

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 24047

⑭ Nouveaux 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro [4.5] décanes utilisables comme stabilisants de polymères et leur préparation.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 498/10; C 08 K 5/35; C 08 L 23/00, 55/00; C 09 D 5/38, 7/12.

⑯ Date de dépôt 21 décembre 1981.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : RFA, 24 décembre 1980, n° P 30 49 041.6.

⑳ Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 25-6-1982.

㉑ Déposant : Société dite : SANDOZ SA, société par actions, résidant en Suisse.

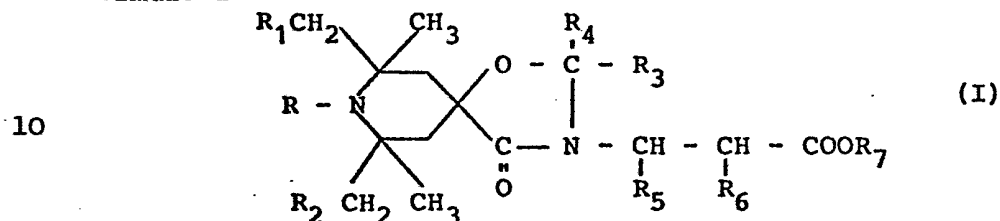
㉒ Invention de : Hans Hinsken, Wolfgang Müller et Hermann Schneider.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire :

La présente invention a pour objet de nouveaux 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes, leur préparation et leur application comme stabilisants de polymères contre les dégradations provoquées par la lumière ultraviolette.

5 L'invention concerne plus particulièrement les 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes répondant à la formule I

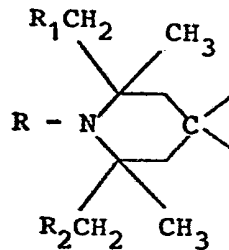


dans laquelle

- 15 R signifie un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone,
 R₁ et R₂ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 20 R₃ et R₄ signifient chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe benzyle, ou bien R₃ signifie un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R₄ signifie un
 25 groupe phényle, alkylphényle dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, chlorophényle, 4-hydroxy-3,5-di-tert.-butylphényle ou naphtyle; ou encore R₃ et R₄ forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un reste cycloalkylidène contenant de 5 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de
 30 carbone, ou un reste de formule (a)

35

[formule (a) voir page suivante]

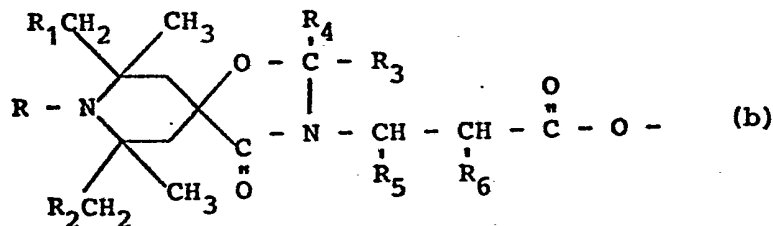


(a)

5

dans laquelle R, R₁ et R₂ ont les significations déjà données,

- 10 R₅ signifie un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, phényle ou alcoxycarbonyle dont le reste alcoxy contient de 1 à 21 atomes de carbone,
- R₆ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et
- 15 R₇ signifie un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 21 atomes de carbone ou alcényle contenant de 2 à 21 atomes de carbone éventuellement monosubstitués par un groupe phényle ou naphthyle et pouvant être interrompus par un atome d'oxygène ou par un reste
- 20 alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle, alkylphényle dont le reste alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, cycloalkyle contenant de 5 à 12 atomes de carbone ou un reste hydrocarboné aliphatique contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être interrompu par
- 25 un atome d'oxygène ou par un reste alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, ce reste hydrocarboné portant de 1 à 3 substituants choisis parmi les groupes alkylcarbonyloxy dont le reste alkyle contient de 1 à 21 atomes de carbone et les restes de
- 30 formule (b)



35

dans laquelle R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ ont les significations déjà données.

Les symboles qui apparaissent plus d'une fois dans les composés de formule I peuvent avoir des significations identiques ou différentes, sauf mention contraire. Tous les groupes alkyle contenant 3 et plus de 3 atomes de carbone peuvent être linéaires ou ramifiés.

Lorsque R signifie un groupe alkyle, il s'agit de préférence d'un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier d'un groupe méthyle. R signifie de préférence R', c'est-à-dire un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle; en particulier R a la signification de R", c'est-à-dire un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, plus particulièrement un atome d'hydrogène.

R₁ et R₂ signifient de préférence chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène.

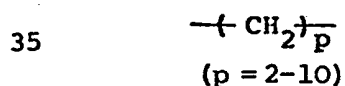
R₃ signifie de préférence R₃['], c'est-à-dire un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe benzyle ou bien R₃['] et R₄ forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un reste cycloalkylidène contenant de 5 à 12 atomes de carbone. En particulier, R₃ signifie R₃["], c'est-à-dire un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou bien R₃["] et R₄ forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un reste cyclopentylidène, cyclohexylidène ou cyclododécylidène, de préférence un reste cyclododécylidène.

Lorsque R₄ ne forme pas, ensemble avec R₃ et l'atome de carbone auquel R₃ et R₄ sont liés, un reste cycloalkylidène, il signifie de préférence R₄['], c'est-à-dire un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe benzyle ou, lorsque R₃ signifie un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, un groupe phényle. En particulier R₄ a la signification de R₄["], c'est-à-dire un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone. Lorsque R₃ représen-

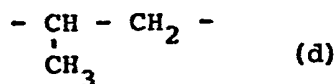
te un atome d'hydrogène, R_4 signifie de préférence un groupe isopropyle, n-butyle, isobutyle, n-pentyle, isopentyle, hexyle, heptyle, nonyle, undécyle ou phényle, de préférence l'un des groupes alkyle cités. Lorsque R_3 signifie un groupe alkyle, il s'agit de préférence d'un groupe méthyle ou éthyle. Lorsque R_3 signifie un groupe méthyle, R_4 représente de préférence un groupe méthyle, éthyle, propyle, hexyle ou nonyle. Lorsque R_3 signifie un groupe éthyle, R_4 signifie de préférence un groupe éthyle ou n-pentyle. R_3 et R_4 représentent de préférence des groupes alkyle en C_{1-4} identiques, ou bien ils forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, l'un des restes cycloalkylidènes cités. Plus particulièrement, R_3 et R_4 forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un reste cyclododécylidène.

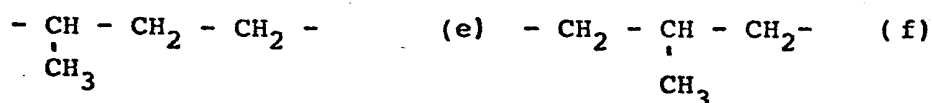
R_5 signifie de préférence R_5' , c'est-à-dire un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, de préférence un atome d'hydrogène. R_6 représente de préférence un atome d'hydrogène.

R_7 signifie de préférence R_7' , c'est-à-dire un groupe alkyle contenant de 1 à 21 atomes de carbone ou un groupe alcényle contenant de 2 à 22 atomes de carbone, ces deux groupes pouvant être interrompus par un atome d'oxygène ou par un reste alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant 5 ou 6 atomes de carbone, un groupe phénylalkyle dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe alkylphényle dont le reste alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone ou un reste polyvalent saturé répondant à l'une des formules c) à m) ci-après et comportant sur les valences libres d'autres restes de formule b) ou des groupes alkylcarbonyloxy dont le reste alkyle contient de 1 à 21 atomes de carbone:

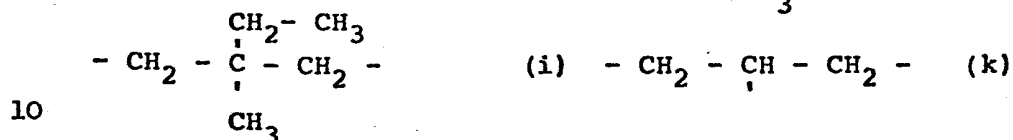
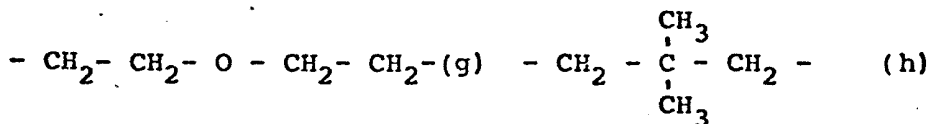


(c)

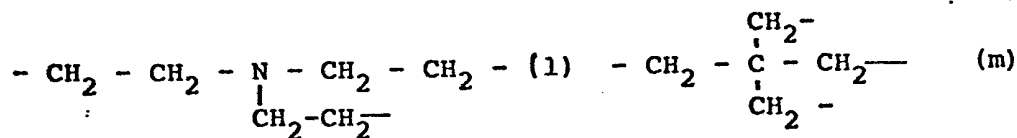




5



10

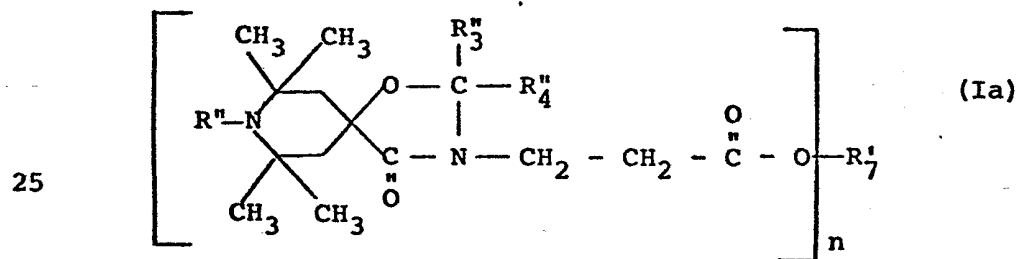


15

R_7 signifie de préférence R_7'' , c'est-à-dire un groupe alkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone ou l'un des restes de formules c) à i).

Les composés préférés de formule I sont ceux répondant à la formule Ia

20



25

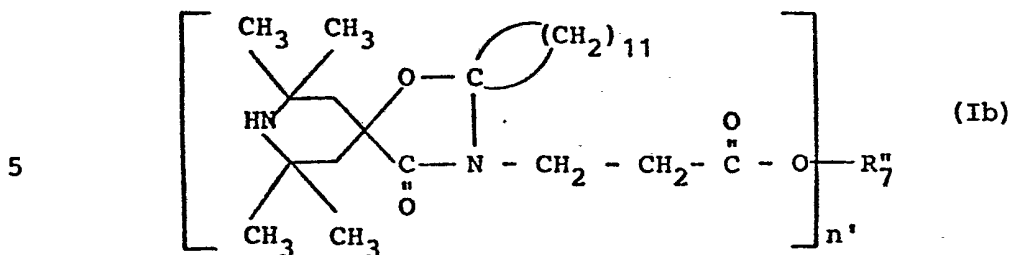
dans laquelle n signifie un nombre entier de 1 à 4 inclus, de préférence 1 ou 2, et R'' , R_3'' , R_4'' et R_7' ont les significations déjà données,

30

et plus particulièrement ceux répondant à la formule Ib

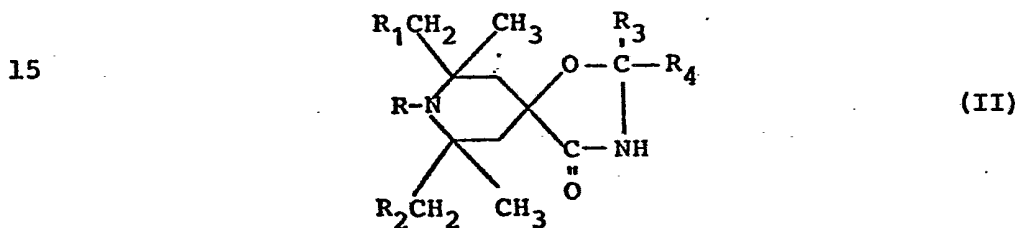
35

(formule Ib voir page suivante)

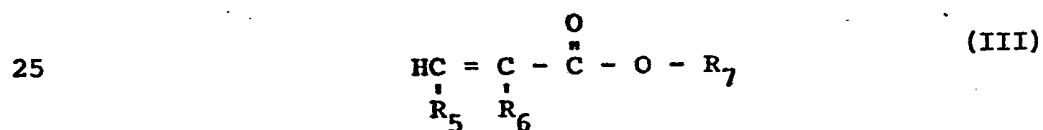


dans laquelle n' signifie 1 ou 2 et R_7'' a la signification déjà donnée.

10 Conformément au procédé de l'invention, pour préparer les composés de formule I on fait réagir, en présence d'un catalyseur basique, un composé de formule II



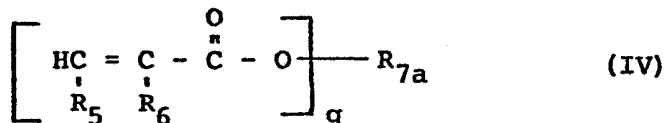
20 dans laquelle R , R_1 , R_2 , R_3 et R_4 ont les significations déjà données, avec un composé de formule III



dans laquelle R_5 , R_6 et R_7 ont les significations déjà données. Lorsque le symbole R_7 contient un ou plusieurs restes de formule b), ceux-ci peuvent être introduits par des réactions successives, avant la réaction finale des composés de formules II et III ou, lorsque tous les restes de formule b) contenus dans la molécule sont identiques, les composés de formule I peuvent être formés par réaction

30

35 de q moles d'un composé de formule II avec un composé de formule IV



5

dans laquelle R_5 et R_6 ont les significations déjà données, q signifie un nombre entier de 2 à 4 inclus et R_{7a} représente un reste hydrocarboné aliphatique contenant de 2 à 20 atomes de carbone qui peut être interrompu par un atome d'oxygène ou par un groupe alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone et qui porte r groupes alkylcarbonyloxy dont le reste alkyle contient de 1 à 21 atomes de carbone, r signifiant 0,1 ou 2 et la somme ($q + r$) devant être ≤ 4 .

15

La réaction d'addition peut être effectuée sous les conditions d'une addition selon Michael, telle qu'elle est décrite dans Organic Réactions, Vol. 10, pages 179 et suivantes (1959). On opère de préférence dans un solvant inerte à une température comprise entre 50 et 150°, de préférence entre 80 et 120°. Comme catalyseur alcalin, on utilise de préférence un métal alcalin, en particulier le sodium.

20

Les composés de formule II et leur préparation sont décrits dans la demande de brevet allemand n° 2 606 026. Les composés de formules III et IV sont connus ou peuvent être préparés selon des méthodes connues.

25

L'invention concerne aussi l'application des composés de formule I en tant que stabilisants de polymères contre la dégradation des rayons ultraviolets. Par rapport aux composés de formule II, les composés de formule I font preuve d'une meilleure solubilité et miscibilité avec les solvants et les polymères et prépolymères liquides, ce qui permet de les utiliser pour une large gamme de polymères.

30

La proportion de composés de formule I à utiliser pour les polymères à stabiliser est avantageusement comprise entre 0,01 et 5% en poids, de préférence entre 0,02 et

35

1% en poids. On peut ajouter le stabilisant avant, pendant ou après l'étape de polymérisation, sous une forme solide, en solution ou, de préférence, sous la forme d'un concentré liquide contenant de 20 à 80% en poids d'un composé de formule I. Les composés de formule I peuvent également être mis en jeu sous la forme de mélanges préparatoires solides ("Masterbatch") contenant de 20 à 80% en poids d'un composé de formule I et de 80 à 20% en poids d'une matière polymère solide identique ou compatible avec la matière polymère à stabiliser.

Les matières polymères appropriées comprennent des matières plastiques telles que le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, le chlorure de polyvinyle, les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, le polyacrylonitrile, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène, les terpolymères d'acrylates /styrène/acrylonitrile, styrène/acrylonitrile et styrène/butadiène. On peut également utiliser les composés de formule I pour stabiliser d'autres matières plastiques telles que le polybutylène, le polystyrène, le polyéthylène chloré, les polycarbonates, le polyméthacrylate de méthyle, l'oxyde de polyphénylène, l'oxyde de polypropylène, les polyacétals, les résines phénolformaldéhyde et les résines époxy. Les matières plastiques préférées, sont le polypropylène, le polyéthylène, les copolymères d'éthylène et de propylène, et les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène. On peut également stabiliser des polymères naturels, par exemple le caoutchouc ou des lubrifiants contenant une matière polymère.

Les composés de formule I peuvent être incorporés selon des méthodes connues aux matières à protéger. Un aspect particulièrement intéressant de l'invention est représenté par le fait de pouvoir mélanger les composés de l'invention avec des polymères thermoplastiques à l'état de masse fondue, par exemple dans un mélangeur pour masse en fusion, ou pendant la fabrication d'articles façonnés, par

exemple des feuilles, des tubes, des fibres et des mousses par extrusion, moulage par injection, moulage par soufflage, filage ou enrobage de câbles.

Il n'est pas nécessaire que la matière polymère soit entièrement polymérisée avant de la mélanger avec les composés de l'invention. Les composés de l'invention peuvent être mélangés avec un monomère, un prépolymère ou un pré-condensat, et la réaction de polymérisation ou de condensation peut être effectuée ultérieurement. Ceci constitue la méthode d'incorporation préférée des composés de l'invention dans les polymères thermodurcissables, car ceux-ci peuvent être mélangés à l'état de fusion.

Les composés de formule I peuvent être utilisés seuls ou en association avec d'autres stabilisants, par exemple des anti-oxydants. Comme exemples de tels produits, on peut citer des composés phénoliques stériquement encombrés, des dérivés du soufre ou du phosphore, ou leurs mélanges. A titre d'exemples, on peut nommer les benzo-furanne-2-ones, les indoline-2-ones et les phénols stériquement encombrés tels que le stéarate de β -(4-hydroxy-3,5-ditert.-butylphényl)-propionyle, le tétrakis-[méthylène-3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxy-phényl)-propionate]-méthane, le 1,3,3-tris-(2-méthyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphényl)-butane, la 1,3,5-tris-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, le téréphthalate de bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-dithiol, l'isocyanurate de tris-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxybenzyle), le triester de l'acide β -(4-hydroxy-3,5-ditert.-butylphényl)propionique avec la 1,3,4-tris-(2-hydroxyéthyl)-5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, le diester 3,3-bis-(4-hydroxy-3-tert.-butylphényl)-butyrique du glycol, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)benzène, le téréphthalate de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tert.-butylphényle), le 4,4'-méthylène-bis-(2,6-ditert.-butylphénol), le 4,4'-butylidène-bis-(tert.-butyl-méta-crésol), le 4,4'-thio-bis-

(2-tert.-butyl-5-méthyl-phénol), le 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tert.-butyl-phénol).

Comme exemples de co-stabilisants anti-oxydants contenant du soufre, on peut citer par exemple le thiodi-
5 propionate de distéaryle, le thiodipropionate de dilauryle, le tétrakis(méthylène-3-hexylthiopropionate)-méthane, le tétrakis-(méthylène-3-dodécylthiopropionate)-méthane et le disulfure de dioctadécyle. Les co-stabilisants contenant du phosphore sont par exemple le phosphite de trinonyl-
10 phényle, le 4,9-distéaryl-3,5,8,10-tétraoxadiphosphaspiroundécane, le phosphite de tris-(2,4-ditert.-butylphényle) et le diphosphonite de tétrakis-(2,3-ditert.-butylphényl)-4,4'-biphénylylène. On peut également ajouter d'autres additifs, tels que des dérivés aminoaryliques, des absor-
15 bants de rayons ultraviolets ou des stabilisants contre la lumière, par exemple le 2-(2-hydroxyphényl)-benzotriazole, la 2-hydroxybenzophénone, le 1,3-bis-(2-hydroxybenzoyl)benzène, les salicylates, les cinnamates, les benzoates et les benzoates substitués, des amines stériquement encombrées
20 et des diamides de l'acide oxalique. On peut aussi ajouter d'autres types d'additifs, par exemple des retardateurs de flamme et des agents anti-statiques.

Les composés de formule I sont particulièrement indiqués pour les revêtements contenant des polymères
25 organiques, en particulier les peintures de finition pour automobiles.

Les peintures de finition pour automobiles se composent généralement de solutions ou de dispersions de polymères organiques ou de précurseurs de polymères dans
30 des solvants organiques. La majorité de ces peintures sont des peintures au four qui requièrent un traitement à la chaleur, généralement au-dessus de 100°, afin de durcir en une période acceptable après avoir été appliquées sur la couche primaire recouvrant la surface métallique. L'effet
35 de ce traitement à la chaleur permet d'accélérer la réaction chimique entre les précurseurs de polymères par ther-

mofixation ou de mettre en fusion les particules d'un polymère thermoplastique.

De nombreuses peintures de finition pour automobiles sont des peintures métalliques contenant des pellicules métalliques, généralement d'aluminium, de manière à produire des effets optiques dus à la réflexion de la lumière. De telles peintures sont souvent des systèmes à deux couches comprenant une couche de vernis appliquée sur une première couche de peinture contenant les pigments et les pellicules métalliques. Ces peintures métalliques à deux couches ont particulièrement besoin d'être stabilisés contre le rayonnement ultraviolet, en particulier dans la couche de vernis, étant donné que le polymère de ces vernis n'est pas protégé par des pigments susceptibles d'absorber la lumière et qu'il est exposé à une radiation pratiquement double au moins, en raison de la réflexion de la lumière par la sous-couche métallique.

Les composés de formule I sont particulièrement appropriés pour les peintures au four, en particulier pour la couche supérieure des peintures métalliques à deux couches.

Les composés de formule I peuvent être utilisés comme stabilisants contre les rayons ultraviolets dans un grand nombre de peintures liquides, par exemple celles à base d'une association de résines mélamine formaldéhyde avec des résines de polyesters modifiés aux huiles, les résines de polyacrylate avec des agents de réticulation ou des polyesters saturés ou les résines de polyacrylates auto-réticulés ou les résines de polyacrylates copolymérisés avec du styrène.

Comme autres exemples, on peut citer les peintures à deux composants à base d'un di-isocyanate aliphatique ou aromatique et une résine de polyacrylates, de polyesters ou de polyéthers contenant des groupes hydroxy. On peut également stabiliser des résines de polyacrylates thermoplastiques, ces dernières étant particulièrement appropriées

pour les peintures métallisées et également les résines de polyacrylates contenant un agent de réticulation en association avec des résines mélamine formaldéhyde éthérifiées par du butanol, ainsi que des résines de polyacrylates contenant des groupes hydroxy durcies par des diisocyanates aliphatiques.

Les composés de formule I peuvent être ajoutés à la peinture à un stade quelconque de sa fabrication, sous forme solide ou de solution, de préférence sous la forme d'un concentré liquide dans un solvant à base d'hydrocarbures.

L'addition de 0,02 à 5% en poids, de préférence de 0,2 à 2% en poids d'un ou de plusieurs composés de formule I, améliore nettement la stabilité à la lumière et aux intempéries des pigments organiques contenus dans les peintures au four. Par ailleurs, les composés de formule I réduisent la tendance aux craquelures capillaires et la perte du brillant dues aux intempéries. Cet avantage s'applique également, de manière surprenante, aux peintures métalliques et on obtient une excellente stabilité à long terme des vernis de finition dans les systèmes de peintures métallisées à deux couches. Dans de telles peintures, les composés de formule I peuvent être ajoutés à la couche de base métallique et/ou au vernis de finition, de préférence uniquement au vernis de finition.

L'invention comprend également les matières polymères stabilisées contenant un ou plusieurs composés de formule I, en particulier les peintures, de préférence les peintures à deux couches pour automobiles, sous forme liquide avant l'application ou sous la forme d'une couche durcie après l'application sur un substrat.

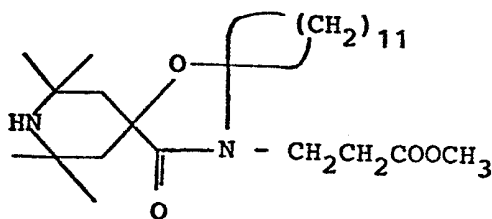
Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Les parties s'entendent en poids et les températures sont toutes indiquées en degrés Celsius.

Exemple 1

On chauffe à 120° pendant 2 heures, un mélange composé de 10 parties de diméthylsulfoxyde, de 10 parties de 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2]-
 5 heneicosane-21-one et de 0,034 partie de sodium métallique. A ce mélange, on ajoute ensuite en l'espace de 10 minutes 9,5 parties d'acrylate de méthyle et on agite le tout pendant 5 heures à 110°. Après avoir versé le mélange réactionnel sur de l'eau glacée, on l'extrait avec de
 10 l'éther, on sèche la phase étherée sur du sulfate de magnésium et on l'évapore. On chromatographie le résidu d'évaporation sur gel de silice en utilisant, comme éluant, un mélange de toluène, de dioxanne et d'ammoniaque concentrée dans le rapport 50:50:1 parts en volume. On re-
 15 cristallise ensuite le composé dans un mélange de méthanol et d'eau.

Le produit obtenu, la 2,2,4,4-tétraméthyl-7-(β-méthoxycarbonyl-éthyl)-7-oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2] heneicosane-21-one, répond à la formule

20



25

et se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 109-112°.

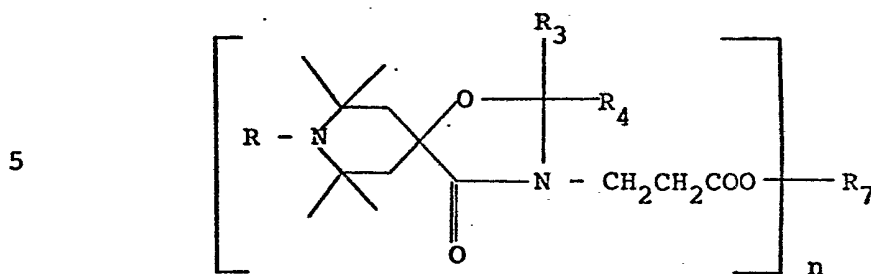
Exemples 2 à 7

30

En procédant comme décrit à l'exemple 1 et en utilisant des produits de départ appropriés, on peut préparer les composés spécifiés dans le tableau suivant qui répondent à la formule

35

(formule voir page suivante)



10

Exemple	R	R ₃	R ₄	R ₇	n
2	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1
3	H	CH ₃	CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1
4	H	CH ₃	CH ₃	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	1
5	CH ₃	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-}$		$-\text{CH}_3$	1
6	CH ₃	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-}$		$-\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	1
7	H	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-}$		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$	2

15

20

25 Exemple d'application A

Dans un malaxeur, on incorpore à 180° 0,5% en poids du composé de l'exemple 1 dans du polypropylène (ne contenant pas de stabilisant aux rayons ultraviolets). On comprime la masse résultante en une plaque de 3 mm d'épaisseur et en une feuille de 0,3 mm d'épaisseur. Cette

30 feuille est exposée à la lumière d'un appareil "Atlas Weatherometer WRC 600" comportant une lampe au xénon et on détermine les effets de la lumière ultraviolette en mesurant la croissance en intensité de la bande d'absorption

35 du groupe carboxy dans l'infrarouge à 5,8 μ. On mesure, selon la méthode d'essai DIN 53453, la modification de la

résistance aux chocs sur des échantillons coupés dans la plaque de 3 mm d'épaisseur après exposition de ces échantillons à l'"Atlas Weatherometer". Dans les deux cas, les échantillons contenant le composé de l'exemple 1 font 5 preuve d'une meilleure stabilité que les échantillons ne contenant pas de composé de l'invention.

Exemple d'application B

On utilise une peinture métallisée pour automobile à 2 couches, comprenant une première couche de peinture 10 et un vernis de finition ayant la composition suivante:

a) couche de peinture de base

- 12,6 parties d'une résine de polyacrylate disponible dans le commerce, à laquelle on a ajouté un agent de réticulation tel que défini dans DIN 53 186 (Viacryl SC 344, Vianova, Vienne, livrée sous la forme d'une 15 solution à 50% dans du xylène/butanol 4:1),
- 2,19 parties de résine de mélamine étherifiée par du butanol, disponible dans le commerce, de réactivité moyenne, préparée par condensation d'une mole de 20 mélamine avec 3-6 moles de formaldéhyde, suivie d'une étherification avec 3-6 moles de butanol selon DIN 53 187 (Maprenal MF 800, Casella, vendue sous la forme d'une solution à 72% dans l'isobutanol),
- 0,96 partie de butanol,
- 25 0,26 partie de silice colloïdale,
- 7,05 parties de xylène,
- 52,0 parties d'une solution à 20% d'acétate butyrate de cellulose ayant la composition en poids suivante:
- 20% d'acétate butyrate de cellulose: teneur en 30 acétyle 13,6%, teneur en butyryle 38,7%, teneur en hydroxyle 1,25%, la viscosité d'une solution à 20% dans l'acétone étant de 200 cp,
- 10% de butanol,
- 35% de xylène, et
- 35 35% d'acétate de butyle,
- 6,8 parties d'une pâte d'aluminium non pelliculante

fournie sous la forme d'une suspension à 65% dans l'acétate d'alkylglycol selon DIN 55 923, 18,14 parties d'acétate de butyle, et 0,3 partie de bleu de phtalocyanine cuivrique (C.I. Pigment Blue 15:1).

b) vernis de finition

80,00 parties d'une résine de polyacrylate (comme pour la peinture de base),
13,75 parties d'une résine de mélamine (comme décrit pour la peinture de base),
4,50 parties de glycolate de butyle,
7,50 parties d'un solvant à base d'un hydrocarbure aromatique, point d'ébullition 186-212°,
6,00 parties d'un solvant à base d'hydrocarbure aromatique, point d'ébullition 155-178°.

c) Application

On applique, par pulvérisation sur une épaisseur d'environ 20 microns, la première couche de peinture sur des plaques métalliques traitées par une couche d'impression. Cette peinture est exempte de stabilisants contre les effets de la lumière ultraviolette. Après séchage de cette couche de peinture, on pulvérise les plaques avec

i) un vernis de finition tel que décrit sous b) ci-dessus, ne contenant pas de stabilisant contre le rayonnement ultraviolet, ou

ii) un vernis de finition tel que décrit sous b) ci-dessus, contenant 1 partie (c'est-à-dire 1% en poids), du composé de l'exemple lb), ajouté sous la forme d'une solution à 80% dans le xylène.

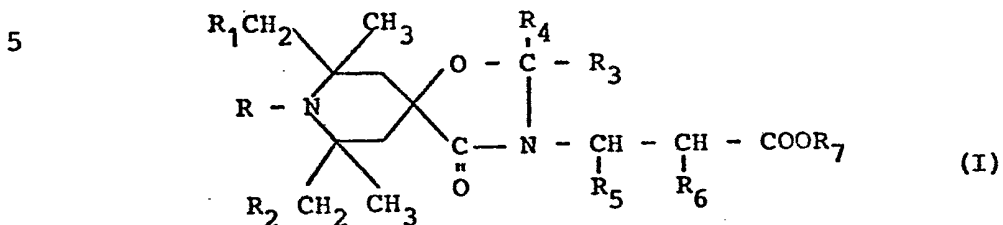
On traite ces plaques dans un four à 140° pendant 30 minutes. Soumises à des essais d'exposition à la lumière ultraviolette, les plaques métalliques traitées avec le vernis de finition ii) montrent de bons résultats; en particulier elles font preuve d'une bonne stabilité.

Les composés des exemples 2 à 7 peuvent être

utilisés comme décrit dans les exemples d'application
A et B.

REVENDEICATIONS

1.- Nouveaux 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5] décanes, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule I



10

dans laquelle

R signifie un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone,

15 R_1 et R_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

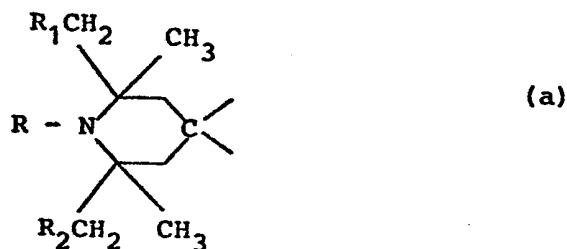
R_3 et R_4 signifient chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe benzyle, ou bien R_3

20 signifie un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R_4 signifie un groupe phényle, alkylphényle dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, chlorophényle, 4-hydroxy-3,5-di-tert.-butylphényle ou naphthyle; ou encore

25 R_3 et R_4 forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un reste cycloalkylidène contenant de 5 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste de formule (a)

30

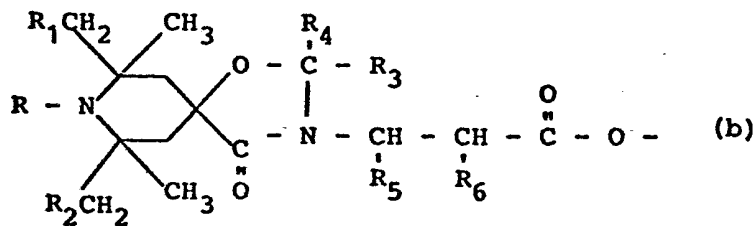
[formule (a) voir page suivante]



dans laquelle R, R₁ et R₂ ont les significations déjà données,

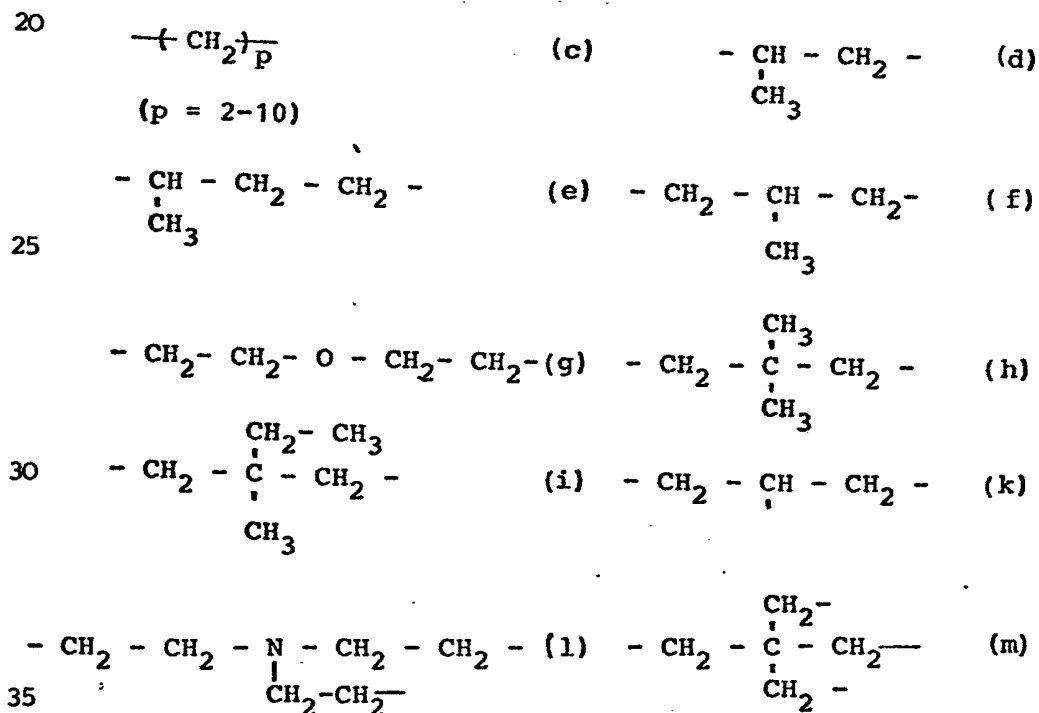
10 R₅ signifie un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, phényle ou alcoxycarbonyle dont le reste alcoxy contient de 1 à 21 atomes de carbone,

R₆ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et
 15 R₇ signifie un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 21 atomes de carbone ou alcényle contenant de 2 à 21 atomes de carbone éventuellement monosubstitués par un groupe phényle ou naphthyle et pouvant être interrompus par un atome d'oxygène ou par un reste
 20 alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle, alkylphényle dont le reste alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, cycloalkyle contenant de 5 à 12 atomes de carbone ou un reste hydrocarboné aliphatique contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être interrompu par
 25 un atome d'oxygène ou par un reste alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, ce reste hydrocarboné portant de 1 à 3 substituants choisis parmi les groupes alkylcarbonyloxy dont le reste alkyle
 30 contient de 1 à 21 atomes de carbone et les restes de formule (b)

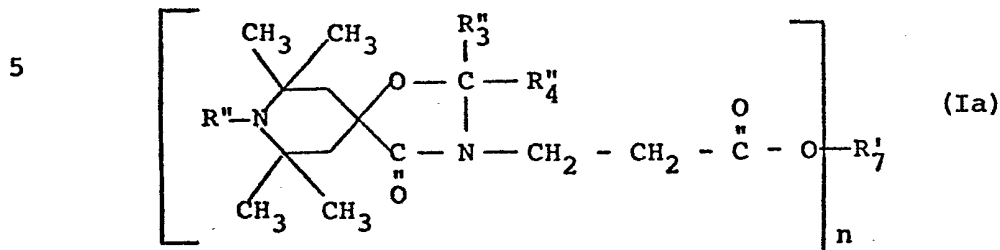


dans laquelle R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ ont les significations déjà données.

2.- Les 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R₇ représente un groupe alkyle contenant de 1 à 21 atomes de carbone ou un groupe alcényle contenant de 2 à 22 atomes de carbone, ces deux groupes pouvant être interrompus par un atome d'oxygène ou par un reste alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant 5 ou 6 atomes de carbone, un groupe phénylalkyle dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe alkylphényle dont le reste alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone ou un reste polyvalent saturé répondant à l'une des formules c) à m) ci-après et comportant, sur les valences libres, d'autres restes de formule b) tels que spécifiés à la revendication 1 ou des groupes alkylcarbonyloxy dont le reste alkyle contient de 1 à 21 atomes de carbone :



3.- Nouveaux 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5] décanes, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule Ia



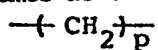
10 dans laquelle

R'' représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
R₃'' signifie un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone;

15 R₄'' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

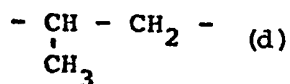
ou bien R₃'' et R₄'' forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un groupe cyclopentylène, cyclohexylidène ou cyclododécylidène,

20 R₇' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 21 atomes de carbone ou un groupe alcényle contenant de 2 à 22 atomes de carbone, ces groupes pouvant être interrompus par un atome d'oxygène ou par un reste alkylimino dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle contenant 5 ou 6 atomes de carbone,
25 un groupe phénylalkyle dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe alkylphényle dont le reste alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone ou un reste polyvalent saturé répondant à l'une des formules c) à m) ci-après
30 et comportant, sur les valences libres, d'autres restes de formule b) tels que spécifiés à la revendication 1 ou des groupes alkylcarbonyloxy dont le reste alkyle contient de 1 à 21 atomes de carbone :



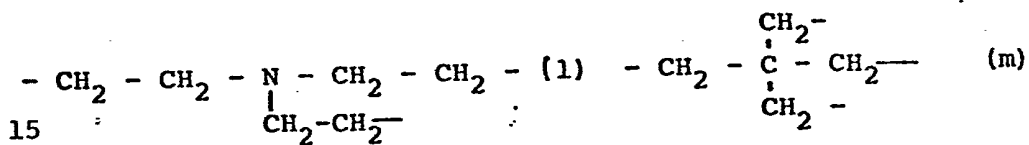
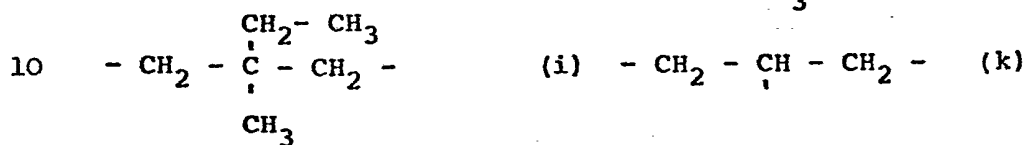
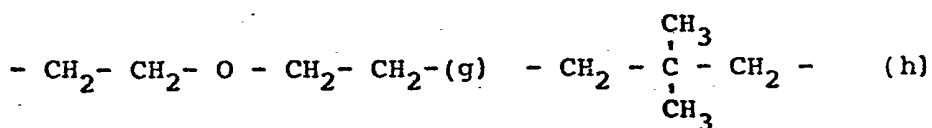
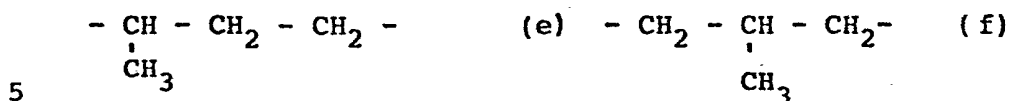
(p = 2-10)

(c)



(d)

35

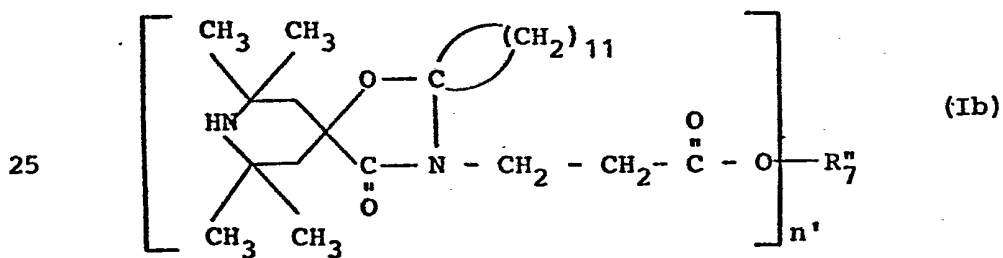


et

n signifie un nombre entier de 1 à 4 inclus.

4.- Nouveaux 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]

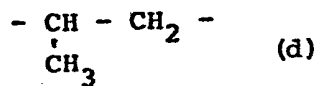
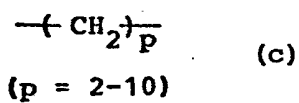
20 décanes, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule Ib



dans laquelle

30 R_7^m représente un groupe alkyle contenant de 1 à 18 atomes de carbone ou un reste répondant à l'une des formules

c). à i) suivantes :



les effets de la lumière ultra-violette.

7.- L'application des 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 4, à la stabilisation des polymères thermoplastiques contre les effets de la lumière ultra-violette.

8.- L'application des 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 4, à la stabilisation du polypropylène, du polyéthylène, d'un copolymère d'éthylène et de propylène ou d'un copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène.

9.- Des mélanges préparatoires solides ("Masterbatches"), caractérisés en ce qu'ils contiennent de 20 à 80% en poids d'un 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décane spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 4 et de 80 à 20% en poids d'un polymère qui est identique ou compatible avec la matière polymère à stabiliser.

10.- Les matières polymères, caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme stabilisant contre les effets de la lumière ultra-violette, l'un au moins des 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

11.- Les polymères thermoplastiques, caractérisés en ce qu'ils contiennent, comme stabilisant contre les effets de la lumière ultra-violette, l'un au moins des 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

12.- Le polypropylène, le polyéthylène, les copolymères éthylène/propylène et les copolymères acrylonitrile/butadiène/styrène, caractérisés en ce qu'ils contiennent, comme stabilisant contre les effets de la lumière ultra-violette, l'un au moins des 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décanes spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

13.- Les matières polymères selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisées en ce

qu'elles contiennent de 0,01 à 5% en poids d'un 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décane spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

14.- Les matières polymères selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre d'autres stabilisants ou agents de protection contre l'oxygène ou la lumière.

15.- Un concentré liquide, caractérisé en ce qu'il contient de 20 à 80% en poids d'un 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décane spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 4 et un hydrocarbure comme solvant.

16.- Une peinture liquide au four pour automobiles, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,02 à 5% en poids d'un 1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décane spécifié à l'une quelconque des revendications 1 à 4.

17.- Une peinture selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un vernis de finition appliqué sur une couche de peinture métallisée.

18.- Une peinture sous la forme d'une couche durcie après l'application sur un substrat, et obtenue par durcissement d'une peinture liquide telle que spécifiée à l'une quelconque des revendications 16 et 17.