulfure de diphénylène, et R_{22} est l'anion de cyclopentadiène, acétylcyclopentadiène ou indène ou est le benzène, le toluène, le xylène, le triméthylbenzène, le naphtalène ou le méthylnaphtalène.

On donne une préférence particulière aux complexes de formule (A) dans lesquels a est 1, R_{21} est le η^6-pyrène ou le η^6-naphtalène et R_{22} est l'anion de η^5-cyclopentadiène, n est de préférence 1 ou 2, notamment 1, et q est de préférence 1. M est, par exemple, Ti^{2+}, Ti^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{+}, Zr^{2+},

Zr^{3+}, Zr^{4+}, Hf^{+}, Hf^{2+}, Hf^{3+}, Hf^{4+}, Nb^{+}, Nb^{2+}, Nb^{3+}, Cr^{+}, Mo^{+}, Mo^{2+}, W^{+}, W^{2+}, Mn^{+}, Mn^{2+}, Re^{+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+} ou Cu^{2+}. M est de préférence un cation de titane, zirconium ou hafnium, notamment un cation de titane ou de zirconium, et, avec une préférence particulière, Ti^{4+} ou Zr^{4+}.

Des complexes qui conviennent également comme catalyseurs sont des semi-métallocènes, par exemple des dérivés monocyclopentadiénylés dans lesquels un seul ligand cyclopentadiényle est attaché au métal de transition central.

Des exemples de métaux et non-métaux représentés par L sont Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc, V, Cr, Mn et Cu, des lanthanides tels que Ce, Pr et Nd, ou des actinides tels que Th, Pa, U ou Np. Des non-métaux appropriés sont, en particulier, B, P et As. La liste de préférence est, ici, la même, une préférence particulière étant donnée à P.

Les anions complexes $[LQ_m]^{q-}$ sont, par exemple, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $FeCl_4^-$, $SnCl_6^-$, $SbCl_6^-$ et $BiCl_6^-$. Les anions complexes particulièrement préférés sont SbF_6^-, BF_4^-, AsF_6^- et PF_6^-.

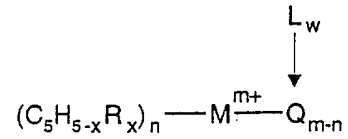
Dans le procédé de l'invention, il est également possible d'utiliser un catalyseur du type métallocène constitué de deux principaux composants (A-1 et A-2).

Le **Composant A-1**, dans ce cas, est un métallocène. Il est en principe possible d'utiliser n'importe quel métallocène, quelles que soient sa structure et sa composition. Les métallocènes peuvent être pontés ou non pontés et avoir des ligands identiques ou différents. Ce sont des composés des métaux des Groupes IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique, par exemple des composés de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène, de préférence de zirconium, hafnium et titane, et notamment de zirconium.

Ces métallocènes sont connus et sont décrits, par exemple, dans les documents suivants : EP-A-0 336 127, EP-A-0 336 128, EP-A-0 387 690, EP-A-0 387 691, EP-A-0 302 424, EP-A-0 129 368, EP-A-0 320 762, EP-A-0 284 707,

EP-A-0 316 155, EP-A-0 351 392, US-5 017 714 ; *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988), 21 ; *Polymeric Materials Encyclopedia*, dirigé par J.C. Salamone, CRC Press, 1997 ; EP-A-0 781 783.

Il faut mentionner en particulier les métallocènes ayant la structure générale :



dans laquelle

M^{m+} est un cation m-valent d'un métal des Groupes IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique, par exemple le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, de préférence le zirconium, le hafnium et le titane, notamment le zirconium ;

$(C_5H_{5-x}R_x)$ est un cycle cyclopentadiényle qui est substitué par zéro à cinq substituants R ;

x est le nombre 0, 1, 2, 3, 4 ou 5 ;

n est 1 ou 2 ;

R est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné en C_1-C_{20}, un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} substitué par un métalloïde, ou un halogène, ou bien deux radicaux R adjacents forment un cycle en C_4-C_{20}, ou bien, si n est 1, R est un groupe B_y-JR'_{z-1-y} dans lequel

J est un élément du Groupe Va du Tableau Périodique, ayant l'indice de coordination 3 ou un élément du Groupe VIa du Tableau Périodique ayant l'indice de coordination 2, de préférence N, P, O ou S,

R' est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène,

z est l'indice de coordination de l'élément J,

y est 0 ou 1,

B, si y est 1, est un pont comprenant un élément du Groupe IVa ou Va du Tableau Périodique, par exemple un radical (alkylène en C_1-C_{20})-, di(alkyle en C_1-C_{20})-, alkyl-aryl- en C_7-C_{20} ou di(aryle en C_6-C_{20})-silicium ou -germanium, ou un radical alkyl- ou aryl-phosphine ou -amine ;

ou, si n est 2, R est un groupe choisi parmi $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe fluoroalkyle en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe fluoroaryle en C_6-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40} ou un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, ou bien R_{10} et R_{11}, dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment ensemble un cycle, et

M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain ;

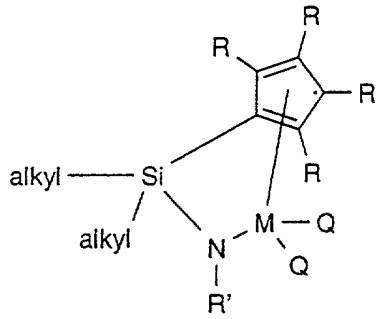
Q est, indépendamment à chaque occurrence, l'hydrogène, un radical hydrocarboné en C_1-C_{50}, un radical hydrocarboné en C_1-C_{50} substitué par un ou plusieurs groupes attracteurs d'électrons, par exemple halogéno ou alcoxy, ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{50} substitué par un métalloïde, le métalloïde étant un élément du Groupe IVa du Tableau Périodique, à l'exception des radicaux hydrocarbonés de formule $(C_5H_{5-x}R_x)$, ou bien deux radicaux Q forment un groupe alkylidène, oléfine, acétylène ou un radical hydrocarboné cyclométallé ;

L est une base de Lewis neutre, par exemple l'éther de diéthyle, le tétrahydrofuranne, la diméthylaniline, l'aniline, la triméthylphosphine ou la *n*-butylamine ; et

w est un nombre de 0 à 3.

Il doit être entendu que le terme "métalloïde" désigne, par exemple, le silicium, le germanium, l'étain et le plomb.

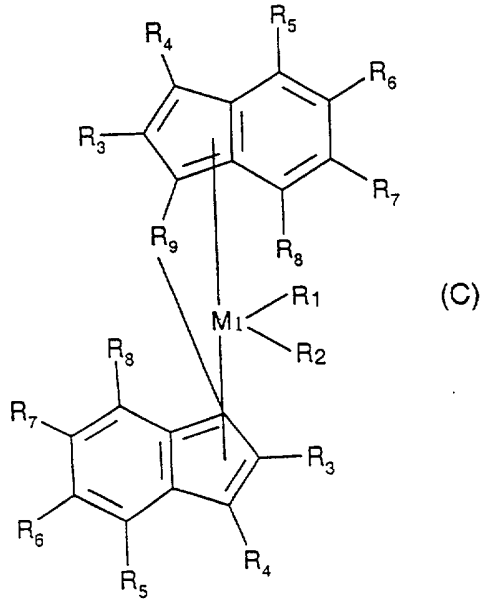
Un type préféré de métallocène correspond au cas de la structure suivante :



dans laquelle M est Ti ou Zr et les autres substituants sont tels que définis ci-dessus

D'autres détails concernant les métallocènes du type ci-dessus peuvent être trouvés dans le document WO 92/00333.

Pour la polymérisation isospécifique de comonomères oléfiniques substitués de formule II, par exemple le propène, le butène le styrène, et pour leur copolymérisation entre eux et avec d'autres oléfines, il est intéressant d'utiliser des métallocènes, notamment des zirconocènes, qui portent des dérivés d'indényle comme ligands. Les composés concernés répondent de préférence à la formule (C) ci-dessous



(C)

dans laquelle

M_1 est un métal du Groupe IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique ;

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe aryloxy en C_6-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40}, un groupe OH ou un atome d'halogène ;

les radicaux R_3 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} qui peut être halogéné, un groupe aryle en C_6-C_{10} ou un groupe $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ ou $-PR_2$ où R est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} ou un groupe aryle en C_6-C_{10} ;

R_4 à R_8 sont définis comme R_3, ou bien des radicaux R_4 à R_8 adjacents forment ensemble, avec les atomes qui les joignent, un cycle aromatique ou aliphatique ;

R_9 est un groupe choisi parmi $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe fluoroalkyle en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe fluoroaryle en C_6-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40} ou un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, ou bien R_{10} et R_{11}, dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment ensemble un cycle, et

M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain.

Des métallocènes importants également sont les analogues 4,5,6,7-tétrahydroindénylés correspondant aux composés de formule (C).

De préférence, dans la formule (C),

M_1 est le zirconium,

R_1 et R_2 sont identiques et sont des groupes méthyle ou des atomes de chlore, notamment du chlore,

R_3 à R_8 sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle en C_1-C_4,

R_9 est $-Si(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ ou $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, et

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et sont des groupes alkyle en C_1-C_4 ou aryle en C_6-C_{10}. En particulier, R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et sont des groupes méthyle ou phényle.

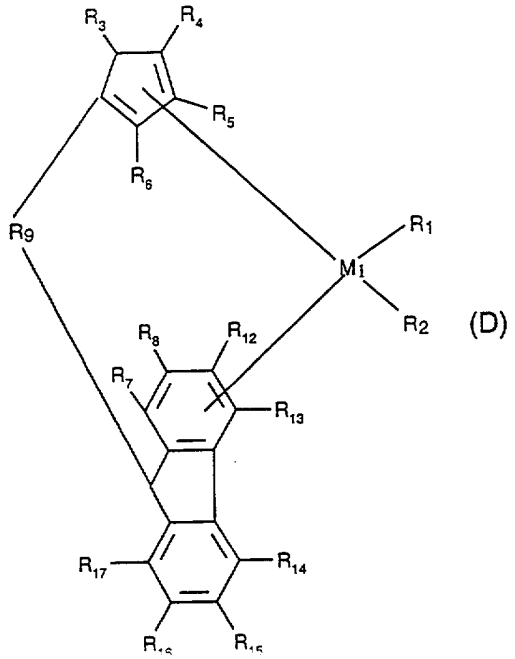
Les ligands indényle ou tétrahydroindényle de la formule (C) sont de préférence substitués aux positions 2, [illegible] notamment aux positions 2,4,6. La substitution est de préférence faite par un groupe alkyle en C_1-C_4 tel que méthyle, éthyle ou isopropyle. La position 2 est de préférence substituée par un groupe méthyle.

Des composés de formule (C) ayant également une importance particulière sont ceux dans lesquels les substituants aux positions 4 et 5 des radicaux indényle (R_5 et R_6) forment ensemble un noyau benzénique avec les atomes qui les joignent. Ce système cyclique condensé peut également être substitué par des radicaux ayant la définition de R_3 à R_8. Un exemple de ces composés est le diméthylsilanediylbis-(2-méthyl-4,5-benzoindényl)zirconium-dichlorure.

Les métallocènes de formule (C) conviennent particulièrement pour préparer des polyoléfines de haute masse moléculaire ayant une grande stéréorégularité.

Des composés de formule (C) ayant aussi une importance particulière sont ceux qui portent un groupe phényle ou naphtyle (substitué) à la position 4.

Pour la polymérisation syndiospécifique de comonomères oléfiniques substitués de formule II, par exemple le propène, le butène et le styrène, et leur copolymérisation entre eux et avec d'autres oléfines, il est également intéressant d'utiliser les métallocènes de formule (D) :



(D)

dans laquelle

M_1 est un métal du Groupe IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique ;

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe aryloxy en C_6-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40}, un groupe OH ou un atome d'halogène ;

les radicaux R_3 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} qui peut être halogéné, un groupe aryle en C_6-C_{10} ou un groupe $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ ou PR_2, où R est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} ou un groupe aryle en C_6-C_{10} ;

R_4 à R_8 sont définis comme R_3, ou bien des radicaux R_4 à R_8 adjacents forment ensemble, avec les atomes qui les joignent, un cycle aromatique ou aliphatique ;

R_9 est un groupe choisi parmi $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$,

$-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe fluoroalkyle en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe fluoroaryle en C_6-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40} ou un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, ou bien R_{10} et R_{11}, dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment ensemble un cycle, et

M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain ; et

R_{12} à R_{17} sont définis comme R_3.

Des exemples de métallocènes qui peuvent être utilisés selon l'invention comprennent les composés suivants : biscyclopentadiénylzirconium-dichlorure,biscyclopentadiénylzirconium-diméthyle, biscyclopentadiénylzirconium-diphényle, biscyclopentadiénylzirconium-dibenzyle, biscyclopentadiénylzirconium-bistriméthylsilyle, bis(méthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, bis(1,2-diméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, bis(1,3-diméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure,bis(1,2,4-triméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure,bis(1,2,3-triméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, bis(pentaméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, bisindénylzirconium-dichlorure, bis(tétrahydroindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-tétrahydroindénylzirconium-dichlorure,diméthylsilylbis-1-(2-méthyltétrahydroindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2,3,5-triméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2,4-diméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-indénylzirconium-diméthyle, diméthylgermylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2-méthylindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2-méthyl-4-isopropylindényl)zirconium-dichlorure, phénylméthylsilylbis-

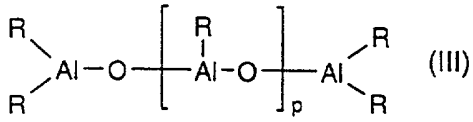
1-(2-méthylindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2-méthyl-4-éthylindényl)zirconium-dichlorure, éthylène-bis-1-(4,7-diméthylindényl)zirconium-dichlorure, phényl-(méthyl)silylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, phényl-(vinyl)silylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diphényl-silylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diméthylsilyl-bis(1-(2-méthyl-4-*tert*-butylindényl))zirconium-dichlorure, méthylphénylsilylbis(1-(2-méthyl-4-isopropylindényl))-zirconium-dichlorure,diméthylsilylbis(1-(2-éthyl-4-méthyl-indényl))zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis(1-(2,4-di-méthylindényl))zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-(1-(2-méthyl-4-éthylindényl))zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis(2-méthyl-4,6-diisopropylindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis(2,4,6-triméthylindényl)-zirconium-dichlorure,méthylphénylsilylbis(2-méthyl-4,6-di-isopropylindényl)zirconium-dichlorure, 1,2-éthanediylbis-(2-méthyl-4,6-diisopropylindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilyl-(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, diphénylsilyl(9-fluorényl)(cyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, diphénylméthylène(9-fluorényl)-cyclopentadiénylzirconium-dichlorure, isopropylidène-(9-fluorényl)cyclopentadiénylzirconium-dichlorure, phényl-méthylméthylène(9-fluorényl)cyclopentadiénylzirconium-dichlorure, isopropylidène(9-fluorényl)(1-(3-isopropyl)-cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, isopropylidène-(9-fluorényl)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, diphénylméthylène(9-fluorényl)(1-(3-méthyl)-cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, méthylphényl-méthylène(9-fluorényl)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, diméthylsilyl(9-fluorényl)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, diphényl-silyl(9-fluorényl)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, diphénylméthylène(9-fluorényl)(1-(3-*tert*-butyl)-cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure et isopropylidène-(9-fluorényl)(1-(3-*tert*-butyl)cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure.

Pour la préparation du catalyseur, les métallocènes chiraux sont utilisés de préférence sous forme racémique. En variante, on peut utiliser la forme R ou S pure. Avec ces formes stéréoisomères pures, il est possible de préparer un polymère optiquement actif. Cependant, la forme méso des métallocènes doit être isolée, car le centre actif de polymérisation (l'atome métallique) de ces composés n'est plus chiral, à cause de la symétrie spéculaire au niveau du métal central, et il est donc incapable de produire un polymère hautement tactique. Si la forme méso n'est pas isolée, il se forme alors un polymère atactique en même temps que des polymères isotactique et/ou syndiotactique. Pour certaines applications, par exemple les articles moulés souples, ou pour la préparation de certaines qualités de polyéthylène, ceci peut en fait être avantageux. Les stéréoisomères sont séparés selon des procédés connus d'après la littérature.

Le **Composant A-2** comprend convenablement, par exemple, les composés suivants :

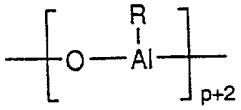
a) Aluminoxanes

L'aluminoxane utilisé est de préférence un composé de formule (III)



(III)

pour le type linéaire et/ou de formule (IV)



(IV)

pour le type cyclique, les radicaux R dans les formules (III) et (IV) étant identiques ou différents et représentant chacun un groupe alkyle en C_1-C_6, un groupe aryle en C_6-C_{18}, un groupe benzyle ou un atome d'hydrogène, et p étant un nombre entier de 2 à 50, de préférence 10 à 35.

De préférence, les radicaux R sont identiques et sont des groupes méthyle, isobutyle, *n*-butyle, phényle ou benzyle, notamment méthyle.

Si les radicaux R sont différents, ce sont de préférence des groupes méthyle et des atomes d'hydrogène, des groupes méthyle et isobutyle, ou des groupes méthyle et *n*-butyle, auquel cas de préférence 0,01 à 40 % des radicaux R présents sont des atomes d'hydrogène et/ou des groupes isobutyle ou *n*-butyle.

L'aluminoxane peut être préparé de diverses manières par des procédés connus. Par exemple, l'un des procédés consiste à faire réagir un composé hydrocarboné d'aluminium et/ou un composé hydrocarboné d'hydruroaluminium avec de l'eau (gazeuse, solide, liquide ou liée, par exemple sous forme d'eau de cristallisation), dans un solvant inerte (par exemple le toluène). Pour préparer un aluminoxane ayant des groupes alkyle différents pour R, on fait réagir avec l'eau deux trialkylaluminiums différents (AlR_3 + AlR'_3) selon la composition désirée et la réactivité (voir : S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **9** (1990) 429, et EP-A-302 424).

La structure précise des aluminoxanes de formules (III) et (IV) est inconnue.

Quelle que soit leur méthode de préparation, une caractéristique commune à toutes les solutions d'aluminoxane est une teneur variable en composé d'aluminium de départ n'ayant pas réagi qui est présent sous forme libre ou sous forme d'un produit d'addition.

b) Composés échangeurs d'ions

Les composés échangeurs d'ions sont des composés contenant un cation qui réagit de façon irréversible avec un ligand du composant A-1 et un anion non coordinateur qui est stériquement encombrant, labile et chimiquement inerte. L'association des composants A-1 et A-2 produit un couple ionique comprenant le cation de A-2 et un ligand de A-1. Des exemples de cations du composant A-2 sont des acides de Brönsted, tels que des ions ammonium, ou des acides de Lewis réductibles, tels que des ions Ag^+ ou ferrocène.

L'aluminoxane qui peut être utilisé comme composant A-2 peut également être formé dans la préparation d'un catalyseur supporté à partir de triméthylaluminium.

Outre les systèmes catalytiques homogènes, les métallocènes peuvent également être utilisés sous forme de catalyseurs hétérogènes. Dans ce cas, le catalyseur est appliqué à un support organique ou minéral par des procédés connus de l'homme de l'art d'après la littérature. Les matières de support minérales sont de préférence des gels de silice ; d'autres détails à ce propos peuvent être trouvés, par exemple, dans le document US-5 240 894.

Des exemples de matières de support organiques sont des supports polymères microporeux qui peuvent être obtenus dans le commerce (par exemple les produits ®Accurel de

®Accurel-PA-12 ayant une teneur en vides d'environ 75 % en volume). La taille des pores des produits ®Accurel est de 0,5 à 5 µm (PP), 1,0 à 5 µm (PEHD), 0,5 à 3 µm (PA-6 et PA-12).

Avantageusement, le support polymère microporeux est préalablement séché, par exemple par traitement avec des solutions d'alkylaluminiums, puis lavé et rendu inerte sous un gaz inerte.

La méthode préférée à cet effet consiste à faire d'abord réagir l'aluminoxane avec au moins un métallocène par mélange énergique, par exemple par agitation, dans un solvant approprié dont des exemples sont le pentane, l'hexane, l'heptane, le toluène et le dichlorométhane. La température de réaction est de préférence de -20 à +120°C, notamment 15 à 40°C. Le rapport molaire de l'aluminium au métal de transition M du métallocène est de préférence de 10:1 à 10 000:1, en particulier de 100:1 à 2000:1. Le temps de réaction est généralement de 5 à 120 minutes, de préférence 10 à 30 minutes. Il est préférable d'opérer à une concentration d'aluminium supérieure à 0,01 mol/ℓ, en particulier supérieure à 0,5 mol/ℓ. La réaction est conduite sous conditions inertes.

Au lieu de l'aluminoxane, il est également possible d'utiliser un mélange d'aluminoxane et d'un autre alkylaluminium, tel que le triméthyl-, triéthyl- ou triisobutylaluminium, pour la réaction décrite avec le métallocène.

Après la fin de la réaction, le solvant peut être partiellement éliminé, par exemple sous vide, ou peut être remplacé par un autre solvant après concentration. La solution préparée de cette manière est mise à réagir convenablement avec le support polymère microporeux. Dans ce cas, le support est ajouté au moins en une quantité dont le volume poreux total est capable de recevoir la solution venant de la réaction précédente. Cette réaction a lieu de préférence à des températures de -20 à +20°C, en particulier 15 à 40°C, sous une action de mélange énergique, L'homogénéisation doit être complète. Dans ce cas, l'échange du gaz inerte contenu dans le volume poreux peut être accéléré, par exemple, en faisant brièvement le vide.

En principe, la préparation du catalyseur supporté peut également être conduite selon une réaction dans un seul récipient ; en d'autres termes, les 3 constituants de départ sont mis à réagir entre eux simultanément dans un milieu dissolvant/suspensif approprié. Dans ce cas, la quantité du support polymère doit de préférence être telle qu'il puisse recevoir le volume liquide total.

Le catalyseur peut être introduit en quantité dosée dans le système de polymérisation sous forme d'une suspension dans un milieu de suspension inerte tel que l'heptane, le *n*-décane, l'hexane ou l'huile diesel, par exemple, ou bien sous forme sèche, éventuellement après élimination du solvant résiduel par une étape de séchage sous vide, par exemple.

Le catalyseur peut avantageusement être prépolymérisé en phase gazeuse, dans le monomère liquide ou en suspension, auquel cas il est possible d'opérer sans addition d'un autre composé organique d'aluminium.

La polymérisation avec ces catalyseurs peut être effectuée par des procédés connus en phase liquide ou

gazeuse. La phase liquide peut être, par exemple, un hydrocarbure aliphatique ou le monomère liquide lui-même. Les catalyseurs du type métallocène peuvent également être utilisés en mélange avec des catalyseurs d'autres types, tels que des catalyseurs Ziegler ou Phillips. A la fin de la polymérisation, le catalyseur est détruit, par exemple par addition d'eau (vapeur), d'azote humide, d'anhydride carbonique ou d'alcool.

La préparation des systèmes catalytiques à base de métallocène est connue et décrite, par exemple, dans la publication EP-A-755 948 et la littérature qui y est citée.

On donne une préférence particulière aux catalyseurs suivants :

(1,1'-diméthylsilanylènebis(η^5-4,5,5,7-tétrahydro-

rac-$(CH_3)_2Si(IndH_4)_2ZrCl_2$/méthylaluminoxane ;

rac-$(CH_3)_2Si(Ind)_2ZrCl_2$/méthylaluminoxane ;

rac-(1,4-butanediyl)$_2$Si($IndH_4$)$_2ZrCl_2$/méthylaluminoxane ;

rac-C_2H_5(2-(*t*-butyldiméthylsilyloxy)Ind)$_2ZrCl_2$/méthyl-aluminoxane ;

$(CH_3)_2C$(fluorényl)(cyclopentadiényl)$ZrCl_2$/méthylaluminoxane ;

rac-$(CH_3)_2Si(Ind)ZrCl_2$/triphénylméthyltétrakis(pentafluorophényl)borane.

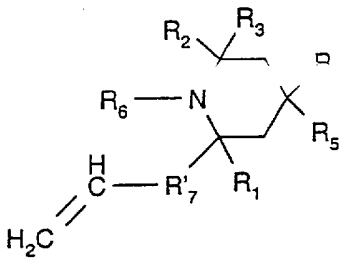
Les polymères obtenus selon l'invention ont des propriétés remarquables, comme exposé ci-après plus en détail. L'invention fournit donc également un polymère ou copolymère tel qu'il peut être obtenu par le procédé de l'invention.

Le polymère de l'invention a souvent un poids moléculaire (M_n ; mesuré par chromatographie par perméation sur gel) compris entre 1000 et 2 000 000, notamment entre 2000 et 1 000 000, en particulier entre 5000 et 500 000, et une distribution de poids moléculaires particulièrement étroite. Les homopolymères formés à partir des motifs structuraux de formule I ont souvent un poids moléculaire M_n de 1000 à 30 000 g/mol, en particulier de 1000 à 10 000 g/mol ; les copolymères mentionnés, comprenant des motifs de formule II,

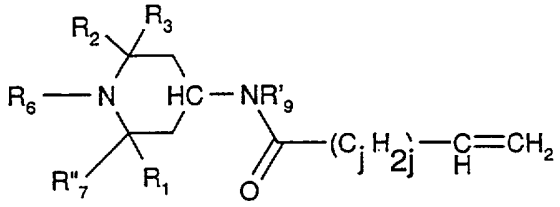
ont de préférence un poids moléculaire M_n de 10 000 à 1 000 000 g/mol.

Conformément au procédé de l'invention (selon la symétrie du centre métallique), il est possible d'effectuer la préparation de copolymères isotactiques, syndiotactiques ou atactiques, par analogie avec l'utilisation connue des catalyseurs du type métallocène dans la préparation de polyoléfines.

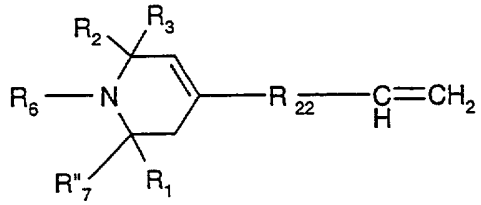
Certaines des amines à empêchement stérique insaturées utilisées de préférence comme matières de départ selon le procédé de l'invention sont des composés nouveaux. L'invention fournit donc, en outre, les composés des formules V, VI, VII et VIII



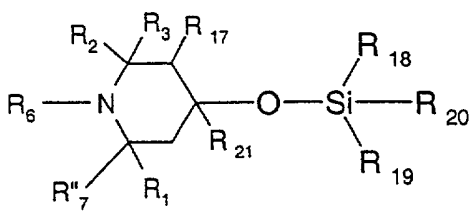
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

dans lesquelles

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyle en C_1-C_4, ou bien R_2 et R_3 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 est l'hydrogène ;

R_5 est l'hydrogène, OH, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12} acroyloxy ou acroylamido, ou un groupe de formule $-X-(CO)_i-R_8$ où i est 0 ou 1, ou bien R_4 et R_5 sont ensemble =O ;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_8, phénylalkyle en C_7-C_{11} ou phénylalkyle en C_7-C_{11} substitué sur le noyau phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} et/ou OH ;

l'indice j est un nombre de 1 à 12, notamment de 4 à 12 ;

R'_7 est un groupe alkylène en C_1-C_8 ;

R''_7 est un groupe alkyle en C_1-C_4, ou bien R''_7 et R_1 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, phénylalcényle en C_8-C_{15}, phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R'_9 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R_{18} et R_{19} sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_8, notamment méthyle ;

R_{20} est un groupe alcényle en C_3-C_{18}, cycloalcényl-alkyle en C_7-C_{18} ou bicycloalcénylalkyle en C_7-C_{18} ;

R_{17} et R_{21} sont l'hydrogène, ou bien R_{17} et R_{21} forment ensemble une liaison chimique ;

R_{22} est un groupe alkylène en C_2-C_{16}, un groupe phénylène, un groupe alkylène en C_2-C_{10} interrompu par phénylène ou cyclohexylène, ou un groupe alkylène-phénylène,

ayant au total 2 à 16 atomes de carbone, notamment un groupe alkylène en C_2-C_{16} à chaîne droite ;

X est -NH-, -NR_9- ou -O-.

Il est particulièrement préféré que R_1, R_2, R_3 et R''_7 soient des atomes d'hydrogène.

Parmi ces composés, on donne la préférence aux composés de formule V ou VI dans lesquels

R_1 à R_6 sont tels que définis précédemment pour la formule Ia ;

l'indice j est un nombre de 1 à 12, notamment de 4 à 12 ;

R'_7 est un groupe alkylène en C_1-C_8 ;

R''_7 est un groupe alkyle en C_1-C_4, ou bien R''_7 et R_1 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

[illegible]

cycloalkyle en C_5-C_{12}.

Dans les composés V à VII, R_1 à R_6 ont de préférence les définitions suivantes :

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyle en C_1-C_4, ou bien R_2 et R_3 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 est l'hydrogène ;

R_5 est l'hydrogène ou -X-$(CO)_i$-R_8, l'indice i étant 0 ou 1 ;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} substitué par un ou plusieurs groupes phényle ; où

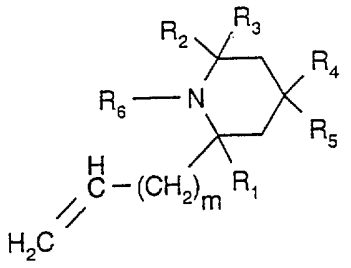
R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ; et

X est -NH-, -NR_9- ou -O-.

Le fragment (C_jH_{2j}) dans la formule VI est de préférence une chaîne droite correspondant à la formule $(CH_2)_j$.

On donne une préférence particulière aux composés de formule V, notamment à ceux de formule Va



(Va)

dans laquelle

m est un nombre de 1 à 8 ;

R_1 est un groupe méthyle ou éthyle ;

R_2 et R_3 sont définis comme R_1 ou forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 est l'hydrogène ou un groupe de formule $-X-(CO)_i-R_8$, l'indice i étant 0 ou 1,

R_5 est l'hydrogène ou un groupe de formule $-X-(CO)_i-R_8$, l'indice i étant 0 ou 1,

ou bien R_4 et R_5 sont ensemble =O ;

R_6 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ; et

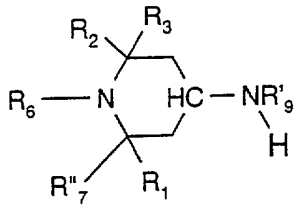
X est -NH-, $-NR_9$- ou -O-.

Les nouveaux composés de formule V sont avantageusement préparés en faisant réagir une cétone saturée appropriée, par exemple la diacétonamine, avec une cétone à insaturation de préférence terminale, par exemple la 3-butène-2-one, la 4-pentène-2-one, la 5-hexène-2-one, la 6-heptène-2-one, la 7-octène-2-one, la 8-nonène-2-one ou la 9-décène-2-one, avec ou sans addition d'un solvant.

La réaction peut par ailleurs être effectuée par analogie avec des procédés connus de préparation d'amines

à empêchement stérique. La température, l'isolement et toutes réactions subséquentes, telles qu'une hydrogénation, estérification, amidation, etc., peuvent être effectuées par analogie avec des réactions connues.

Les composés de formule VI sont convenablement obtenus en condensant un composé de formule X



(X)

avec un acide ou dérivé d'acide insaturé approprié, ayant par exemple la formule X'-CO-(C_jH_{2j})-CH=CH_2 où l'indice j est tel que défini ci-dessus pour la formule VI et X est H ou un halogène, notamment H ou Cl. La réaction peut être conduite d'une manière connue en soi, par exemple en présence de solvants et/ou de catalyseurs ; une condensation est également possible sans ces additifs, par exemple en utilisant l'acide et en éliminant le produit de condensation par chauffage. Des exemples de solvants qui peuvent être utilisés comprennent des hydrocarbures et des hydrocarbures chlorés ; des exemples de catalyseurs comprennent des bases, parmi lesquelles figurent des amines tertiaires.

Les composés de formule VII sont convenablement obtenus par analogie avec des procédés connus, par exemple l'addition de réactifs de Grignard ou composés halogénés insaturés du type X'-R_{22}-CH=CH_2 sur le dérivé de 4-oxo-pipéridine souhaité, avec élimination d'eau subséquente.

Les composés de formule VIII sont convenablement obtenus par analogie avec des procédés connus, par exemple en faisant réagir des monochlorosilanes convenablement substitués avec le dérivé de 4-oxopipéridine ou le dérivé de 4-hydroxypipéridine souhaité.

L'isolement peut être effectué, si cela est souhaité, par des techniques classiques : par exemple la distillation, la chromatographie, la cristallisation ou la recristallisation à partir de la solution.

Les autres composés des formules Ia et Ib sont connus dans la plupart des cas, ou peuvent être préparés par analogie avec la préparation de composés connus.

Les polymères et copolymères préparés selon le procédé de l'invention, notamment ceux qui contiennent 10 à 100 mol %, par exemple 50 à 100 mol %, mais notamment 5 à 10 % en poids, de motifs du type amine à empêchement stérique, ainsi que les nouveaux composés des formules V à VIII, notamment V et VI, sont particulièrement intéressants à utiliser comme stabilisants pour matières organiques contre l'altération de celles-ci par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur. Les monomères des formules V à VIII, notamment V et VI, sont en outre capables de se lier réactivée au substrat dans lequel ils sont incorporés. caractérisent par une grande compatibilité avec le substrat et une bonne persistance dans le substrat.

Des exemples de matières à stabiliser selon l'invention sont les suivants :

1. Polymères de monooléfines et dioléfines, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le poly-but-1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que les polymères de cycloolefines telles que le cyclopentène ou le norbornène, le polyéthylène (qui peut facultativement être réticulé), par exemple le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire élevé (PEHD-PME), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire ultra-élevé (PEHD-PMUE), le polyéthylène moyenne densité (PEMD), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polyéthylène très basse densité (PETBD) et le polyéthylène ultra-basse densité (PEUBD).

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

a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).

b) Polymérisation catalytique en utilisant un catalyseur qui contient normalement un ou plusieurs métaux des Groupes IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, typiquement des oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryle qui peuvent être coordinés par des liaisons π ou σ. Ces complexes métalliques peuvent être sous la forme libre ou être fixés sur des substrats, typiquement sur une forme activée de chlorure de magnésium, chlorure de titane-III, alumine ou oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être utilisés isolément dans la polymérisation ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, typiquement des alkylmétaux, des hydrures métalliques, des halogénures d'alkylmétaux, des oxydes d'alkylmétaux ou des alkylmétaloxanes, lesdits métaux étant des éléments des Groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique. Les activateurs peuvent être modifiés convenablement avec des groupes ester, éther, amine ou éther silylique supplémentaires. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (Du Pont), métallocènes ou catalyseurs monosites (SSC).

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

3. Copolymères de monooléfines et dioléfines entre elles ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple les copolymères éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et ses mélanges avec le polyéthylène basse densité (PEBD), les copolymères propylène/but-1-ène, les copolymères propylène/isobutylène, les copolymères éthylène/but-1-ène, les copolymères éthylène/hexène, les copolymères éthylène/méthylpentène, les copolymères éthylène/heptène, les copolymères éthylène/octène, les copolymères propylène/butadiène, les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères éthylène/acrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec l'oxyde de carbone ou les copolymères éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ; et les mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères mentionnés en 1) ci-dessus, par exemple des mélanges polypropylène/copolymères éthylène-propylène, PEBD/copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), PEBD/copolymères éthylène-acide acrylique (EAA), PEBDL/EVA et PEBDL/EAA, et les copolymères polyalkylène/oxyde de carbone alternés ou statistiques et leurs mélanges avec d'autres polymères, par exemple des polyamides.

4. Résines d'hydrocarbures (par exemple en C_5-C_9), y compris leurs produits de modification hydrogénés (par exemple des agents d'adhésivité), et les mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

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

6. Copolymères de styrène ou α-méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique,

styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; mélanges à grande résistance au choc de copolymères styréniques et d'un autre polymère, par exemple d'un polyacrylate, d'un polymère de diène ou d'un terpolymère éthylène/propylène/diène ; et copolymères séquencés de styrène, par exemple styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène.

7. Copolymères greffés de styrène ou α-méthylstyrène, par exemple styrène sur polybutadiène, styrène sur copolymères polybutadiène-styrène ou polybutadiène-acrylonitrile ; styrène et acrylonitrile (ou méthacrylonitrile) sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et méthacrylate de méthyle sur polybutadiène ; styrène et

[illegible]

et anhydride maléique ou maléimide sur polybutadiène ; styrène et maléimide sur polybutadiène ; styrène et acrylates ou méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène ; styrène et acrylonitrile sur terpolymères éthylène/propylène/diène ; styrène et acrylonitrile sur polyacrylates d'alkyle ou polyméthacrylates d'alkyle, styrène et acrylonitrile sur copolymères acrylate/butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères énumérés en 6), par exemple les mélanges de copolymères connus en tant que polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Polymères halogénés tels que le polychloroprène, les caoutchoucs chlorés, un copolymère chloré et bromé d'isobutylène-isoprène (caoutchouc halogénobutyle), le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné, les copolymères d'éthylène et d'éthylène chloré, les homo- et copolymères d'épichlorhydrine, en particulier les polymères de composés vinyliques halogénés, par exemple le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène, ainsi que leurs copolymères tels que les copolymères chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, chlorure de vinyle/acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène/acétate de vinyle.

9. Polymères qui sont dérivés d'acides insaturés en α,β et de leurs dérivés, tels que les polyacrylates et polyméthacrylates ; les polyméthacrylates de méthyle, polyacrylamides et polyacrylonitriles modifiés par l'acrylate de butyle pour améliorer la résistance au choc.

10. Copolymères des monomères mentionnés en 9) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple les copolymères acrylonitrile/butadiène, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alkyle, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alcoxyalkyle ou acrylonitrile/halogénure de vinyle ou les terpolymères acrylonitrile/méthacrylate d'alkyle/butadiène.

11. Polymères qui sont dérivés d'alcools et amines insaturés, ou leurs dérivés acylés ou leurs acétals, le stéarate de polyvinyle, le benzoate de polyvinyle, le maléate de polyvinyle, le polyvinylbutyral, le phtalate de polyallyle ou la polyallylmélamine ; ainsi que leurs copolymères formés avec les oléfines mentionnées en 1) ci-dessus.

12. Homopolymères et copolymères d'éthers cycliques, tels que les polyalkylène-glycols, le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène) ou leurs copolymères formés avec des éthers bisglycidyliques.

13. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène et les polyoxyméthylènes qui contiennent de l'oxyde d'éthylène comme comonomère ; polyacétals modifiés par des polyuréthannes thermoplastiques, des acrylates ou MBS.

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

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

16. Polyamides et copolyamides qui sont dérivés de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'amino-acides

carboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple 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 préparés à partir de *m*-xylylènediamine et d'acide adipique ; les polyamides préparés à partir d'hexaméthylènediamine et d'acide isophtalique et/ou téréphtalique et avec ou sans un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-2,4,4-triméthylhexaméthylène-téréphtalamide ou le poly-*m*-phénylène-isophtalamide ; et également les copolymères séquencés des polyamides susmentionnés avec des polyoléfines, des copolymères oléfiniques, des ionomères ou des élastomères chimiquement liés ou greffés, ou avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylène-glycol, le polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol ; ou ABS ; et les polyamides condensés pendant la transformation (systèmes R.I.M. pour polyamides).

17. Polyurées, polyimides, polyamide-imides, polyétherimides, polyesterimides, polyhydantoïnes et polybenzimidazoles.

18. Polyesters qui sont dérivés d'acides dicarboxyliques et de diols et/ou d'hydroxy-acides carboxyliques ou des lactones correspondantes, par exemple le polytéréphtalate d'éthylène, le polytéréphtalate de butylène, le polytéréphtalate de 1,4-diméthylolcyclohexane et les polyhydroxybenzoates, ainsi que les copolyétheresters séquencés dérivés de polyéthers ayant des groupes hydroxyle terminaux ; et également les polyesters modifiés par des polycarbonates ou MBS.

19. Polycarbonates et polyestercarbonates.

20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéthercétones.

21. Polymères réticulés qui sont dérivés d'aldéhydes, d'une part, et des phénols, urées et mélamines, d'autre part, tels que les résines phénol/formaldéhyde, les résines urée/formaldéhyde et les résines mélamine/formaldéhyde.

22. Résines alkydes siccatives et non siccatives.

23. Résines polyesters insaturées qui sont dérivées de copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des polyalcools et des composés vinyliques comme agents de réticulation, et également leurs produits de modification halogénés à faible inflammabilité.

24. Résines acryliques réticulables dérivées d'acrylates substitués, par exemple les époxy-acrylates, les uréthanne-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, des polyisocyanates ou des résines époxy.

26. Résines époxy réticulées qui sont dérivées de composés glycidyles aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques, par exemple les produits d'éthers diglycidyliques de bisphénol A et de bisphénol F, qui sont réticulés par des durcisseurs usuels tels que des anhydrides ou des amines, avec ou sans accélérateurs.

27. Polymères naturels tels que la cellulose, le caoutchouc, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, par exemple les acétates de cellulose, propionates de cellulose et butyrates de cellulose, ou les éthers de cellulose tels que la méthylcellulose ; ainsi que les colophanes et leurs dérivés.

28. Mélanges des polymères susmentionnés, par exemple PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermoplastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6-6 et copolymères, PA/PEHD, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ou PBT/PET/PC.

L'invention fournit donc également des compositions comprenant

A) une matière organique qui est sujette à une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur et/ou la lumière actinique, et

B) au moins un polymère ou copolymère pouvant être obtenu selon le procédé de l'invention et/ou un composé de formule V, VI, VII et/ou VIII,

et propose l'utilisation des nouveaux composés monomères et/ou polymères pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur ou la lumière actinique. L'invention couvre également un procédé pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur et/ou la lumière actinique, qui consiste à ajouter à cette matière au moins un polymère ou copolymère pouvant être obtenu selon le procédé de l'invention et/ou un composé de formule V, VI, VII et/ou VIII.

On attache un intérêt particulier à l'utilisation [illegible] stabilisants dans des polymères organiques synthétiques, notamment des polymères thermoplastiques, et aux compositions correspondantes.

Les matières organiques à protéger sont de préférence des matières organiques naturelles, semi-synthétiques ou, de préférence, synthétiques. On donne une préférence particulière aux polymères organiques synthétiques ou aux mélanges de tels polymères, notamment aux polymères thermoplastiques tels que les polyoléfines ou les copolymères de styrène, dont des exemples sont ceux énoncés ci-dessus dans les sections 1., 2., 3., 6. et 7., tels que le polyéthylène, le polypropylène ou les copolymères de styrène, notamment le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP).

En général, les nouveaux composés polymères et/ou monomères sont ajoutés en des quantités de 0,01 à 50 %, de préférence 0,05 à 20 % et en particulier 0,05 à 10 %, à la matière devant être stabilisée (quantités exprimées par rapport au poids de la matière à stabiliser). On donne une préférence particulière à l'utilisation des composés de l'invention en des quantités telles que le monomère ou comonomère SLAES soit présent en des quantités de 0,05 à 1,5 %, en particulier de 0,1 à 0,5 %.

L'incorporation dans les matières peut être effectuée, par exemple en mélangeant ou en appliquant aux matières les stabilisants de l'invention, avec ou sans autres additifs, par les techniques qui sont usuelles en ce domaine. Lorsqu'il s'agit de polymères, notamment de polymères synthétiques, l'incorporation peut avoir lieu avant ou pendant l'opération de façonnage, ou en appliquant le composé dissous ou dispersé au polymère, avec ou sans évaporation subséquente du solvant. Dans le cas d'élastomères, ceux-ci peuvent également être stabilisés sous forme de latex. Une autre possibilité pour incorporer les stabilisants de l'invention dans les polymères consiste à les ajouter avant, pendant ou directement après la polymérisation des monomères correspondants, et/ou avant

mères ou monomères peuvent être ajoutés tel quel ou sous forme encapsulée (par exemple dans des cires, huiles ou polymères).

Les stabilisants de l'invention peuvent également être ajoutés aux polymères à stabiliser sous la forme d'un mélange-maître contenant ce(s) composé(s) à une concentration, par exemple, de 2,5 à 25 % en poids.

Les stabilisants de l'invention peuvent être convenablement incorporés par les techniques suivantes :

- sous forme d'une émulsion ou dispersion (par exemple à des latex ou des polymères en émulsion),
- sous forme d'un mélange sec pendant le mélange d'additifs ou de mélanges de polymères,
- par introduction directe dans l'appareil de transformation (par exemple extrudeuses, mélangeurs internes, etc.), ou
- sous forme d'une solution ou d'une masse fondue.

Il est particulièrement avantageux d'ajouter le stabilisant de l'invention à un polymère thermoplastique avant sa transformation à température élevée, comme elle est souvent effectuée, par exemple, au moyen d'une extrudeuse.

Les compositions de polymère de l'invention peuvent être utilisées sous diverses formes et/ou transformées

pour donner divers produits, par exemple des films, fibres, bandes, compositions à mouler, profilés, ou comme liants pour produits de revêtement, adhésifs ou mastics.

En plus des stabilisants de l'invention, les compositions de l'invention peuvent comprendre, comme composant supplémentaire C, un ou plusieurs additifs classiques, par exemple tels que ceux indiqués ci-dessous.

Les additifs classiques sont utilisés judicieusement en des quantités de 0,01 à 10 % en poids, par exemple 0,01 à 3 % en poids, par rapport à la matière à stabiliser.

1. Antioxydants

1.1. Monophénols alkylés, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, 2-*tert*-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, 2-(α-méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, nonylphénols qui sont linéaires ou ramifiés dans les chaînes latérales, par exemple 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et leurs mélanges.

1.2. Alkylthiométhylphénols, par exemple : 2,4-dioctylthiométhyl-6-*tert*-butylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, 2,6-didodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

1.3. Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone, 2,6-diphényl-4-octadécyloxyphénol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, stéarate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle, adipate de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle).

1.4. Tocophérols, par exemple : α-tocophérol, β-tocophérol, γ-tocophérol, δ-tocophérol et leurs mélanges (Vitamine E).

1.5. Thioéthers de diphényle hydroxylés, par exemple : 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis-(4-octylphénol),4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis-(3,6-di-*sec*-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

1.6. Alkylidène-bisphénols, par exemple : 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(6-*tert*-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-6-(α-méthylcyclohexyl)phénol],2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthyl-phénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthyli-dène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis[6-(α,α-diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptobutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthyl-phényl)dicyclopentadiène, téréphtalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthyl-phényle], 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propane,2,2-bis-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-*n*-dodécylmercapto-butane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)pentane.

1.7. Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple : 3,5,3',5'-tétra-*tert*-butyl-4,4'-dihydroxy(oxyde de dibenzyle), 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylthioglycolate d'octadécyle, 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylthioglycolate de tridécyle, tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, dithiotéré-phtalate de bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle),

sulfure de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylthioglycolate d'isooctyle.

1.8. Malonates hydroxybenzylés, par exemple : 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de didodécylmercaptoéthyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle].

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

---

mercapto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), isocyanurate de 1,3,5-tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényléthyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).

1.11. Benzylphosphonates, par exemple : 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, 5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.

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

1.13. Esters de l'acide β-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'isooctanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.14. Esters de l'acide β-(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'iso-

diol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.15. Esters de l'acide β-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octane.

1.16. Esters de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl-acétique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol,

le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylol-propane, 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-hydroxy-phényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-phénylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl]propionyloxy)éthyl]oxamide (Naugard®XL-1 [illegible]).

1.18. Acide ascorbique (vitamine C)

1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis-(1-éthyl-3-méthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis-(1-méthylheptyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-dicyclohexyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-diphényl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(2-naphtyl)-*p*-phénylènediamine, N-isopropyl-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine,N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényl-*p*-phénylène-diamine, 4-(*p*-toluène-sulfamoyl)diphénylamine, N,N'-diméthyl-N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine, diphénylamine, N-allyldiphénylamine, 4-isopropoxydiphénylamine, N-phényl-1-naphtylamine, N-(4-*tert*-octylphényl)-1-naphtylamine, N-phényl-2-naphtylamine, diphénylamine octylée telle que la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol, 4-butyrylaminophénol, 4-nonanoylaminophénol, 4-dodécanoyl-aminophénol, 4-octadécanoylaminophénol, bis(4-méthoxy-phényl)amine, 2,6-di-*tert*-butyl-4-diméthylaminométhylphénol, 2,4'-diaminodiphénylméthane, 4,4'-diaminodiphénylméthane, N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane,

1,2-bis[(2-méthylphényl)amino]éthane,1,2-bis(phénylamino)-propane, (*o*-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-diméthylbutyl)-phényl]amine, N-phényl-1-naphtylamine *tert*-octylée, mélange de *tert*-butyl/ *tert*-octyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/ isohexyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-butyldiphénylamines mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-4H-1,4-benzothiazine, phénothiazine, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-diaminobut-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yl)hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-

4-one, 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.

2. Absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière

2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple : 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*sec*-butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole,2-(3',5'-di-*tert*-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-(α,α-diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-phényl)-5-chlorobenzotriazole,2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole,2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-

2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole,2-[3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)phényl]benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-estérification du2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le polyéthylène-glycol 300 ; [R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]$_2$ où R = 3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle ;2-[2'-hydroxy-3'-(α,α-diméthylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl]benzotriazole, 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-5'-(α,α-diméthylbenzyl)phényl]benzotriazole.

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

2.3. Esters d'acides benzoïques substitués et non substitué, par exemple : salicylate de 4-*tert*-butylphényle, salicylate de phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)résorcinol, benzoylrésorcinol, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-*tert*-butylphényle.

2.4. Acrylates, par exemple : α-cyano-β,β-diphénylacrylate d'éthyle, α-cyano-β,β-diphénylacrylate d'isooctyle, α-carbométhoxycinnamate de méthyle, α-cyano-β-méthyl-*p*-méthoxycinnamate de méthyle, α-cyano-β-méthyl-*p*-méthoxycinnamate de butyle, α-carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et N-(β-carbométhoxy-β-cyanovinyl)-2-méthylindoline.

2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que le complexe à 1:1 ou 1:2, avec ou sans ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques, par exemple de l'ester méthylique ou éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes

du nickel avec des cétoximes, par exemple avec la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands supplémentaires.

2.6. Amines à empêchement stérique, par exemple : sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), *n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), produit de condensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, produits de condensation linéaires ou cycliques de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,3,5-triazine, nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle),1,1'-(éthane-1,2-diyl)-bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, 2-*n*-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), 3-*n*-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), produits de condensation linéaires ou cycliques de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-bis(4-*n*-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropyl-amino)éthane,8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione,

mélange de 4-hexadécyloxy- et 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridines, 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, 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-tétraméthylpipéridine (N° d'enregistrement au CAS [136504-96-6]), N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide,2-undécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane, produit réactionnel du 7,7,9,9-tétraméthyl-2-cycloundécyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane et de l'épichlorhydrine, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyloxycarbonyl)-

tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine, diester de l'acide 4-méthoxyméthylène-malonique avec la 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-hydroxypipéridine, poly[méthylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)]siloxane, produit réactionnel d'un copolymère anhydride d'acide maléique/α-oléfine avec la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-aminopipéridine ou la 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-aminopipéridine.

2.7. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2-éthoxy-2'-éthyloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butoxanilide, mélanges d'*ortho*- et *para*-diméthoxy-oxanilides et mélanges de *o*- et *p*-diéthoxy-oxanilides.

2.8. 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple : 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine,

2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-1,3,5-triazine,2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-

2-hydroxypropyloxy]phényl}-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényloxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidène)dihydrazide oxalique, oxanilide, dihydrazide isophtalique, bisphénylhydrazide sébacique, N,N'-diacétyldihydrazide adipique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydrazide oxalique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydrazide thiodipropionique.

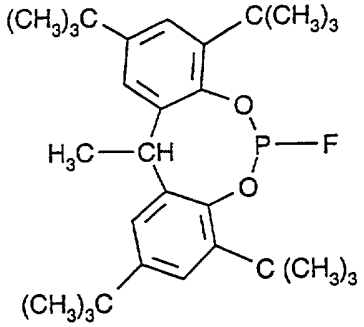
4. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyle, phosphites de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol,

triphosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et de méthyle, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 2,2',2"-nitrilo[tris(phosphite de 3,3',5,5'-tétra-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et d'éthyle)], phosphite de 3,3',5,5'-tétra-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et de 2-éthylhexyle, 5-butyl-5-éthyl-2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphénoxy)-1,3,2-dioxaphosphirane.

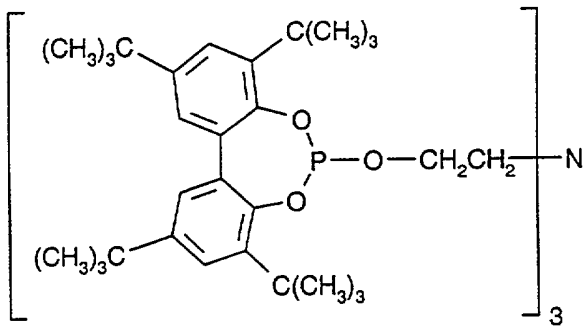
Les phosphites suivants sont particulièrement préférés :

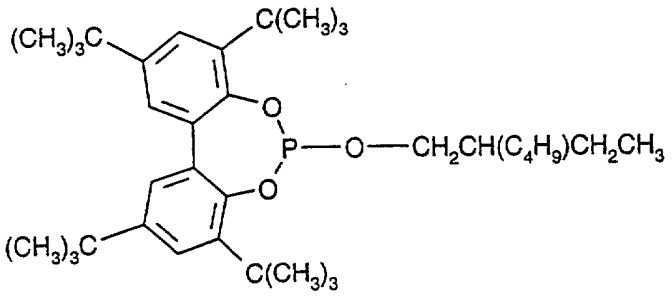
Ciba-Geigy), phosphite de tris(nonylphényle),

(A)

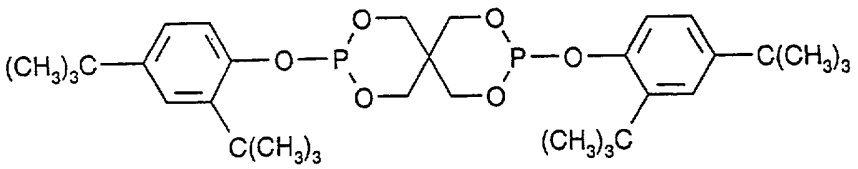


(B)

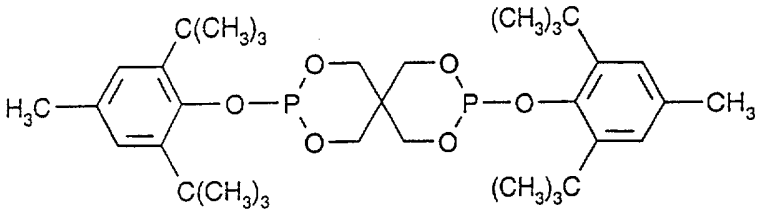




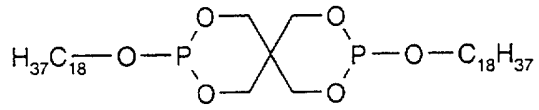
(C)

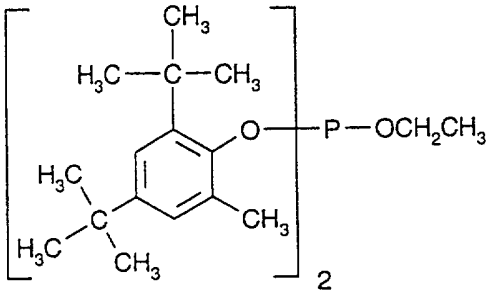


(D)



(E)

(F) 



(G)

Hydroxylamines, par exemple : N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditétradécylhydroxylamine, N,N-dihexadécylhydroxylamine,N,N-dioctadécylhydroxylamine, N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitrone, N-éthyl-alpha-méthylnitrone, N-octyl-alpha-heptylnitrone, N-lauryl-alpha-undécylnitrone,N-tétradécyl-alpha-tridécylnitrone, N-hexadécyl-alpha-pentadécylnitrone, N-octadécyl-alpha-heptadécylnitrone, N-hexadécyl-alpha-heptadécylnitrone, N-octadécyl-alpha-pentadécylnitrone, N-heptadécyl-alpha-heptadécylnitrone, N-octadécyl-alpha-hexadécylnitrone, nitrone dérivée de N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

7. Agents de synergie sulfurés, par exemple : thiodipropionate de dilauryle ou thiodipropionate de distéaryle.

8. Composés éliminant les peroxydes, par exemple : esters d'acide β-thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécyle, mercaptobenzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis-(β-dodécylmercapto)propionate de pentaérythritol.

9. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.

10. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, cyanurate de triallyle, dérivés d'urée, dérivés d'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthannes, sels de métaux alcalins et sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le béhénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatécholate d'antimoine ou pyrocatécholate de zinc.

11. Agents de nucléation, par exemple : substances minérales telles que le talc, des oxydes métalliques tels que le bioxyde de titane ou l'oxyde de magnesium, des phosphates, carbonates ou sulfates, de préférence de métaux alcalino-terreux ; composés organiques tels que des acides mono- ou polycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide 4-*tert*-butylbenzoïque, l'acide adipique, l'acide diphénylacétique, le succinate de sodium ou le benzoate de sodium ; composés polymères tels que des copolymères ioniques (ionomères). On préfère particulièrement le 1,3:2,4-bis-(3',4'-diméthylbenzylidène)sorbitol, le 1,3:2,4-di(*para*-méthyldibenzylidène)sorbitol et le 1,3:2,4-di(benzylidène)-sorbitol.

12. Charges et agents de renforcement, par exemple : carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, billes de verre creuses, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite, farine de bois et farines ou fibres d'autres produits naturels, fibres synthétiques.

13. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnants, pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, agents de réglage d'écoulement, agents d'avivage optique, ignifugeants, agents antistatiques et agents gonflants.

14. Benzofurannones et indolinones, par exemple : celles proposées dans les documents US-4 325 863, US-4 338 244, US-5 175 312, US-5 216 052, US-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 ou EP-A-0 591 102, ou 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 5,7-di-*tert*-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)phényl]benzofuranne-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)benzofuranne-2-one], 5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-éthoxyphényl)benzofuranne-2-one, 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,4-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(2,3-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one.

Les exemples ci-dessous illustrent davantage l'invention. Les parties et les pourcentages donnés dans les exemples comme dans le reste de la description et dans les revendications sont tous exprimés en poids, sauf mention contraire.

Les abréviations suivantes sont employées dans les exemples :

CG : Chromatographie en phase gazeuse ;

CLHP : Chromatographie en phase liquide à haute pression ;

CPG : Chromatographie par perméation sur gel ;

THF : Tétrahydrofuranne ;

MALDI : Ionisation par désorption laser assistée par matrice ;

SM : Spectrométrie de masse ;

CDB : Analyse thermique différentielle ;

MAO : Méthylaluminoxane (fabricant : Witco) ;

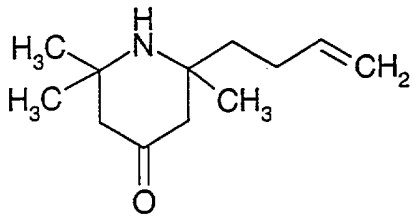
M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre (unité : g/mol) ;

M_p : Masse moléculaire moyenne en masse (unité : g/mol) ;

RMN-H : Résonance magnétique nucléaire du nucléide ^1H.

A) Préparation des monomères (SLAES)

A1) Préparation de la 2-(but-3-ényl)-2,6,6-triméthyl-4-oxopipéridine



a) Un mélange de 31 g (0,27 mol) de diacétonamine, 52,8 g (0,54 mol) de 5-hexène-2-one et 17 g (0,15 mol) de chlorure de calcium est chauffé à 59°C dans un ballon à fond rond de 500 ml équipé d'un thermomètre et d'un condenseur au reflux. Après 5 jours, le mélange réactionnel visqueux est déversé dans un mélange d'une solution d'hydroxyde de sodium et de dichlorométhane. La phase organique est séparée, déshydratée sur sulfate de sodium et filtrée, et le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif. Le résidu est distillé sous vide (point d'ébullition : 90°C/267 Pa). On obtient 5 g (10 %) de 2-(but-3-ényl)-2,6,6-triméthyl-4-oxopipéridine.

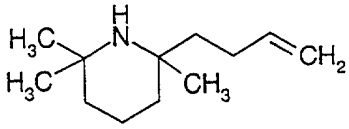
RMN-H : 1,19 (s, large CH_3, 3H), 1,24 (s, large, CH_3, 3H), 1,24 (s, large, CH_3, 3H), 1,4-1,6 (m, CH_2-C=C, 2H), 1,9 (m, CH_2-C-C=C, 2H), 2,1-2,3 (m, CH_2-CO, 4H), 4,9-5,1 (m, CH_2=, 2H), 5,7-5,9 (m, CH=C, 1H).

SM : M^+ (0), 180 (16), 140 (100), 123 (11), 98 (20), 83 (79), 58 (32), 42 (76).

A1b) En variante, on introduit de l'ammoniac anhydre (30 g, 1,76 mol) en quatre portions sur une période de quatre jours dans un mélange bien agité de chlorure de calcium anhydre en poudre (75 g, 0,67 mol), 5-hexène-2-one (125 g, 1,28 mol) et diacétone-alcool (150 g, 1,28 mol) à -47°C. Ensuite, le mélange homogène est chauffé à 59°C et agité pendant quatre jours de plus. Le mélange réactionnel est versé dans 500 ml d'une solution aqueuse contenant 100 g d'hydroxyde de sodium. L'huile est séparée par décantation et la bouillie caustique restante est lavée au dichlorométhane. L'huile recueillie et les extraits chlorométhyléniques sont déshydratés sur sulfite de sodium anhydre. Le desséchant est

enlevé par filtration et le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif. Ensuite, l'appareil est transformé pour la distillation, et le mélange réactionnel est agité à 40°C sous pression réduite (667 Pa). La solution restante pèse 45 g et consiste essentiellement en un mélange à 1:1 de triacétoneamine et 2-(but-3-ényl)-2,6,6-triméthyl-4-oxopipéridine. Le produit du titre est isolé par distillation (267 Pa).

A2) Préparation de la 2-(but-3-ényl)-2,6,6-triméthylpipéridine



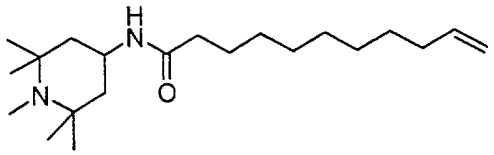
:

Un mélange de 5 g (0,026 mol) de 2-(but-3-ényl)-2,6,6-triméthyl-4-oxopipéridine (produit de l'Exemple A1), 4,7 g (0,086 mol) d'hydroxyde de potassium, 6 g (0,19 mol) d'hydrate d'hydrazine et 18,2 g de diéthylène-glycol est chauffé à 130°C pendant 2 heures, puis mis à bouillir sur un séparateur d'eau à 195°C. La phase organique est distillée (80°C, 1,33 kPa). La quantité obtenue est de 2 g (43 %).

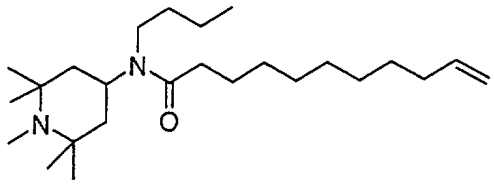
RMN-H : 1,08 (s, CH_3, 3H), 1,1 (s, CH_3, 3H), 1,13 (s, CH_3, 3H), 1,35 (m, CH_2, 6H), 1,5-1,7 (m, CH_2, 2H), 2,0-2,1 (m, CH_2-C=C, 2H), 4,9-5,1 (m, CH_2=, 2H), 5,7-5,9 (m, CH=, 1H).

SM : 181 (5), 166 (26), 138 (2), 126 (100), 110 (12), 81 (6), 70 (44), 41 (32).

A3) Préparation de

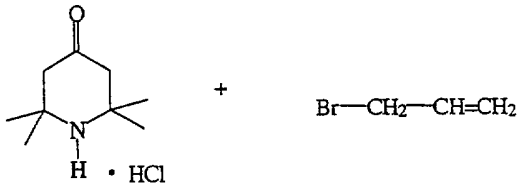


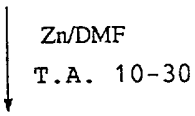
Dans un ballon à fond rond de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique et d'une unité de distillation montée au sommet, un mélange de 34,0 g (0,2 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-aminopipéridine et 36,8 g (0,2 mol) d'acide 10-undécénoïque est chauffé à 180°C sous agitation. Après une période de réaction de 7 h et l'élimination de l'eau par distillation, le mélange est refroidi à la température ambiante. Après distillation à 4 Pa et 200°C, on obtient le produit du titre.

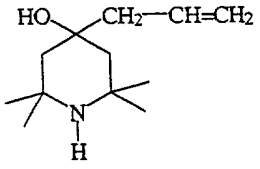
A4) Préparation de 

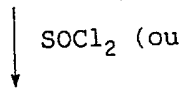
On dissout 22,6 g de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-butylaminopipéridine et 11,1 g de triéthylamine dans 150 ml de chlorure de méthylène. La solution est refroidie à 0°C avec un bain de glace/NaCl. On ajoute goutte à goutte en vingt minutes 20,3 g de chlorure de (10)-undécénoyle sous forme d'une solution dans 50 ml de chlorure de méthylène. Le bain de glace est retiré et la solution est agitée à la température ambiante pendant 1 h, puis lavée deux fois, chaque fois avec 50 ml d'eau, et déshydratée sur Na_2SO_4, et le chlorure de méthylène est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est distillé dans un appareil de distillation à tubes en cuivre à 2,7 Pa et 170°C pour donner 30 g du produit du titre.

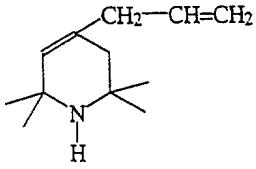
A5) Synthèse de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydro-4-allylpipéridine









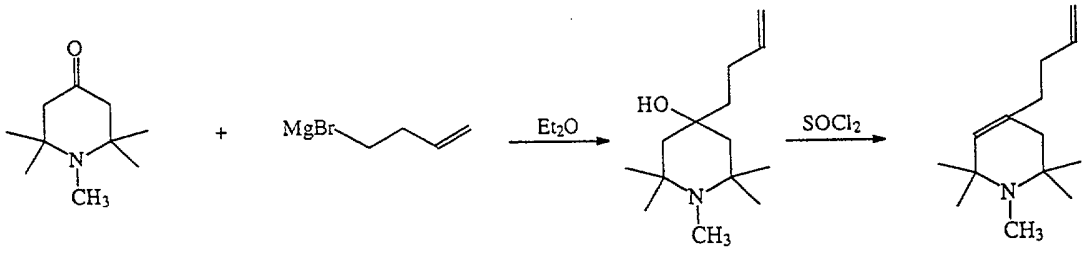


a) A une solution agitée de 5 g de chlorhydrate de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridone dans 50 ml de DMF et 6,31 g de bromure d'allyle, on ajoute 3,75 g de poudre de zinc. Une réaction exothermique démarre très rapidement et s'arrête dans les 20 minutes. Ensuite, la majeure partie du DMF est évaporée sous pression réduite et chauffage. Le résidu est ensuite lavé avec du chloroforme et de l'eau alcalinisée. La phase chloroformique est ensuite recueillie et déshydratée sur Na_2SO_4, puis le solvant est évaporé et le produit est distillé. Pendant la distillation, le produit cristallise dans le réfrigérant et le ballon récepteur, en donnant 4,3 g de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxy-4-allyl-pipéridine.

b) A la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxy-4-allylpipéridine

thionyle à la température ambiante, puis la solution est chauffée à 50°C pendant une période de 3 heures. Le chlorure de thionyle est évaporé et l'on ajoute de l'eau, puis une solution de NaOH et de l'éther de diéthyle pour effectuer une extraction. La phase d'éther de diéthyle est déshydratée sur Na_2SO_4, évaporée et distillée sous pression réduite à 45-50°C pour donner 1,8 g de 2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydro-4-allylpipéridine.

A6) Préparation de la 4-(but-3-ényl)-1,2,2,6,6-pentaméthyl-3,4-déshydropipéridine



Un réactif de Grignard est préparé sous atmosphère d'argon de la manière normale en utilisant 0,14 mol de tournures de magnésium et 0,14 mol de 4-bromo-1-butène dans 80 ml de THF. Ensuite, on ajoute goutte à goutte une solution de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-oxopipéridine (0,12 mol)

dans 20 ml de THF. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit et versé dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. La phase de THF est séparée et la phase aqueuse extraite au dichlorométhane. Les phases organiques sont déshydratées sur sulfate de sodium et concentrées. Après distillation sous pression réduite, on recueille 7,2 g (27 %) de 4-(but-3-ényl)-4-hydroxy-1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridine (Éb. 70°C/667 Pa).

Ensuite, on dilue 7,2 g de 4-(but-3-ényl)-4-hydroxy-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine dans du chloroforme et l'on ajoute goutte à goutte 80 ml de chlorure de thionyle au mélange sous une atmosphère protectrice d'argon. Le mélange est chauffé à 60°C et maintenu à cette température en poursuivant le chauffage pendant 16 heures. Après refroidissement à la température ambiante, l'excès de chlorure de thionyle est évaporé et le résidu est dissous dans de l'eau, puis alcalinisé avec un excès d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. Après extraction de la phase aqueuse avec de l'éther, le solvant est éliminé et le produit est distillé en donnant 2,5 g (37,5 %) de 4-(but-3-ényl)-1,2,2,6,6-penta-méthyl-3,4-déshydropipéridine, qui contient environ 20 % de l'isomère4-(but-3,1-diényl)-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine, et les isomères ne sont pas séparés (Éb. 90°C/ 1,33 kPa). Le produit isolé présente les données spectrales suivantes :

RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) : 1,0 (d), 1,1 (large s, $-CH_3$, 6H), 1,1 (large s, $-CH_3$, 6H), 1,9 (large s, $-C_5H_2$, 2H), 2,0 (m, $-CH_2-C=C$,2H), 2,1 (large m, $-CH_2$-pipéridine), 2,2 (s, $N-CH_3$, 3H), 4,9-5,1 (m, $=C\underline{H}_2$, 2H), 5,2 (large s, C3H, 1H), 5,7-5,9 (m, -CH=, 1H).

RMN de ^{13}C : 24,7, 26,8, 28,7, 31,7, 33,6, 43,8, 52,5, 54,9, 114,3, 130,4, 130,6 et 138,4.

SM *m/e* (intensité relative) pour le composé principal : M^+ 207 (1), 192 (100), 151 (12), 136 (13), 119 (4), 108 (3), 96 (2), 77 (4), 72 (3) et 56 (21).

Le SM m/e (intensité relative) pour le composé secondaire montre des pics à M^+ 207 (8), 193 (16), 192 (100), 136 (7), 119 (5), 93 (5), 77 (13), 72 (43), 56 (33) et 51 (7).

A7) Préparation de la 1-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Un mélange de 14,1 g (0,1 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 16,2 g (0,12 mol) de 4-bromo-1-butène dans 11 ml de dioxanne est chauffé au reflux pendant 1 jour à 100°C. Ensuite, on ajoute un morceau de sodium et le mélange est agité pendant 3 jours de plus à 100°C. Les substances insolubles sont enlevées par filtration et le dioxanne est éliminé sous pression réduite. Ensuite, on ajoute de l'éther de diéthyle et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, déshydratée sur sulfate de sodium anhydre et concentrée. Une distillation sous pression réduite donne 3 g (15,4 %) de 1-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (Éb. 62°C/

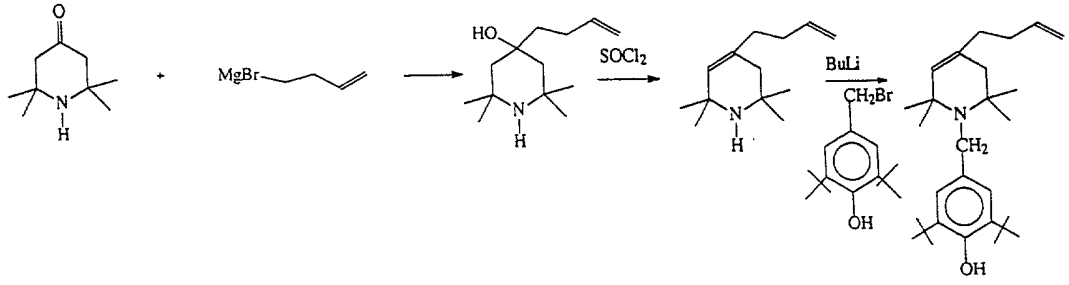
c'est-à-dire la 1-(but-2-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, et les isomères ne sont pas séparés.

RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) : 5,7 (m, =CH, 1H), 4,9 (m, $=CH_2$, 2H), 2,4 (m, $-N-CH_2-$, 2H), 2,1 (m, $=C-CH_2-$, 2H), 1,45 (m, $C4H_2$, 2H), 1,3 (large m, $C3H_2$ et $C5H_2$, 4H), 0,9 (s, $-CH_3$, 12H).

RMN de ^{13}C : 137, 114,7, 54,5, 44,5, 41,1, 40,3, 31,4 et 17,7.

SM *m/e* (intensité relative) pour le composé principal : 195 (2), 180 (27), 154 (100), 124 (16), 112 (5), 83 (7), 69 (69), 41 (59), et pour le composé secondaire : 195 (5), 180 (100), 154 (1,5) 124 (15), 109 (7), 82 (5), 70 (27) et 55 (42).

A8) 1-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-4-but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine



a) Préparation de la 4-hydroxy-4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine :

Un réactif de Grignard est préparé sous atmosphère d'argon de la manière normale en utilisant 0,5 mol de tournures de magnésium et 0,49 mol de 4-bromobutène dans 200 ml d'éther de diéthyle. Ensuite, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,245 mol de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridone dans l'éther de diéthyle de façon à maintenir le reflux. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h à la température ambiante, puis la solution est acidifiée jusqu'à pH 1 avec de l'acide chlorhydrique à 10 %. La phase aqueuse est séparée après avoir été lavée deux fois à l'éther de diéthyle. Ensuite, la phase aqueuse est alcalinisée avec un excès de solution d'ammoniac, puis la phase aqueuse est extraite au chloroforme. La phase chloroformique est ensuite séparée, déshydratée et le solvant éliminé, et l'on obtient 21 g (43,5 %) de 4-hydroxy-4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine par distillation sous vide ; 72-76°C/0,4 kPa.

b) Préparation de la 4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine :

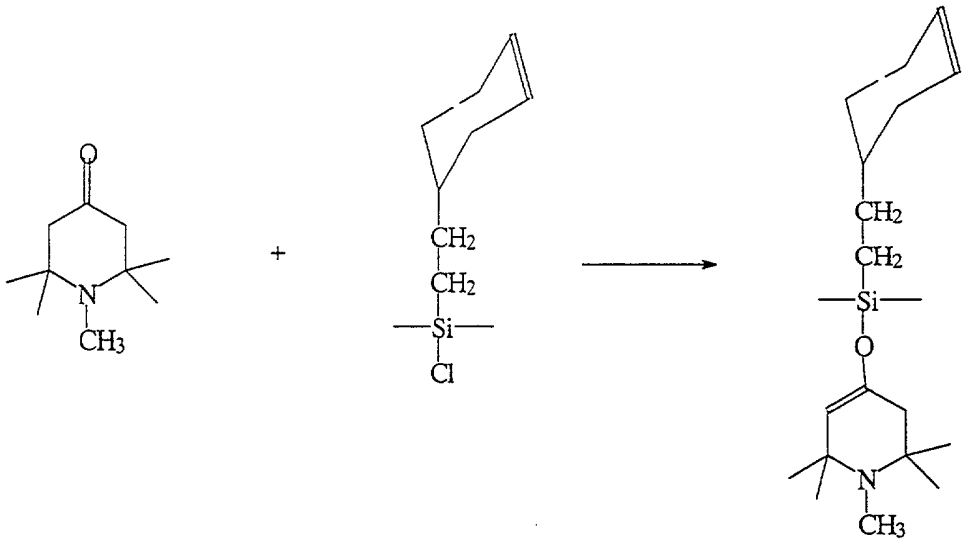
A une solution de 21 g de 4-hydroxy-4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 210 ml de chloroforme, on ajoute goutte à goutte 219 g de chlorure de thionyle en 30 minutes à 50°C. Le mélange est maintenu à cette température pendant 4 heures sous agitation. Après refroidissement à 25°C, l'excès de chlorure de thionyle est évaporé sous vide. Le résidu est dissous dans 50 ml d'eau, puis alcalinisé avec un excès d'une solution d'hydroxyde de sodium. Après extraction de la phase aqueuse à l'éther, le solvant est éliminé et le produit est distillé en donnant 12,9 g de 4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine bouillant à 80°C/1,33 kPa.

c) Préparation de la 1-(méthylène-2,6-di-*tert*-butylphényl)-4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthyldéshydropipéridine :

A 5,6 g (31 mmol) de 4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine, on ajoute goutte à goutte du *n*-BuLi (10,3 ml d'une solution 2,5M dans l'hexane, 26 mmol),

et le mélange réactionnel est agité énergiquement pendant 30 minutes à -60°C. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 7,7 g (26 mmol) de 4-bromométhyl-2,6-di-*tert*-butylphénol dilué dans 15 ml d'hexane. Lorsque l'addition est achevée, on laisse le mélange réactionnel se réchauffer à la température ambiante, et il est agité pendant une nuit et lavé trois fois à l'eau. La phase organique est déshydratée sur sulfate de solution et le solvant est évaporé. Ensuite, l'excès de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine est évaporé à 50°C/133 Pa. Le résidu est dissous dans 50 ml d'un mélange hexane/eau (1:1), puis acidifié avec HCl, si bien que le produit désiré précipite sous forme d'un sel. Le sel est séparé par filtration. Après extraction du sel avec de l'éther et de l'eau ayant été alcalinisée par l'hydroxyde de sodium, on obtient 2 g de 1-(méthylène-2,6-di-tert-butylphényl)-4-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine brute.

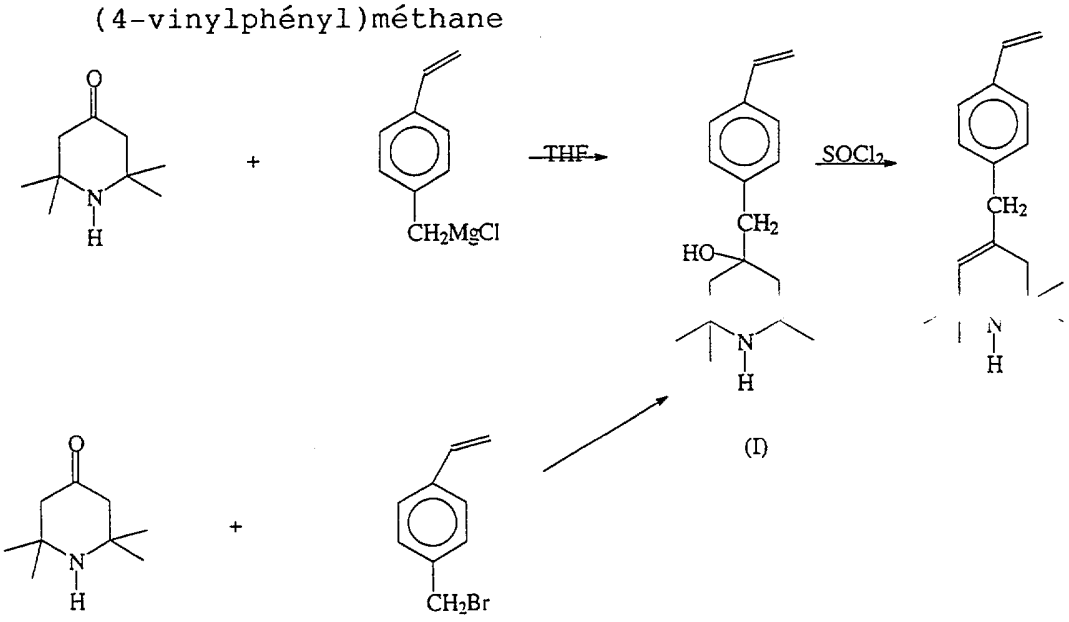
A9) Préparation de la 4-(2-(3-cyclohexényl)éthyldiméthylsiloxy)-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine



Une solution de 10 g (0,06 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-oxopipéridine et 4,1 g (0,06 mol) d'imidazole dans 60 ml de DMF est mise à réagir avec 13,8 g (0,06 mol) de 2-(3-cyclohexényl)éthyldiméthylchlorosilane, puis agitée pendant une nuit à la température ambiante sous une atmosphère protectrice d'argon. Le mélange réactionnel est traité avec de l'eau et extrait à l'éther de diéthyle (2 × 150 ml).

Les phases organiques rassemblées sont lavées plusieurs fois à l'eau et déshydratées sur sulfate de sodium. Les solvants sont éliminés sous pression réduite en laissant une huile organique. Une distillation sous pression réduite donne 7,9 g (38,9 %) de 4-(2-(3-cyclohexényl)éthyldiméthylsiloxy)-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine sous forme d'un liquide blanc (Éb. 150°C/0,4 kPa).

A10) (2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine-4-yl)-(4-vinylphényl)méthane



a) Le (2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine-4-yl)-(4-vinylphényl)méthane (I) est préparé suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple A5(a), mais en utilisant la quantité équivalente de bromure de 4-vinylbenzyle à la place du bromure d'allyle.

Le même composé est obtenu en utilisant le même corps réagissant suivant un mode opératoire tel que décrit dans l'Exemple A8(a).

b) Le chauffage du produit ci-dessus avec du chlorure de thionyle suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple A8(b) donne le (2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine-4-yl)-(4-vinylphényl)méthane.

A11) En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple A7, mais en utilisant une quantité équivalente de 11-bromo-1-undécène à la place du 4-bromo-1-butène, on obtient la 1-(undéc-10-énýl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

A12) Préparation de la 1-benzyl-2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine

On ajoute par portions 75 g d'acide sulfurique concentré à 24,5 g (0,15 mol) de 2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinol. Le mélange est chauffé à 100°C et agité pendant 1,5 h. Ensuite, on laisse le mélange refroidir à la température ambiante et on l'ajoute goutte à goutte à une solution de 100 g d'hydroxyde de sodium dans 250 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 200 ml de dichlorométhane. Les extraits organiques rassemblés sont déshydratés sur sulfate de sodium et le solvant est éliminé par évaporation. Le résidu est distillé pour donner 12,3 g (53 %) de 2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine (Éb. 149°C/101 kPa). On ajoute ensuite 38 g de bromure de benzyle à pipéridine préparée et le mélange est chauffé à 150°C pendant 3,5 h. L'excès de bromure de benzyle est éliminé par évaporation et le résidu est dissous dans du benzène, lavé avec une solution aqueuse de carbonate de potassium et déshydraté sur carbonate de potassium anhydre. Le benzène est éliminé et le résidu est distillé pour donner 8,2 g (41 %) de 1-benzyl-2,2,6,6-tétraméthyl-3,4-déshydropipéridine (Éb. 115°C/0,53 kPa).

RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$, TMS) : 1,0 (large s, $-C\underline{H}_3$, 6H), 1,1 (large s, $-C\underline{H}_3$, 6H), 2,0 (large s, $-C3\underline{H}_2$-pipéridine, 2H), 3,8 (m, $-C\underline{H}_2$-phényle, 2H), 5,6 (large m, $-C\underline{H}=C\underline{H}-$, 2H), 7,1-7,4 (m, phényle, 5H).

RMN de ^{13}C : 41,1, 47,5, 53,5, 55,8, 120,2, 125,6, 126,6, 127,8, 136,7 et 146,3.

SM *m/e* (intensité relative) : 229 (3), 214 (95), 172 (2), 145 (6), 122 (2) 91 (100), 65 (15) et 41 (10).

B) Préparation de polymères stabilisés intrinsèquement

L'échantillonnage du catalyseur, de l'activateur et du monomère SLAES est effectué sous azote dans une boîte à gants contenant <2 ppm d'oxygène et <5 ppm d'eau. La température de réaction est réglée à ±0,3°C par un bain d'eau en circulation. La quantité de SLAES lié est déterminée par

des analyses élémentaires après extraction des copolymères avec un mélange 2-propanol/cyclohexane au reflux pendant 24 heures dans un appareil de Soxhlet. Les exemples comparatifs (V) correspondent à des polymérisations effectuées sans addition du monomère SLAES.

Exemples B1 à B17

On mélange 250 ml de toluène déshydraté sur sodium avec la quantité de MAO indiquée dans le tableau correspondant (voir les tableaux suivants pour le rapport molaire à la quantité de 0,011 mmol du composé de Zr utilisé dans chaque cas). La moitié de cette solution est placée dans un réacteur de 1 litre à régulation thermostatique où elle est agitée pendant 5 minutes afin de neutraliser toutes impuretés éventuelles. A l'autre moitié de la solution, on ajoute 0,00011 mol de composé de métallocène (catalyseur, comme indiqué ci-dessous), et le mélange est agité pendant 10 minutes (pour activer le catalyseur). La solution de catalyseur est transvasée dans le réacteur et la polymérisation est commencée en faisant passer de l'éthylène ou du propylène dans la solution. Après une période de temps prédéterminée (habituellement 5 minutes), le comonomère SLAES est ajouté sous forme d'une solution dans 15 ml de toluène. Après 60 minutes, l'autoclave est laissé à refroidir et la polymérisation est arrêtée par addition de 100 ml de méthanol ou d'éthanol. Le copolymère est agité dans un mélange de 960 ml d'éthanol et 40 ml d'acide chlorhydrique concentré afin d'éliminer les résidus de catalyseur, puis lavé deux fois avec de l'alcool pur et séché sous vide. Le rendement en copolymère est déterminé par pesée. Une portion du copolymère est extraite dans un extracteur de Soxhlet avec un mélange isopropanol/cyclohexane, et la proportion de SLAES lié est déterminée par analyse de l'azote.

Les Exemples Comparatifs C se rapportent à des polymérisations effectuées sans utiliser de monomères SLAES.

Les Tableaux 1 et 2 ci-dessous donnent la proportion de comonomère SLAES utilisée, et d'autres détails concernant la polymérisation et la caractérisation du produit :

Détermination du poids moléculaire par CPG ; les comonomères non-SLAES sont l'éthylène (Et) ou le propylène (Pr) ; les températures sont indiquées en °C. Les quantités par rapport à Zr sont des fractions molaires par rapport aux fractions molaires de Zr utilisées ; les quantités de SLAES dans le produit sont exprimées en % en poids de monomère SLAES dans le copolymère résultant.

Les catalyseurs suivants sont utilisés :

Cat. 0 : *rac*-$(CH_3)_2Si(IndH_4)ZrCl_2$, 33 mmol de méthylaluminoxane

Cat. 1 : *rac*-$(CH_3)_2Si(IndH_4)_2ZrCl_2$/méthylaluminoxane

Cat. 2 : *rac*-$(CH_3)_2Si(Ind)_2ZrCl_2$/méthylaluminoxane

Cat. 3 : *rac*-(1,4-butanediyl)$_2$Si$(IndH_4)_2ZrCl_2$/méthylaluminoxane

Cat. 4 : [illegible] méthylaluminoxane

Cat. 5 : $(CH_3)_2C$(fluorényl)(cyclopentadiényl)$ZrCl_2$/méthylaluminoxane

Cat. 6 : *rac*-$(CH_3)_2Si(Ind)ZrCl_2$/triphénylméthyltétrakis(pentafluorophényl)borane

TABLEAU 1

Copolymérisation avec l'éthylène ;
rapport molaire du catalyseur Al/Zr = 3000

Ex.	Monomère SLAES	Quantité	Éthylène	Type de Cat.	Température	M_n du produit	SLAES dans le produit
C1	-	-	160 kPa	0	25	28 000	-
B1	A2	0,8 mmol	160 kPa	0	25	18 000	0,57 %
C2	-	-	200 kPa	1	80	10 300	-
B2	A3	47/Zr	200 kPa	1	80	9300	0,5 %
B3	A3	106/Zr	200 kPa	1	80	8400	1,7 %
B4	A3	102/Zr	200 kPa	1	60	24 100	1,3 %
B5	A3	102/Zr	200 kPa	1	40	62 300	3,6 %

TABLEAU 2

Copolymérisation de monomère A3 avec 200 kPa de propylène

Ex.	Quantité de monomère SLAES/Zr	Cat.	Al/Zr	Température	M_n du produit	SLAES dans le produit
C3	0	2	3000	20	30 100	-
B6	51	2	3000	20	22 800	1,4
B7	73	2	3000	20	15 100	2,6
B8	78	2	10 000	20	27 300	1,2
C4	0	1	3000	20	3200	-
B9	52	1	3000	20	10 100	1,5
C5	0	3	3000	20	26 300	-
B10	52	3	3000	20	6300	1,3
C6	0	4	3000	20	8000	-
B11	50	4	3000	20	7000	0,4
B12	270	4	10 000	20	2500	3,4
C7	0	5	3000	20	54 700	-
B13	46	5	3000	20	32 100	1,1
C8	0	6	3000	-20	34 000	-
B14	36	6	3000	-20	19 200	0,8
B15	37	6	3000	-20	19 500	0,8
C9	0	1	3000	80	10 300	-
B16	49	1	3000	80	8400	0,5
B17	97	1	3000	80	9300	2

Exemples B18 à B66

Des polymérisations en suspension sont effectuées dans un autoclave en verre chemisé de 0,5 litre (Büchi, Suisse) équipé d'une turbine d'agitation à palettes. L'autoclave en verre sec est mis sous vide et rechargé avec de l'azote. Cette opération est répétée plusieurs fois. Ensuite, une quantité de 250 ml de toluène fraîchement distillé est introduite par pompage dans l'autoclave. La moitié de la solution de méthylaluminoxane/toluène à utiliser est ajoutée au réacteur avec le monomère SLAES et agitée pendant 30 minutes. Après 25 minutes, le catalyseur du type métallocène est dissous dans la quantité restante

de solution de MAO/toluène et préalablement activé pendant 5 minutes par repos à la température ambiante. Ensuite, le mélange catalyseur/activateur est introduit dans le réacteur en utilisant une surpression d'éthylène ou de propylène. La pression d'éthylène ou de propylène est maintenue constante par régulation automatique de l'alimentation en gaz durant toute la période de réaction au moyen d'un régulateur d'alimentation en gaz sous pression de Büchi, modèle bpc 1202. Après 20 ou 60 minutes, la copolymérisation est arrêtée en expulsant rapidement l'éthylène ou le propylène et en ajoutant 100 ml d'éthanol. Les résidus de catalyseur dans le copolymère produit sont éliminés par traitement avec une solution d'éthanol/HCl(aqueux) pendant une nuit. Après filtration, la polyoléfine est lavée deux fois à l'éthanol et agitée pendant une nuit dans une solution de NaOH (aqueux)/ éthanol. Ensuite, la polyoléfine est à nouveau lavée deux fois à l'éthanol, séchée sous vide et pesée pour déterminer le rendement de polymérisation.

Les copolymérisations avec le système catalytique cationique sans MAO sont conduites à -20°C et sous une pression de 200 kPa de propylène en utilisant le triéthyl-aluminium (TEA) comme fixateur d'impuretés et agent alkylant. Le précurseur de catalyseur alkylé est engendré *in situ*. Dans une opération représentative, on agite 0,3 g de TEA avec 50 ml de toluène et la quantité appropriée de monomère SLAES pendant 30 minutes, puis on ajoute 5 mmol du catalyseur de type métallocène. La copolymérisation est amorcée en injectant l'agent générateur de cations [tétra(perfluoro-phényl)borate de trityle (TRI-FABA) ou tétra(perfluoroborate) de N,N-diméthylanilinium (DAN-FABA)] avec une surpression de propylène. La copolymérisation est interrompue après 60 minutes et le produit est soumis au même traitement de lavage que décrit ci-dessus.

Les copolymérisations sur le système catalyseur du type métallocène supporté sur silice sont conduites à 80°C sous une pression de 500 kPa d'éthylène dans 300 ml de pentane. De plus, on utilise 0,3 gramme de TIBA (triisobutyl-aluminium) comme fixateur d'impuretés et activateur externe.

La suspension de catalyseur (100 mg de catalyseur supporté dans 5 ml de pentane) est injectée dans le réacteur avec une surpression d'éthylène pour commencer la polymérisation. La copolymérisation est interrompue après 180 minutes et le produit est soumis au même traitement de lavage que décrit précédemment.

Les catalyseurs du type métallocène :

rac-[diméthylsilylènebis(1-indényl)]zirconium-dichlorure (CA1),

rac-[diméthylsilylènebis(4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)]-zirconium-dichlorure (CA2),

rac-[éthylènebis(4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)]zirconium-dichlorure (CA4)

rac-[diméthylsilylènebis(2-méthyl-4,5-benzoindényl)]-

isopropyl(cyclopentadiényl-1-fluorényl)zirconium-dichlorure (CA7) et

rac-[éthylènebis(2-(*tert*-butyldiméthylsiloxy-1-indényl)]-zirconium-dichlorure (CA8)

sont synthétisés suivant les modes opératoires décrits par Herrmann et coll., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1511 (1989) ;

Herrmann et coll., *Angew. Chem.* **101**, 1536 (1989) ;

Spaleck et coll., *Organometallics* 13, 954 (1994) ;

Ewen et coll., *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6255 (1988) ;

Leino et coll., *Organometallics* **15**, 2450 (1996).

Le *rac*-[éthylènebis(1-indényl)]zirconium-dichlorure (CA3) et lebis(pentaméthyl-η^5-cyclopentadiényl)zirconium-dichlorure (C5) sont achetés respectivement chez Strem et Aldrich, et utilisés tels que reçus. Le catalyseur *rac*-[éthylènebis-(2-(*tert*-butyldiméthylsiloxy-1-indényl)]zirconium-dichlorure est déposé sur support de silice suivant le mode opératoire décrit dans le document WO 94/28034.

Les Tableaux 3 et 4 suivants donnent les résultats obtenus pour la copolymérisation d'éthylène. Le Tableau 5 décrit les terpolymères obtenus avec l'éthylène, SLAES et 35 mmol de 1-hexène dans 250 ml de toluène. Les Tableaux 6 et 7 résument les résultats de la copolymérisation de

propylène en utilisant différents systèmes catalytiques métallocène/MAO (Tableau 6) ou systèmes catalytiques CA2/triéthylaluminium/borate (Tableau 7). Le N lié signifie la quantité d'azote en % en poids par rapport au poids du produit polymère, comme mesurée par analyse élémentaire.

TABLEAU 3

Copolymérisation d'éthylène (200 kPa) sur système catalytique CA2/MAO

Ex.	SLAES de Ex.	SLAES/Zr mol/mol	Zr µmol/l	Mn du produit	N (de SLAES) lié	% de conversion du SLAES
V10	-	-	42	10 300	-	-
B18	A7	50	47	12 200	0,4	100
B20	A7	600	43	7100	5,4	63
B21	A11	50	44	11 900	0,7	100
B22	A11	150	43	12 200	2,0	94
B23	A11	600	44	9200	6,4	83
B24	A11	1200	45	5700	11,5	74
B25	A11	1875	42		14,1	61
B26	A6	60	46	14 100	0,8	100
B27	A6	120	45	15 300	1,6	65
B28	A6	180	44	14 900	1,9	63
B29	A2	110	31	18 100	0,2	
B30	A3	50	48	9600	0,5	100
B31	A3	100	45	8400	1,7	93
B32	A3	165	45			
B33*	A3	110	45	61 400	1,3	85
B34**	A3	100	47	121 000	3,6	73
B35	A4	50	46	8400	0,5	100
B36	A4	100	46	9300	2,0	100
B37	A4	150	45	1500	8,0	35,6
B38*	A4	100	44	50 600	1,7	100
B39**	A4	100	45	102 000	5	70

* Température pendant la polymérisation : 60°C.

** Température pendant la polymérisation : 40°C.

TABLEAU 4

Copolymérisation d'éthylène (500 kPa)
sur système catalytique (CA5)/SiO_2/MAO
(MAO/Zr = 100)/300 ml de pentane pendant 180 min à 80°C

Ex.	SLAES de Ex.	SLAES/Zr mol/mol	Mn du produit	N (de SLAES) lié	% de conversion du SLAES
V11	-	-	55 500	-	-
B40	A11	550	57 400	0,1	18

TABLEAU 5

Terpolymérisation avec l'éthylène (200 kPa) et le 1-hexène
sur système catalytique CA2/MAO
(Al/Zr = 3000)/250 ml de toluène pendant 20 min à 80°C

Ex.	SLAES de Ex.	SLAES/Zr mol/mol	[hexène] mol/l	Zr µmol/l	Mn du produit	N (de SLAES) lié	% de conversion du SLAES
V12	-	-	-	42	10 300	-	-
V13	-	-	0,14	27	7400	-	-
B41	A11	243	0,14	27	3500	1,2	57
B42	A11	972	0,14	27	3900	4,7	60
B43	A11	2040	0,14	25	3200	11,4	56
B44	A11	3160	0,14	25	2500	15,9	53

TABLEAU 6

Copolymérisation de propylène (200 kPa)
sur différents systèmes catalytiques métallocène/MAO
(Al/Zr = 3000 ; 250 ml de toluène ; 60 min ; 80°C)

Ex.	SLAES de Ex.	SLAES/Zr mol/mol	Cata-lyseur	Zr µmol/l	Mn du produit	N (de SLAES) lié	% de conver-sion du SLAES
V14	-	-	CA1	44	30 100	-	-
B45	A3	49	CA1	46	16 900	2,4	77
B46	A4	51	CA1	44	22 800	1,4	67
V15	-	-	CA2	44	32 000	-	-
B47	A3	50	CA2	48	3300	2,0	64
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
V16	-	-	CA3	46	10 000	-	-
B49	A3	49	CA3	46	4800	2,7	63
B50	A4	47	CA3	50	6900	1,4	80
V17	-	-	CA4	46	16 500	-	-
B51	A3	45	CA4	50	2300	1,6	52
B52	A4	47	CA4	48	3600	1,4	80
V18	-	-	CA5	44	*	-	-
B53	A3	48	CA5	45	*		
V19	-	-	CA6	29	67 300	-	-
B54	A3	58	CA6	37	26 000	1,6	55
B55	A4	66	CA6	34	55 300	0,9	53
V20	-	-	CA7	47	54 700	-	-
B56	A3	47	CA7	47	18 700	1,9	45
B57	A4	46	CA7	49	32 100	1,1	52
V21	-	-	CA8	47	8000	-	-
B58	A3	50	CA8	45		0,4	40
B59	A4	47	CA8	48	8300	1,2	72

* Copolymère oligomère atactique polypropylène/copoly-(propylène-A3)

TABLEAU 7

Copolymérisation de propylène (200 kPa)
sur système CA2/TEA/borate co-catalyseur
(Al = 33 mmol/l ; 250 ml de toluène ; 20 min ; -20°C)

Ex.	SLAES de Ex.	SLAES/Zr mol/mol	Co-catalyseur [mol/mol de SLAES]	Zr µmol/l	Mn du produit	N (de SLAES) lié	% de conversion du SLAES
V22	-	-	T	90	34 000	-	-
V23	-	-	D	92		-	-
B60	A3	36	T [1,05]	89	19 200	0,7	90
B61	A3	38	D [1,0]	89			
B62	A3	38	D [1,5]	89			
B63	A4	39	T [1,1]	88	20 300	1,8	22
B64	A11	150	T [0,1]	87		1,7	23
B65	A11	96	T [0,2]	89		1,2	42
B66	A11	48	T [0,3]	89		1,1	81

* Les co-catalyseurs borates sont TRI-FABA (T) ou DAN-FABA (D)

C) Stabilisation de matière organique

Exemple C1 : Stabilisation de polypropylène

Les polymères indiqués dans les Tableaux 8 et 9 sont dilués jusqu'à une fraction de monomère SLAES de 0,1 ou 0,2 % en poids avec de la poudre de polypropylène (Profax™ 6501) dans un mélangeur Plastograph™ de Brabender à 200°C pendant 10 minutes. Les co-stabilisants incorporés en plus sont 0,1 % de stéarate de calcium, 0,1 % de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle) et soit 0,05 % de tétrakis-[3-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythrityle (co-stabilisation de type a), soit 0,02 % de 3-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle (co-stabilisation de type b).

La composition ainsi obtenue est pressée dans une presse à une température de surface de 230°C pour former

des feuilles de 1 mm d'épaisseur dans lesquelles des languettes de 1 cm de largeur et 10 cm de longueur sont découpées à l'emporte-pièce. A des fins de comparaison, une autre éprouvette est produite sans stabilisants. Cinq de ces languettes provenant de chaque feuille sont suspendues dans une étuve à circulation d'air chauffée à 135°C et sont examinées par flexion à intervalles de temps réguliers pour rechercher une fragilisation. La décomposition de ces languettes par oxydation est clairement dénotée par la fracture de la languette. La période de temps, en jours, jusqu'à la fracture est une mesure de la stabilité de l'éprouvette.

TABLEAU 8

Période de temps (en jours) jusqu'à fracture des éprouvettes

Stabilisant de l'Ex.	Fraction de monomère SLAES	Type de co-stabilisation	Nombre de jours de vieillissement à l'étuve avant décomposition
B8	0,1 %	a	23
B14	0,1 %	b	15

Une matière de même nature que décrit ci-dessus est transformée de manière classique en pellicules de 0,1 mm d'épaisseur (conditions de pressage : 3 minutes à 260°C, puis trempe dans l'eau froide).

Les pellicules sont exposées contre un fond blanc en utilisant un appareil du type Weather-O-Meter™ 65WR (Atlas Corp.) à une température normale de panneau noir de 65°C. Le processus d'oxydation est suivi au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (absorbance du carbonyle). Une forte absorbance par le carbonyle indique une importante décomposition du polymère. Le Tableau 9 ci-dessous donne la période de temps, en heures, jusqu'à ce que soit atteinte une absorbance par le carbonyle de 0,1.

TABLEAU 9

Période d'exposition (en heures) jusqu'à absorbance par le carbonyle de 0,1

Stabilisant de l'Ex.	Fraction de monomère SLAES	Type de co-stabilisation	Période d'exposition (heures)
B8	0,1 %	a	2000
B8	0,2 %	a	2500
B14	0,1 %	b	2500
B14	0,2 %	b	3900

Exemple C2 : Stabilisation de polyéthylène

Les polymères spécifiés dans le Tableau 10 sont dilués jusqu'à une fraction de monomère SLAES de 0,1 % en poids avec de la poudre de polyéthylène (Statoil™ H870) dans un mélangeur Plastograph™ de Brabender à 180°C pendant 10 minutes. Les co-stabilisants incorporés en plus sont 0,1 % de stéarate de calcium, 0,1 % de phosphite de tris-(2,4-di-*tert*-butylphényle) et 0,02 % de 3-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle.

La composition ainsi obtenue est pressée dans une presse à une température de surface de 200°C pour former des feuilles de 1 mm d'épaisseur dans lesquelles des languettes de 1 cm de largeur et 10 cm de longueur sont découpées à l'emporte-pièce. A des fins de comparaison, une autre éprouvette est produite sans stabilisants. Cinq de ces languettes provenant de chaque feuille sont suspendues dans une étuve à circulation d'air chauffée à 120°C et sont examinées par flexion à intervalles de temps réguliers pour rechercher une fragilisation. La décomposition de ces languettes par oxydation est clairement dénotée par la fracture de la languette. La période de temps, en jours, jusqu'à la fracture est une mesure de la stabilité de l'éprouvette.

TABLEAU 10

Période de temps (en jours) jusqu'à fracture

Stabilisant de l'Ex.	Fraction de monomère SLAES	Nombre de jours de vieillissement à l'étuve avant décomposition
B3	0,1 %	115

C3) Durabilité du polymère modifié

La stabilité à l'oxydation thermique des polymères spécifiés dans le Tableau 11 suivant est déterminée par vieillissement à l'étuve à 115°C dans une atmosphère d'air, conjointement à des analyses IR-TF. Le copolymère est extrait avec un mélange isopropanol/cyclohexane et du chloroforme au reflux dans un appareil de Soxhlet pendant 24 heures avant les essais de stabilité. Le copolymère présente une grande stabilité à l'oxydation thermique comparativement à du polyéthylène non stabilisé, c'est-à-dire que, pour le copolymère, le pic de carbonyle n'apparaît pas après 1 an de vieillissement à l'étuve à 115°C, tandis que le polyéthylène non stabilisé présente un fort pic de carbonyle dans les 2 jours, comme indiqué.

TABLEAU 11

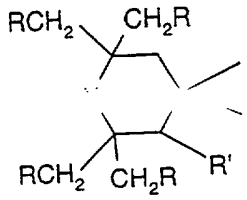
Temps d'apparition du pic de carbonyle (IR-TF)

(Co)polymère de l'Exemple	Azote lié (% en poids)	Pic de carbonyle en IR détectable après
V10	0	48 h
B29	0,2	>8544 h

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère ou copolymère par polymérisation par addition d'une amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée ou d'une amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée avec un ou plusieurs autres monomères éthyléniquement insaturés, caractérisé en ce qu'il consiste à conduire la polymérisation en présence d'un catalyseur du type métallocène.

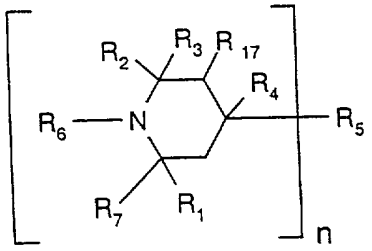
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée comprend une double liaison carbone-carbone et au moins un groupe de formule I



(I)

dans laquelle R et R' sont chacun H, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12}, ou bien des radicaux R adjacents forment ensemble, avec les atomes de carbone qui les joignent, un cycle cyclopentyle ou cyclohexyle, et l'un de R et R' peut en variante être un groupe alcényle en C_2-C_{12} ou un groupe alkyle en C_1-C_8 à substituant alcényle en C_2-C_{12}, cycloalcényle en C_5-C_8 ou bicycloalcényle en C_6-C_9, ou bien R' peut former, avec l'une des liaisons à la position 4, une double liaison éthylénique faisant partie de la structure cyclique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée est un composé de formule Ia



(Ia)

dans laquelle

n est 1 ou 2 ;

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyle en C_1-C_4, ou bien R_2 et R_3 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 et R_{17} sont l'hydrogène, ou bien R_4 et R_{17} forment ensemble une liaison chimique ;

si n = 1,

R_5 est l'hydrogène, OH, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, alcényle en C_3-C_{12}, cycloalkyle en C_5-C_{12}, cyclohexényle, acroyloxy ou acroylamido, un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_3-C_{12} interrompu par un ou plusieurs groupes phénylène ou cyclohexylène, ou un groupe de formule $-X-(CO)_i-R_8$ ou de formule $-O-Si(R_{18})(R_{19})(R_{20})$, ou bien, si R_{17} est l'hydrogène, R_4 et R_5 sont ensemble =O,

si n = 2,

R_5 est un groupe de formule $-X-CO-R_{10}-CO-X$;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_8, phénylalkyle en C_7-C_{11} ou phénylalkyle en C_7-C_{11} substitué sur le noyau phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} et/ou OH ;

R_7 est un groupe alcényle en C_3-C_{12} ou alkyle en C_1-C_4, ou bien R_7 et R_1 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, phénylalcényle en C_8-C_{15} ou phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4, alcényle en C_2-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou est un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4, alcényle en C_2-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R_{10} est une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{12} ou alcénylène en C_2-C_{12}, ou un groupe alcénylène en C_2-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes phényle ou naphtyle ;

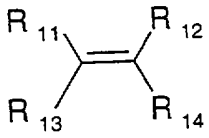
R_{18} et R_{19} sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_8, notamment méthyle ;

R_{20} est un radical hydrocarboné contenant 1 à 18 atomes de carbone ;

X est -NH-, $-NR_9-$ ou -O- ;

à condition que le composé de formule Ia comprenne une double liaison éthylénique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un homopolymère est préparé par polymérisation par addition d'une amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée ou un copolymère est préparé par polymérisation par addition d'une amine à empêchement stérique éthyléniquement insaturée et de 10 à 99 % en poids, par rapport au poids du polymère total, d'un autre monomère éthyléniquement insature de formule II



(II)

dans laquelle

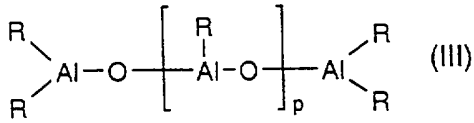
R_{11}, R_{12} et R_{13} sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène, -Cl, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, un groupe phényle, un groupe phényle substitué 1 à 3 fois par -Cl, alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 ; et

R_{14} est défini comme R_{11}, R_{12} ou R_{13}, ou est -CH, un groupe (alkyle en C_1-C_{12})oxycarbonyle, alcanoyloxy en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_{12}.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système utilisé comme catalyseur du type métallocène est constitué par

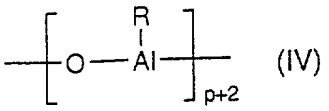
A-1) un composé métallocène et

A-2) un aluminoxane, ayant de préférence la formule (III)



(III)

et/ou la formule (IV)



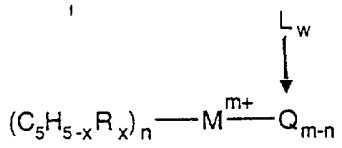
(IV)

les radicaux R dans les formules (III) et (IV) étant identiques ou différents et représentant chacun un groupe alkyle en C_1-C_6, un groupe aryle en C_6-C_{18}, un groupe benzyle ou l'hydrogène, et p étant un nombre entier de 2 à 50 ; ou un composé échangeur d'anions.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur du type métallocène est choisi parmi a) les composés de formule A

$$\{[(R_{21})(R_{22}M)_a]^{an+}an/q[LQ_m]^{q-}\} \qquad (A)$$

dans laquelle a est 1 ou 2, et n et q sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 4, M est le cation d'un métal monovalent à tétravalent choisi parmi les éléments de transition du Groupe IVb à VIIb, VIII ou Ib du Tableau Périodique des Éléments, m est un nombre entier correspondant à la valence de L + q, Q est un atome d'halogène, L est un métal ou non-métal divalent à heptavalent, R_{21} est un π-arène et R_{22} est un π-arène ou l'anion d'un π-arène ; b) les hémi-métallocènes comprenant un anion cyclopentadiényle attaché à un cation de métal de transition ; c) les composés de formule



dans laquelle

M^{m+} est un cation m-valent d'un métal de transition des Groupes IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique, de préférence le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène ou le tungstène ;

$(C_5H_{5-x}R_x)$ est un cycle cyclopentadiényle qui est substitué par zéro à cinq substituants R ;

x est le nombre 0, 1, 2, 3, 4 ou 5 ;

n est 1 ou 2 ;

R est, indépendamment à chaque occurrence, un halogène, un radical hydrocarboné en C_1-C_{20}, un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} substitué par un métalloïde, ou bien deux radicaux R adjacents forment un cycle en C_4-C_{20}, ou bien, si n est 1, R est un groupe B_y-JR'_{z-1-y} dans lequel

J est un élément du Groupe principal Va du Tableau Périodique ayant l'indice de coordination 3 ou un élément du Groupe principal VIa du Tableau Périodique ayant l'indice de coordination 2, de préférence N, P, O ou S,

R' est, indépendamment à chaque occurrence, un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{20} substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène,

z est l'indice de coordination de l'élément J,

y est 0 ou 1,

B, si y est 1, est un pont comprenant un élément du Groupe principal IVa ou Va du Tableau Périodique, par exemple un radical (alkylène en C_1-C_{20})-, di(alkyle en C_1-C_{20})-, alkyl-aryl- en C_7-C_{20} ou di(aryle en C_6-C_{20})-silicium ou -germanium, ou un radical alkyl- ou aryl-phosphine ou -amine,

ou, si n est 2, R est un groupe choisi parmi $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -S(O)-, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, -C(O)-, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe fluoroalkyle en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe fluoroaryle en C_6-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40} ou un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, ou bien R_{10} et R_{11}, dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment ensemble un cycle, et

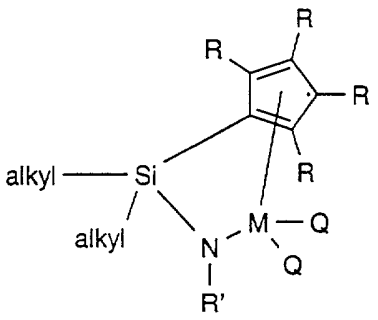
M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain ;

Q est, indépendamment à chaque occurrence, l'hydrogène, un radical hydrocarboné en C_1-C_{50}, un radical hydrocarboné en C_1-C_{50} substitué par un ou plusieurs groupes attracteurs d'électrons, de préférence halogéno ou alcoxy, ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{50} substitué par un métalloïde, le métalloïde étant un élément du Groupe principal IVa du Tableau Périodique, à l'exception des radicaux hydrocarbonés de formule ($C_5H_{5-x}R_x$), ou bien deux radicaux Q forment un groupe alkylidène, oléfine, acétylène ou un radical hydrocarboné cyclométallé ;

L est une base de Lewis neutre, de préférence l'éther de diéthyle, le tétrahydrofuranne, la diméthylaniline, l'aniline, la triméthylphosphine ou la *n*-butylamine ; et

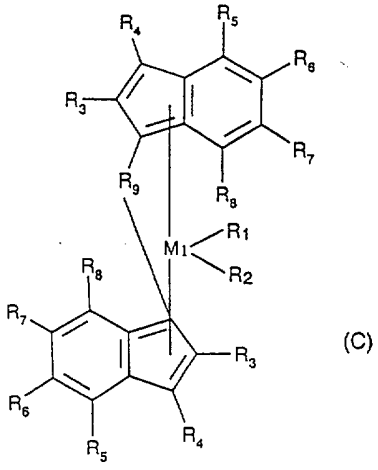
w est un nombre de 0 à 3 ;

d) les composés de formule



dans laquelle M est Ti ou Zr et les autres substituants sont tels que définis ci-dessus ;

e) les composés de formule (C)



(C)

dans laquelle

M_1 est un métal de transition du Groupe IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique ;

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe aryloxy en C_6-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40}, un groupe OH ou un atome d'halogène ;

les radicaux R_3 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} qui peut être halogéné, un groupe aryle en C_6-C_{10} ou un groupe $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ ou PR_2, ou R est un atome d halogene, un groupe alkyle en C_1-C_{10} ou un groupe aryle en C_6-C_{10} ;

R_4 à R_8 sont définis comme R_3, ou bien des radicaux R_4 à R_8 adjacents forment ensemble, avec les atomes qui les joignent, un cycle aromatique ou aliphatique ;

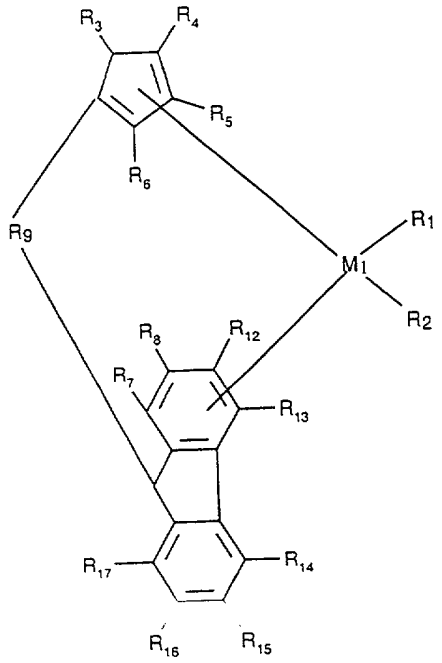
R_9 est un groupe choisi parmi $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe fluoroalkyle en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe fluoroaryle en C_6-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40} ou un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, ou bien R_{10} et R_{11}, dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment ensemble un cycle, et

M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain ;

et

f) les composés de formule (D)



(D)

dans laquelle

M_1 est un métal du Groupe IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique ;

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe aryloxy en C_6-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40}, un groupe OH ou un atome d'halogène ;

les radicaux R_3 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} qui peut être halogéné, un groupe aryle en C_6-C_{10} ou un groupe $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ ou PR_2, où R est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} ou un groupe aryle en C_6-C_{10} ;

R_4 à R_8 sont définis comme R_3, ou bien des radicaux R_4 à R_8 adjacents forment ensemble, avec les atomes qui les joignent, un cycle aromatique ou aliphatique ;

R_9 est un groupe choisi parmi $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$,

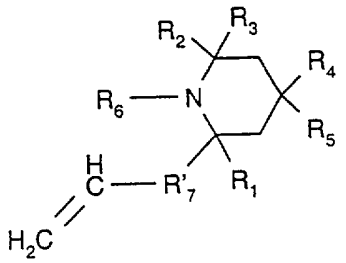
$-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10}, un groupe fluoroalkyle en C_1-C_{10}, un groupe aryle en C_6-C_{10}, un groupe fluoroaryle en C_6-C_{10}, un groupe alcoxy en C_1-C_{10}, un groupe alcényle en C_2-C_{10}, un groupe arylalkyle en C_7-C_{40}, un groupe arylalcényle en C_8-C_{40} ou un groupe alkylaryle en C_7-C_{40}, ou bien R_{10} et R_{11}, dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment ensemble un cycle, et

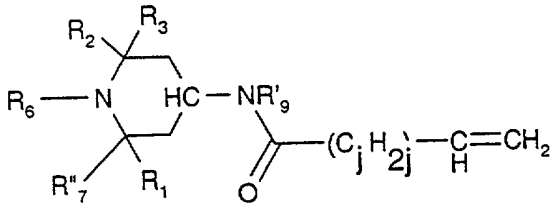
M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain ; et

7. Polymère ou copolymère, caractérisé en ce qu'il peut être obtenu par un procédé selon la revendication 1.

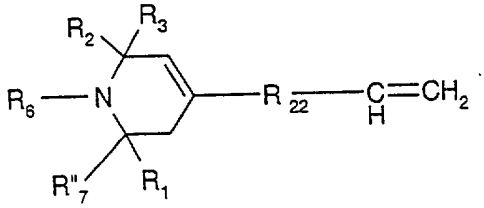
8. Composé caractérisé en ce qu'il répond à la formule V, VI, VII ou VIII



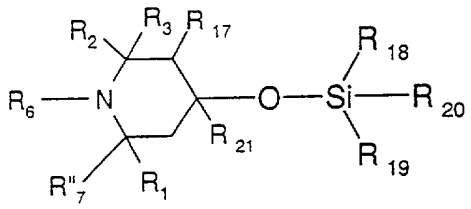
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

dans lesquelles

R_1, R_2 et R_3 sont des groupes alkyle en C_1-C_4, ou bien R_2 et R_3 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 est l'hydrogène ;

R_5 est l'hydrogène, OH, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12} acroyloxy ou acroylamido, ou un groupe de formule $-X-(CO)_i-R_8$ où i est 0 ou 1, ou bien R_4 et R_5 sont ensemble =O ;

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, [illegible] en C_7-C_{11} substitué sur le noyau phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{12} et/ou OH ;

l'indice j est un nombre de 1 à 12 ;

R'_7 est un groupe alkylène en C_1-C_8 ;

R''_7 est un groupe alkyle en C_1-C_4, ou bien R''_7 et R_1 forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{12}, phénylalkyle en C_7-C_{15}, phénylalcényle en C_8-C_{15}, phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R'_9 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ;

R_{18} et R_{19} sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_8 ;

R_{20} est un groupe alcényle en C_3-C_{18}, cycloalcényl-alkyle en C_7-C_{18} ou bicycloalcénylalkyle en C_7-C_{18} ;

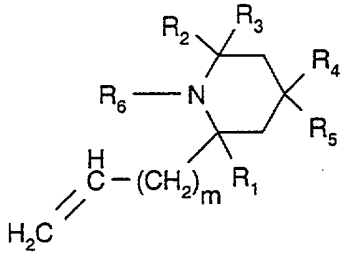
R_{17} et R_{21} sont l'hydrogène, ou bien R_{17} et R_{21} forment ensemble une liaison chimique ;

R_{22} est un groupe alkylène en C_2-C_{16}, un groupe phénylène, un groupe alkylène en C_2-C_{10} interrompu par phénylène ou cyclohexylène, ou un groupe alkylène-phénylène, ayant au total 2 à 16 atomes de carbone ; et

X est -NH-, -NR_9- ou -O- ;

ou est la 1-(but-3-ényl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

9. Composé de formule V selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il répond à la formule Va



(Va)

dans laquelle

m est un nombre de 1 à 8 ;

R_1 est un groupe méthyle ou éthyle ;

R_2 et R_3 sont définis comme R_1 ou forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_{11} ;

R_4 est l'hydrogène et

R_5 est l'hydrogène ou un groupe de formule -X-$(CO)_i$-R_8, l'indice i étant 0 ou 1,

ou bien R_4 et R_5 sont ensemble =O ;

R_6 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} ;

R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18}, phénylalkyle en C_7-C_{15} ou phénylalkyle en C_7-C_{15} substitué sur la portion phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un groupe phényle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;

R_9 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ; et

X est -NH-, -NR_9- ou -O-.

10. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend

A) une matière organique qui est sujette à une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur et/ou la lumière actinique, et

B) comme stabilisant, au moins un polymère ou copolymère selon la revendication 7 et/ou composé selon la revendication 8.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la matière organique est un polymère organique synthétique, notamment un polymère thermoplastique.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend le stabilisant (composant B) en une quantité de 0,01 à 50 % en poids par rapport au poids de la matière organique à stabiliser.

13. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comprend, comme composant supplémentaire C, un ou plusieurs additifs classiques.

14. Utilisation d'un polymère ou copolymère selon la revendication 7 et/ou d'un composé selon la revendication 8 pour stabiliser une matière organique contre une dégradation ou une édification provoquée par l'oxydation, la chaleur et/ou la lumière actinique.

15. Procédé de stabilisation d'une matière organique contre une dégradation ou une édification provoquée par l'oxydation, la chaleur et/ou la lumière actinique, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à ladite matière au moins un polymère ou copolymère selon la revendication 7 et/ou composé selon la revendication 8.

16. Procédé selon la revendication 15 dans lequel la matière organique est un polymère thermoplastique, caractérisé en ce qu'un composé de formule V, VI, VII et/ou VIII est ajouté et mélangé et le mélange obtenu est chauffé.

Numero de la demande nationale

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

BO 7487
BE 9900415

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.7)
D,X	US 5 703 149 A (BRUNNER MARTIN ET AL) 30 décembre 1997 (1997-12-30) * colonne 20, ligne 43 ; abrégé ; colonne 20, ligne 12 - colonne 21, ligne 15 ; colonne 1, ligne 62 - colonne 2, ligne 36 ; colonne 9, ligne 11 - colonne 10, ligne 2 ; colonne 44, ligne 20 *	1-16	C08K5/34 C08F10/00 C08F210/00 C08L39/00 C08L77/00
X	US 4 210 612 A (KARRER FRIEDRICH) 1 juillet 1980 (1980-07-01) * colonne 9, ligne 66-67 ; revendications 1-11 ; colonne 9, ligne 64 - colonne 10, ligne 10 ; colonne 10, ligne 36 - 64 ; colonne 1, ligne 27 - colonne 9, ligne 4 (particulièrement formule II) *	1-4,7, 10-15	
X	US 4 294 949 A (KARRER FRIEDRICH) 13 octobre 1981 (1981-10-13) * colonne 10, ligne 12-13 ; colonne 10, ligne 51 - colonne 11, ligne 51 ; revendications 1-12 ; colonne 1, ligne 33 - colonne 9, ligne 21 *	1,7 10-15	
X	US 4 582 881 A (KVITA VRATISLAV ET AL) 15 avril 1986 (1986-04-15) * revendications 1-11 ; colonne 7, ligne 30-31 ; colonne 6, ligne 11-19 *	1,7	
A	US 5 616 636 A (AVAR LAJOS ET AL) 1 avril 1997 (1997-04-01) * colonne 1, ligne 50 - colonne 4, ligne 46 ; abrégé *	1-11	
A	US 5 637 714 A (STEINMANN ALFRED) 10 juin 1997 (1997-06-10) * revendications 1-6 ; abrégé *	10-16	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
C08K C08F C08L C07D C07F C09K B01J

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
5 février 2001	Hammond, A

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

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)

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

BO 7487
BE 9900415

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.

05-02-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5703149 A	30-12-1997	BR 9602944 A	28-04-1998
		CA 2180073 A	30-12-1996
		EP 0755948 A	29-01-1997
		JP 9012621 A	14-01-1997
		NO 962762 A	30-12-1996
		US 5955522 A	21-09-1999
		ZA 9605517 A	30-12-1996
US 4210612 A	01-07-1980	AU 517364 B	23-07-1981
		AU 3812878 A	24-01-1980
		BR 7804636 A	17-04-1979
		CA 1147097 A	24-05-1983
		DE 2861843 D	08-07-1982
		EP [illegible] A	[illegible]
		IT 1097844 B	31-08-1985
		JP 1728468 C	19-01-1993
		JP 54021489 A	17-02-1979
		JP 63002963 B	21-01-1988
		US 4294949 A	13-10-1981
US 4294949 A	13-10-1981	AU 517364 B	23-07-1981
		AU 3812878 A	24-01-1980
		BR 7804636 A	17-04-1979
		CA 1147097 A	24-05-1983
		DE 2861843 D	08-07-1982
		EP 0000496 A	07-02-1979
		IT 1097844 B	31-08-1985
		JP 1728468 C	19-01-1993
		JP 54021489 A	17-02-1979
		JP 63002963 B	21-01-1988
		US 4210612 A	01-07-1980
US 4582881 A	15-04-1986	CA 1177078 A	30-10-1984
		CA 1180707 A	08-01-1985
		DE 3269341 D	03-04-1986
		EP 0069058 A	05-01-1983
		JP 57212171 A	27-12-1982
		US 4476305 A	09-10-1984
		US 4762926 A	09-08-1988
US 5616636 A	01-04-1997	CH 685055 A	15-03-1995
		DE 4306747 A	16-09-1993
		FR 2688510 A	17-09-1993
		GB 2265377 A,B	29-09-1993
		IT 1261212 B	09-05-1996
		JP 6016873 A	25-01-1994

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

BO 7487
BE 9900415

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.

05-02-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5637714 A	10-06-1997	BR 9402692 A	04-04-1995
		CA 2127730 A	14-01-1995
		EP 0634399 A	18-01-1995
		JP 7070067 A	14-03-1995
		MX 9405324 A	31-01-1995
		SK 82594 A	12-04-1995
		US 5457204 A	10-10-1995
		US 5665885 A	09-09-1997

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82