



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 08 G 73/00
C 08 F 8/30
C 08 L 101/00
C 08 K 5/34

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

626 104

⑳ Numéro de la demande: 14491/77

⑦③ Titulaire(s):
Chimosa Chimica Organica S.p.A., Pontecchio
Marconi/Bologna (IT)

㉒ Date de dépôt: 25.11.1977

③① Priorité(s): 26.11.1976 IT 29812/76

⑦② Inventeur(s):
Giuseppe Cantatore, Casalecchio di
Reno/Bologna (IT)
Paolo Cassandrini, Bologna (IT)

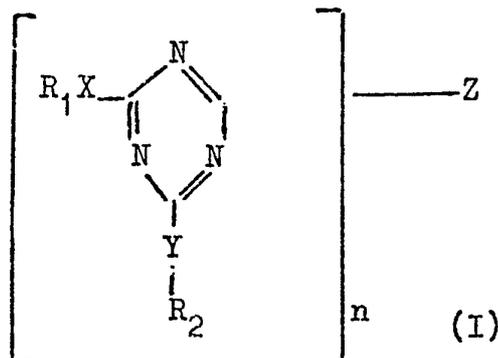
㉔ Brevet délivré le: 30.10.1981

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 30.10.1981

⑦④ Mandataire:
Bovard & Cie., Bern

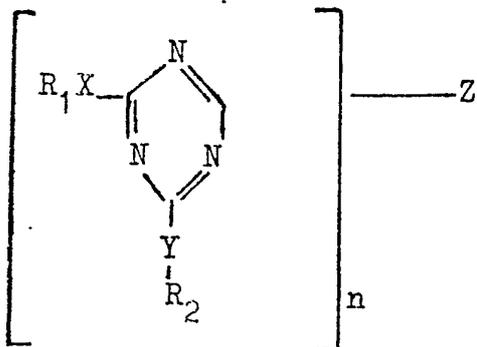
⑤④ **Procédé pour la préparation de nouveaux dérivés pipéridiniques.**

⑤⑦ Les nouveaux composés de la formule I, dans laquelle les substituants R₁, R₂, X, Y et Z ont la signification indiquée dans la revendication 1 et n est un nombre entier compris entre 7 et 2000, sont préparés en faisant réagir une 2-halo-1,3,5-triazine disubstituée en positions 4,6 avec une polyamine. Les composés obtenus sont utilisés pour stabiliser des polymères synthétiques à la lumière, à la chaleur et à l'oxydation.



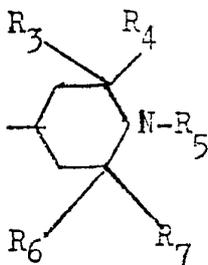
REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation de nouveaux composés de formule



dans laquelle

R₁, R₂, semblables ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un alcoyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 18 C, un cycloalcoyle contenant 5 à 18 C, un aryle non substitué ou substitué contenant 6 à 18 C, un arylalcoyle contenant 7 à 18 C ou un radical pipéridine de formule

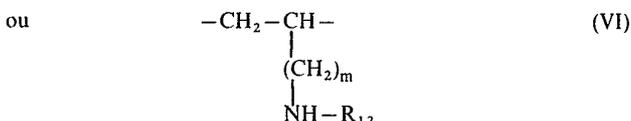
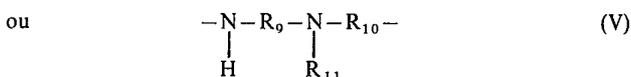
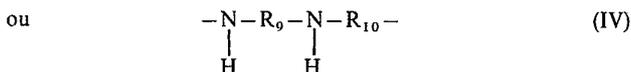


dans laquelle

R₃, R₄, R₆, R₇, semblables ou différents, représentent chacun un alcoyle contenant 1 à 6 C et R₅ représente H, O, un alcoyle contenant 1 à 12 C, un alcényle ou alcinyle contenant 2 à 12 C; X, Y, semblables ou différents, représentent chacun -O-,

-S-, -N-R₈, R₈ étant H ou un alcoyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 18 C, un cycloalcoyle contenant 5 à 18 C, un aryle substitué ou non substitué contenant 6 à 18 C, un arylalcoyle contenant 7 à 18 C ou un radical pipéridine de formule (II); les radicaux R₁-X-, R₂-Y- peuvent également représenter des radicaux de composés hétérocycliques azotés à 5 à 8 termes, fixés au noyau triazine par un atome d'azote de ce radical; n est un nombre entier compris entre 7 et 2000;

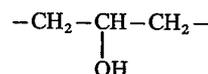
Z représente un radical à n valences, obtainable en éliminant n atomes d'hydrogène actif de polyamines linéaires ou ramifiées contenant au moins 7 groupes amines primaires et/ou secondaires, les polyamines ayant des unités répétitives de formules



dans lesquelles R₉, R₁₀, R₁₁, semblables ou différents, représentent chacun un alcoylène contenant 2 à 12 C, un cycloalcoylène contenant

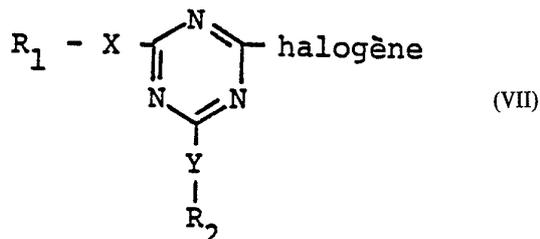
2

5 à 12 C, un arylène contenant 6 à 12 C, un arylalcoylène contenant 7 à 12 C ou un radical



(I) R₁₂ étant un hydrogène, un alcoyle linéaire ou ramifié contenant 6 à 12 C, un cycloalcoyle contenant 5 à 12 C, un aryle substitué ou non substitué contenant 6 à 12 C, un arylalcoyle contenant 7 à 12 C; et m est égal à 0 ou 1,

avec cette condition que les radicaux R₁-X- ou R₂-Y- dans la formule (I) contiennent au moins un radical pipéridine de formule (II), caractérisé en ce qu'on fait réagir une 2-halo-1,3,5-triazine bisubstituée en positions 4, 6 de formule



avec une polyamine linéaire ou ramifiée contenant au moins 7 groupes amines primaires et/ou secondaires, contenant l'unité répétitive de formules (III) ou (IV) ou (V) ou (VI).

(II) 2. Composés de formule (I), préparés par le procédé selon la revendication 1.

3. Utilisation de composés de formule (I) selon la revendication 2 pour stabiliser des polymères synthétiques à la lumière, à la chaleur et à l'oxydation.

4. Utilisation selon la revendication 3 pour stabiliser un polyéthylène haute densité ou basse densité, un polypropylène, des copolymères d'éthylène et de propylène, des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, de polybutadiène, polyisoprène, polystyrène, des copolymères de butadiène et de styrène, des copolymères d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène, et des polyesters.

5. Utilisation selon la revendication 4 pour stabiliser un polyéthylène haute densité ou basse densité.

6. Utilisation selon la revendication 4 pour stabiliser un polypropylène.

7. Utilisation selon l'une des revendications 3 à 6 pour stabiliser les polymères synthétiques sous forme de fibres, de monofilaments, de mèches étirées, de pellicule ou d'objets moulés.

8. Utilisation selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisée en ce que le composé stabilisant de formule (I) est utilisé dans une proportion de 0,1 à 1% en poids du polymère synthétique.

9. Utilisation selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée en ce que les composés de formule (I) sont utilisés en mélange avec d'autres additifs tels qu'antioxydants, phosphites organiques, agents absorbant l'ultraviolet, dérivés organiques du nickel, composés organostanniques, sels métalliques d'acides gras supérieurs et pigments.

La présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation de nouveaux dérivés pipéridiniques de la 1,3,5-triazine, aux nouveaux composés obtenus, par ce procédé et à l'utilisation de ces composés pour stabiliser des polymères synthétiques à la lumière, à la chaleur et à l'oxydation.

De façon générale, les polymères synthétiques font l'objet d'une dégradation importante lorsqu'ils sont soumis à l'action de la lumière solaire ou de toute autre source de lumière ultraviolette. Pour améliorer la résistance à la lumière de ces polymères, on a proposé divers stabilisants dont quelques-uns sont largement utilisés dans

198 g (0,37 mol) de 2-chloro-4,6-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazine, 21,5 g de polyéthylène-imine de poids moléculaire 1050-1350, 14,8 g (0,37 mol) d'hydrate de sodium et 500 ml de xylène sont chauffés au reflux pendant 16 h sous agitation.

Après filtration puis évaporation du solvant à 120°C sous pression réduite (15 mm Hg), on obtient une substance résineuse fragile de couleur jaune clair. P.f. = 131-143°C; N = 20,71%; Cl = 0,12%. Le spectre IR relatif au produit indique la disparition des groupes amines primaires et secondaires présents dans la polyamine de départ.

Exemple 3:

Préparation du dérivé poly[-2,4-bis[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazin-6-yl] de polyéthylène-imine de poids moléculaire 1650-1950

198 g (0,37 mol) de 2-chloro-4,6-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazine, 21,5 g de polyéthylène-imine de poids moléculaire 1650-1950, 14,8 g (0,37 mol) d'hydrate de sodium et 500 ml de xylène sont chauffés au reflux pendant 16 h sous agitation.

Après filtration puis évaporation du solvant à 120°C sous pression réduite (15 mm Hg), on obtient une substance résineuse fragile de couleur jaune clair. P.f. = 161-175°C; N = 20,38%; Cl = 0,23%. Le spectre IR relatif au produit indique la disparition des groupes amines primaires et secondaires présents dans la polyamine de départ.

Exemple 4:

A) Préparation de la 2-chloro-4,6-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)éthylamino]-1,3,5-triazine

184 g (1 mol) de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-éthylaminopipéridine en solution dans 100 ml d'acétone sont ajoutés à un mélange de 92,25 g (0,5 mol) de chlorure de cyanure, de 500 ml d'acétone et de 160 g de glace.

La température du mélange est élevée à 35°C, puis on y ajoute 40 g (1 mol) d'hydrate de sodium en solution dans 100 ml d'eau. Le mélange est agité pendant 6 h à 35-40°C, le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché sur CaCl₂ anhydre. A la cristallisation à partir d'acétone, on obtient une poudre cristalline blanche qui fond à 127-129°C. Teneur en chlore = 7,36% (calculée pour C₂₅H₄₆ClN₇ = 7,40%).

B) Préparation du dérivé poly[-2,4-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)éthylamino]-1,3,5-triazin-6-yl] de polyéthylène-imine de poids moléculaire 450-750

177,4 g (0,37 mol) de 2-chloro-4,6-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)éthylamino]-1,3,5-triazine, 21,5 g de polyéthylène-imine de poids moléculaire 450-750, 14,8 g (0,37 mol) d'hydrate de sodium et 500 ml de xylène sont maintenus au reflux pendant 16 h sous agitation. Après filtration puis évaporation du solvant à 120°C sous pression réduite (15 mm Hg), on obtient une substance résineuse fragile de couleur jaune clair. P.f. = 168-179°C; N = 23,07%; Cl = 0,15%. Le spectre IR relatif au produit indique la disparition des groupes amines primaires et secondaires présents dans la polyamine de départ.

Exemple 5:

Préparation du dérivé poly[-2,4-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)éthylamino]-1,3,5-triazin-6-yl] de polyéthylène-imine de poids moléculaire 1050-1350

177,4 g (0,37 mol) de 2-chloro-4,6-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)éthylamino]-1,3,5-triazine, 21,5 g de polyéthylène-imine de poids moléculaire 1050-1350, 14,8 g (0,37 mol) d'hydrate de sodium et 500 ml de xylène sont maintenus au reflux pendant 16 h sous agitation. Après filtration puis évaporation du solvant à 120°C sous pression réduite (15 mm Hg), on obtient une substance résineuse fragile de couleur jaune clair. P.f. = 156-167°C; N = 22,95%;

Cl = 0,10%. Le spectre IR relatif au produit indique la disparition des groupes amines primaires et secondaires présents dans la polyamine de départ.

Exemple 6:

A) Préparation de la 2-chloro-4,6-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)-1,3,5-triazine d'après le brevet français N° 2181059

18,45 g (0,1 mol) de chlorure de cyanure en suspension dans 600 ml d'eau sont préparés, puis on y ajoute 31,2 g (0,2 mol) de 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et une solution de 8 g (0,2 mol) d'hydrate de sodium dans 20 ml d'eau. Le mélange est agité pendant 30 mn à la température ambiante, puis il est chauffé à 90°C pendant 16 h. Après refroidissement, le précipité est séparé par filtration, lavé et séché sous vide. On obtient une poudre blanche ayant un point de fusion de 277-278°C.

B) Préparation du dérivé poly[2,4-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)-1,3,5-triazin-6-yl] de polyéthylène-imine de poids moléculaire 450-750

139,7 g (0,33 mol) de 2-chloro-4,6-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)-1,3,5-triazine, 19,3 g de polyéthylène-imine de poids moléculaire 450-750, 13,2 g (0,33 mol) d'hydrate de sodium et 800 ml de xylène sont maintenus au reflux pendant 16 h sous agitation. Après filtration puis évaporation du solvant à 120°C sous pression réduite (15 mm Hg), on obtient une substance résineuse fragile de couleur jaune clair. P.f. = 172-195°C; N = 25,88%; Cl = 0,25%. Le spectre IR relatif au produit indique la disparition des groupes amines primaires et secondaires présents dans la polyamine de départ.

Exemple 7:

A) Préparation du copolymère d'hexaméthylènediamine/épichlorhydrine

580 g (5 mol) d'hexaméthylènediamine, 370 g (4 mol) d'épichlorhydrine et 2000 ml d'isopropanol sont maintenus au reflux pendant 10 h. Au cours des 8 dernières heures, on ajoute par petites quantités 160 g (4 mol) d'hydrate de sodium. Après filtration puis évaporation du solvant à 120°C sous vide (12 mm Hg), on obtient une substance cireuse molle de couleur jaune clair, ayant un poids moléculaire de 800. N total = 17,9%; N primaire = 3,27%; N secondaire = 13,78%.

B) Préparation du dérivé poly[-2,4-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-n-butylamino]-1,3,5-triazin-6-yl] du copolymère d'hexaméthylènediamine/épichlorhydrine de poids moléculaire 800

198 g (0,37 mol) de 2-chloro-4,6-bis-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)butylamino]-1,3,5-triazine, 29,6 g du copolymère d'hexaméthylènediamine/épichlorhydrine préparé selon A), 14,8 g (0,37 mol) d'hydrate de sodium et 500 ml de xylène sont maintenus au reflux pendant 16 h sous agitation. Après filtration puis évaporation du solvant à 120°C sous pression réduite (12 mm Hg), on obtient une substance résineuse fragile de couleur jaune clair.

P.f. = 115-130°C; N = 19,12%; Cl = 0,21%. Le spectre IR relatif au produit indique la disparition des groupes amines primaires et secondaires présents dans la polyamine de départ.

Les composés de formule (I) sont très efficaces pour améliorer la résistance à la lumière, à la chaleur et à l'oxydation de polymères synthétiques tels que le polyéthylène haute et basse densité, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, le polybutadiène, le polyisoprène, le polystyrène, les copolymères de butadiène et de styrène, les copolymères d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène, le téréphtalate de polyéthylène et les polyesters insaturés.

Les composés de formule (I) peuvent être utilisés en mélange avec les polymères synthétiques dans différentes proportions selon la nature du polymère, l'utilisation finale et la présence d'autres additifs. De façon générale, il est opportun d'utiliser 0,01 à 5% en

pois des composés de formule (I) par rapport au poids des polymères, de préférence 0,1 à 1%.

Les composés de formule (I) peuvent être incorporés dans les polymères par différents procédés, par exemple par mélange à sec sous forme de poudres ou par mélange humide sous forme d'une solution ou suspension ou sous la forme d'une charge mère. Dans de telles opérations, le polymère synthétique peut être utilisé sous forme de poudre, de granulés, de solution, de suspension ou d'émulsion. Les polymères stabilisés au moyen de produits de formule (I) peuvent servir à fabriquer des objets moulés, des pellicules, des mèches étirées des fibres, des monofilaments ou des produits similaires.

Si nécessaire, d'autres additifs peuvent être ajoutés aux mélanges des composés de formule (I) et des polymères synthétiques, par exemple des antioxydants, des agents absorbant l'ultraviolet, des stabilisants au nickel, des pigments, des charges, des plastifiants, des agents antistatiques, des retardateurs de flammes, des agents lubrifiants, des protecteurs contre la corrosion et des désactivateurs des métaux. A titre d'exemples d'additifs qui peuvent être utilisés en mélange avec les composés de formule (I), on citera en particulier les suivants:

Antioxydants phénoliques tels que 2,6-dibutyltert.-p-crésol, 4,4'-thiobis-(3-méthyl-6-butyltert.-phénol), 1,1,3-tri-(2-méthyl-4-hydroxy-5-butyltert.-phényl)butane, 3-(3,5-dibutyltert.-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle, tétra-bis-(3,5-dibutyltert.-4-hydroxyphényl)propionate de pentaérythrol, tri(3,5-dibutyltert.-4-hydroxybenzyl)isocyanate.

Esters d'acides thiodipropioniques tels que di-n-dodécylthiodipropionate, di-n-octadécylthiodipropionate.

Sulfures et disulfures aliphatiques tels que sulfure de di-n-dodécyle, sulfure de di-n-octadécyle, disulfure de di-n-octadécyle.

Phosphites et thiophosphites aliphatiques, aromatiques ou aliphatiques-aromatiques tels que phosphite de tri-n-dodécyle, phosphite de tri(nonylphényle), trithiophosphite de tri-n-dodécyle, phosphite de phényl-di-n-décyle, diphosphite de di-n-octadécylpenta-érythrol.

Agents absorbant l'ultraviolet tels que 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone, 2-hydroxy-4-n-dodécyloxybenzophénone, 2-(2'-hydroxy-3',5'-dibutyltert.-phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-diamyltert.-phényl)benzotriazole, 3,5-dibutyltert.-4-hydroxybenzoate de 2,4-dibutyltert.-phényle, salicylate de phényle, salicylate de p-butyltert.-phényle, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-dibutyltert.-oxanilide, 2-éthoxy-5-butyltert.-2'-éthylloxanilide.

Stabilisants au nickel tels que 3,5-dibutyltert.-4-hydroxybenzylphosphonate monoéthylrique de Ni, complexe de butylamine/2,2'-thiobis-(4-octyltert.-phénolphénolate) de Ni, dibutyl-dithiocarbamate de Ni, 2,2'-thiobis-(4-octyltert.-phénolphénolate) de Ni, 3,5-dibutyltert.-4-hydroxybenzoate de Ni, complexe de Ni/2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone.

Composés organostanniques tels que dibutylstannomaléate, dibutylstannolaurate, dioctylstannomaléate.

Esters acryliques tels qu' α -cyano- β , β -diphénylacrylate d'éthyle, α -cyano- β -méthyl-4-méthoxycinnamate de méthyle.

Sels métalliques d'acides gras supérieurs tels que stéarate de calcium, de baryum, de cadmium, de zinc, de plomb, de nickel, laurate de calcium, de cadmium, de zinc, de baryum.

Pigments organiques et inorganiques tels que pigments de l'Index des couleurs (Colour Index Pigments) jaune 37, jaune 83, rouge 144, rouge 48:3, bleu 15, vert 7; bioxyde de titane, oxyde de fer ou similaires.

L'efficacité des composés de formule (I) préparés d'après l'invention en tant que stabilisants est illustrée par les exemples qui suivent et dans lesquels les produits des exemples 1 à 7 précédents ont été utilisés dans une composition de polymère synthétique.

Les résultats sont comparés avec ceux qu'on a obtenus en l'absence de stabilisants et en utilisant des stabilisants connus, disponibles dans le commerce.

Exemple 8:

2,5 g des composés définis dans le tableau 1, en solution dans 100 ml de chloroforme, sont mélangés avec 1000 g de polypropylène IF=3,5 (Moplen C, produit par Montedison), 1 g de 3-(3,5-dibutyltert.-4-hydroxyphényl)propionate de n-octadécyle et 1 g de stéarate de calcium. Le solvant est extrait dans un four sous vide à une température de 50°C appliquée pendant 4 h. Le mélange sec ainsi obtenu est ensuite extrudé à une température de 200°C et transformé en granulés, à partir desquels on prépare des plaques de 0,2 mm d'épaisseur par moulage à 200°C. Les plaques sont exposées dans un appareil de test aux intempéries Weather-Ometer 65 WR à une température du panneau noir de 63°C, et on vérifie périodiquement l'augmentation de la teneur en groupes carbonyles (Δ CO) en utilisant des éprouvettes non exposées pour compenser l'absorption initiale du polymère. On calcule ensuite le temps nécessaire ($T_{0,1}$) pour donner un Δ CO (%) de 0,1 à 5,85 μ .

A des fins de comparaison, on prépare une plaque de polymère dans les mêmes conditions sans ajouter les stabilisants de la présente invention, ainsi qu'une plaque à laquelle sont ajoutés 2,5 g d'un stabilisant ordinaire du commerce, la 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Stabilisant	$T_{0,1}$ (h)
Essai de comparaison sans stabilisant à la lumière	200
2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone	720
Composé de l'exemple 1	1670
Composé de l'exemple 2	1620
Composé de l'exemple 3	1530
Composé de l'exemple 4	1760
Composé de l'exemple 5	1710
Composé de l'exemple 6	1870
Composé de l'exemple 7	1690

Exemple 9:

2 g de chacun des composés énumérés dans le tableau 2, mis en solution dans 100 ml de chloroforme, sont mélangés avec 1000 g de polyéthylène haute densité, IF=0,3 (Moplen RO, produit par Montedison), 0,5 g de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tri-(3,5-dibutyltert.-4-hydroxybenzyl)benzène et 1 g de stéarate de calcium. Le solvant est éliminé dans un four sous vide à une température de 50°C pendant 4 h. Le mélange sec obtenu est alors extrudé à une température de 190°C et transformé en granulés, à partir desquels on prépare des plaques de 0,2 mm d'épaisseur par moulage à 200°C.

Les plaques sont exposées dans un appareil Xenotest 150 à une température de 60°C du panneau noir et on vérifie périodiquement l'augmentation des groupes carbonyles (Δ CO), en utilisant des éprouvettes non exposées pour compenser l'absorption initiale du polymère. On calcule le temps ($T_{0,1}$) nécessaire pour donner un Δ CO de 0,1% à 5,85 μ .

A des fins de comparaison, on prépare dans les mêmes conditions des plaques de polymère:

- sans ajouter de stabilisant à la lumière;
- en ajoutant 2 g de 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone;
- en ajoutant 2 g de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate (stabilisant du commerce).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

(Tableau en tête de la page suivante)

Exemple 10:

2 g de chacun des composés énumérés dans le tableau 3 sont mélangés avec 1000 g de polyéthylène basse densité, IF=0,3 (Pertene

Tableau 2

Stabilisant	T _{0,1} (h)
a)	370
b)	1100
c)	2360
Composé de l'exemple 1	3080
Composé de l'exemple 2	2890
Composé de l'exemple 3	2670
Composé de l'exemple 4	3050
Composé de l'exemple 5	2930
Composé de l'exemple 6	3170
Composé de l'exemple 7	2720

ZF 5-1800, produit par Montedison), 0,5 g de 2,6-dibutyltert.-p-crésol et 1 g de stéarate de calcium dans un mélangeur à faible vitesse.

Puis le mélange obtenu est extrudé à 190°C et transformé en granulés, à partir desquels on prépare par moulage à 200°C des plaques de 0,2 mm d'épaisseur que l'on expose dans un Xenotest 150 (température du panneau noir, 60°C). On détermine le temps T_{0,5} nécessaire pour avoir une augmentation de la teneur en groupes carbonyles $\Delta CO = 0,5\%$ à 5,85 μ .

A des fins de comparaison, on prépare des plaques de polymère dans les mêmes conditions, mais:

- sans ajouter de stabilisant à la lumière;
- en ajoutant 2 g de 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone;
- en ajoutant 2 g de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate (stabilisant du commerce).

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

Stabilisant	T _{0,5} (h)
a)	1200
b)	2600
c)	3500
Composé de l'exemple 1	> 5000
Composé de l'exemple 2	> 5000
Composé de l'exemple 3	> 5000
Composé de l'exemple 4	> 5000
Composé de l'exemple 5	> 5000
Composé de l'exemple 6	> 5000
Composé de l'exemple 7	> 5000

Exemple 11:

5 g des composés indiqués dans le tableau 4 sont mélangés, de la manière décrite dans les exemples précédents, avec 1000 g de polypropylène, IF = 10, 2,5 g de diphosphite dioctadécylique de pentaérythrol et 1 g de stéarate de calcium.

Les granulés sont transformés en fibres dans les conditions suivantes:

température de l'extrudeuse	230-240°C
température de la filière	240°C
rapport d'étirage	1:3
titre des multifilaments	2270/200 deniers

Les fibres, montées sur un carton blanc, sont exposées jusqu'à ce qu'elles deviennent fragiles dans un Weather-Ometer 65 WR à une température de 63°C du panneau noir.

D'autres échantillons des mêmes fibres sont soumis à des essais de résistance à l'extraction dans les conditions suivantes: les fibres, montées sur un cadre d'acier inoxydable, sont immergées dans une solution aqueuse contenant 0,5% du détergent du commerce Dixan, maintenue sous agitation à une température de 80°C. Au bout de 10 h de traitement, les fibres sont rincées à l'eau distillée, séchées et

exposées jusqu'à ce qu'elles deviennent fragiles dans un Weather-Ometer 65 WR dans les conditions déjà décrites.

A titre de comparaison, des fibres de polypropylène stabilisées avec les substances suivantes:

- 5 g de 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone,
- 5 g de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate, à la place des produits de la présente invention, sont préparées et traitées dans les mêmes conditions.

Les résultats sont présentés ci-après dans le tableau 4.

Tableau 4

Stabilisant	Fibres non traitées T _(fragilité) (h)	Fibres lavées T _(fragilité) (h)
a)	720	250
b)	1060	250
Composé de l'exemple 1	1290	1200
Composé de l'exemple 2	1210	1200
Composé de l'exemple 3	1250	1180
Composé de l'exemple 4	1350	1250
Composé de l'exemple 5	1260	1210
Composé de l'exemple 6	1300	1260
Composé de l'exemple 7	1170	1030

Exemple 12:

5 g des composés indiqués dans le tableau 5 sont mélangés, de la manière décrite dans les exemples précédents, avec 1000 g de polypropylène (IF = 10), 1 g de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tri-(3,5-dibutyltert.-4-hydroxybenzyl)benzène (antioxydant) et 1 g de stéarate de calcium. Les granulés obtenus sont transformés en fibres dans les conditions décrites dans l'exemple 11.

Des fibres de polypropylène sont préparées avec les mêmes additifs, mais sans antioxydant.

Les fibres obtenues sont exposées jusqu'à ce qu'elles deviennent fragiles dans un four à circulation d'air forcée, maintenu à une température de 120°C. Les résultats sont présentés dans le tableau 5. A titre de comparaison, on a indiqué les résultats obtenus avec 5 g d'un stabilisant du commerce à la place des composés de la formule (I).

Tableau 5

Stabilisant	Temps de fragilisation (h)	
	Avec antioxydant	Sans antioxydant
Composé de l'exemple 1	1280	1100
Composé de l'exemple 2	1200	1130
Composé de l'exemple 3	1120	1070
Composé de l'exemple 4	960	880
Composé de l'exemple 5	1080	950
Composé de l'exemple 6	1370	1210
Composé de l'exemple 7	930	860
Bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate	370	320

Exemple 13:

On prépare des fibres de polypropylène de la manière décrite dans l'exemple 11, en utilisant les additifs suivants pour 1000 g de polymère:

- 5 g du composé préparé selon le mode indiqué dans l'exemple 1;
- 1 g de 1,3,5-tri-(3,5-dibutyltert.-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H, 3H, 5H)trione;
- 1 g de stéarate de calcium;
- 5 g des pigments indiqués dans le tableau 6.

Les fibres obtenues sont exposées jusqu'à ce qu'elles deviennent fragiles dans un Weather-Ometer 65 WR (température du panneau noir, 63°C). Les résultats sont présentés dans le tableau 6, en comparaison avec les chiffres obtenus sans stabilisant à la lumière.

Tableau 6

Pigments	Temps de fragilisation (h)	
	Composé de l'exemple 6	Sans stabilisant à la lumière
Anatase TiO ₂	1200	180
Pigment C.I. jaune 37	1120	200
Pigment C.I. jaune 83	1060	150
Pigment C.I. rouge 144	930	110
Pigment C.I. rouge 48:3	980	130
Pigment C.I. bleu 15	1300	220
Pigment C.I. vert 7	1270	250

Exemple 14:

Les granulés de polyéthylène basse densité préparés de la manière décrite dans l'exemple 10 sont transformés en plaques de 1 mm d'épaisseur par moulage à 200°C.

Au bout de 48 h à la température ambiante, on examine l'aspect des plaques. La présence de stabilisant émergeant à la surface indique manifestement une faible compatibilité avec le polymère. Les résultats de ces observations sont présentés dans le tableau 7.

Tableau 7

Stabilisant	Aspect de la plaque
Bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate	La plaque est opaque en raison de la présence de stabilisant à sa surface
Composé de l'exemple 1	Plaque brillante (absence complète de stabilisant sur la surface)
Composé de l'exemple 2	Plaque brillante (absence complète de stabilisant sur la surface)
Composé de l'exemple 3	Plaque brillante (absence complète de stabilisant sur la surface)
Composé de l'exemple 4	Plaque brillante (absence complète de stabilisant sur la surface)
Composé de l'exemple 5	Plaque brillante (absence complète de stabilisant sur la surface)
Composé de l'exemple 6	Plaque brillante (absence complète de stabilisant sur la surface)
Composé de l'exemple 7	Plaque brillante (absence complète de stabilisant sur la surface)