

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.04.93.

30 Priorité : 14.04.92 IT 92000904.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 15.10.93 Bulletin 93/41.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : Société dite: CIBA-GEIGY AG
Société par actions — CH.

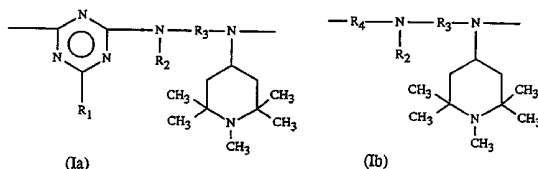
72 Inventeur(s) : Borzatta Valerio et Guizzardi Fabrizio.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Armengaud Jeune.

54 Nouveaux co-oligomères pipéridine-triazine pour l'utilisation comme stabilisants pour des matières organiques.

57 Nouveaux copolymères comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib):



ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1.000 à 20.000 et un rapport (Ia): (Ib) de 4:1 à 1:4, dans lesquelles R₁ est par exemple un groupe alkylamino, R₂ est par exemple un groupe 1, 2, 2, 6, 6-pentaméthyl-4-pipéridyle et R₃ et R₄ sont par exemple des groupes alkylène en C₂-C₁₈.

Ces composés sont utiles comme stabilisants vis-à-vis de la lumière, comme stabilisants thermiques et comme stabilisants vis-à-vis de l'oxydation pour des matières organiques. En particulier, les composés de la présente invention exercent une action surprenante de stabilisation vis-à-vis de la lumière dans les fibres de polypropylène.



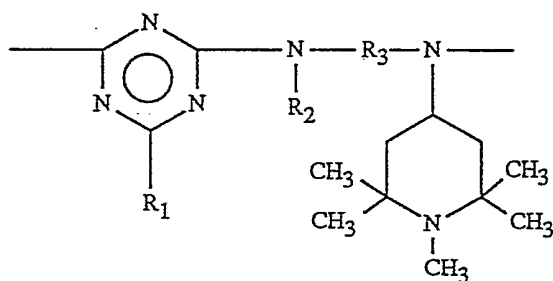
NOUVEAUX CO-OLIGOMERES PIPERIDINE-TRIAZINE
POUR L'UTILISATION COMME STABILISANTS
POUR DES MATIERES ORGANIQUES

La présente invention concerne de nouveaux co-oligomères pipéridine-triazine, leur utilisation comme stabilisants vis-à-vis de la lumière, comme stabilisants thermiques et comme stabilisants vis-à-vis de l'oxydation pour des matières organiques, en particulier des polymères synthétiques, et des matières organiques ainsi stabilisées.

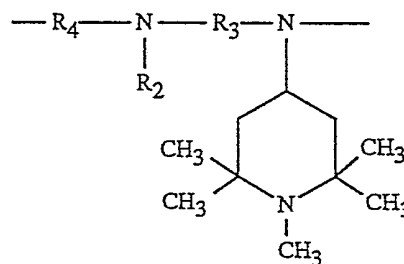
La stabilisation de polymères synthétiques par des oligomères et co-oligomères de la triazine comprenant des groupes 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine a été décrite dans de nombreux brevets, en particulier dans les US-A-4.086.204, US-A-4.315.859, US-A-4.331.586, US-A-4.335.242, US-A-4.412.020, US-A-4.459.395, US-A-4.477.615, US-A-4.547.548, 1'EP-A-117.229 et 1'EP-A-217.149 et le JP-A-Sho 63-196.654.

La présente invention concerne de nouveaux co-oligomères pipéridine-triazine comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) :

20



(Ia)



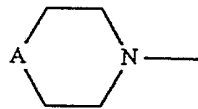
(Ib)

ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1.000 à 20.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 4:1 à 1:4, dans lesquelles
30 R_1 est un groupe $-OR_5$, $-SR_5$ ou $-N(R_6)-R_7$, où R_5 , R_6 et R_7 , qui

peuvent être identiques ou différents, sont l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un
35 groupe alkyle en C_1-C_4 ; un groupe alcényle en C_3-C_{18} , phényle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué

par un groupe alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ ; un groupe
phénylalkyle en C₇-C₉ qui est non substitué ou mono-, di- ou
tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en
C₁-C₄ ; un groupe tétrahydrofurfuryle, 1,2,2,6,6-pentaméthyl-
4-pipéridyle ou alkyle en C₂-C₄ substitué dans les positions
2, 3 ou 4 par un groupe alcoxy en C₁-C₈, par un groupe di-
(alkyle en C₁-C₄)amino ou par un groupe répondant à la
formule (II) :

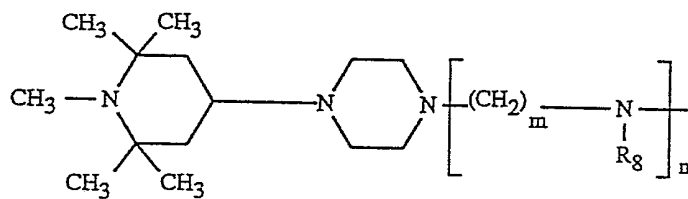
10



(II)

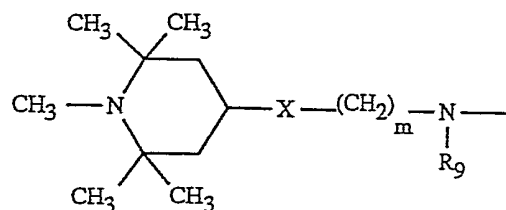
dans laquelle A est une liaison directe, -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂-
ou >N-CH₃, où R₁ est un groupe répondant à la formule II ou
l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc) :

20



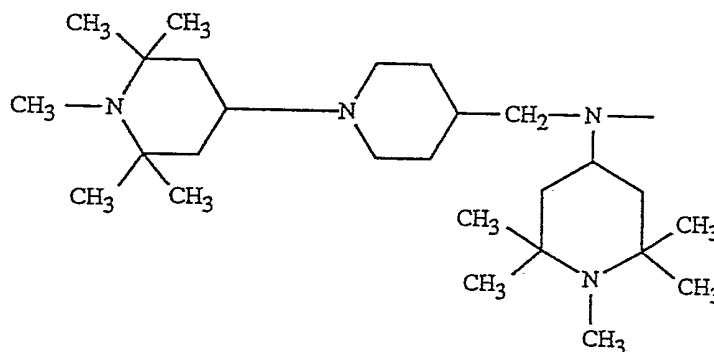
(IIIa)

25



(IIIb)

30



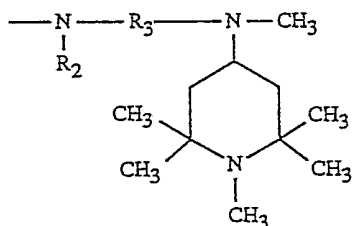
(IIIc)

35

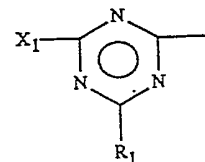
dans lesquelles R_8 est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; ou le groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m est un entier de 2 à 6, n est 0 ou 1, X est -O- ou >N-CH₃ et R_9 est tel que défini ci-dessus pour R_8 ou est un atome d'hydrogène, R_2 est tel que défini pour R_8 ou est un atome d'hydrogène, R_3 est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ou par un groupe >N-CH₃ ; un groupe cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7)di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4)di(cycloalkylène en C_5-C_7), (alkylidène en C_2-C_4)di(cycloalkylène en C_5-C_7) ou phénylènediméthylène, et R_4 est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ; 2-hydroxy-triméthylène, phénylènediméthylène, carbonyle, diacycle en C_2-C_{15} , dicarbamoyle en C_4-C_{15} , un groupe $-(CH_2)_p-CO-$ dans lequel p est un entier de 1 à 10, ou un groupe $-COO-R_{10}-OOC-$ dans lequel R_{10} est tel que défini pour R_3 .

Les co-oligomères conformes à l'invention peuvent avoir divers groupes terminaux, suivant le type et les rapports molaires des réactifs utilisés dans la préparation.

En particulier, le groupe terminal lié au cycle triazine répondant à la formule (Ia), indiqué par X_1 dans ce qui suit, est par exemple Cl, OH, ONa, OK ou un groupe R_1 ou un groupe



à l'atome d'azote répondant aux formules (Ia) ou (Ib) est par exemple un groupe méthyle ou un groupe



X_1 étant tel que défini ci-dessus, ou un groupe $-R_4OH$.

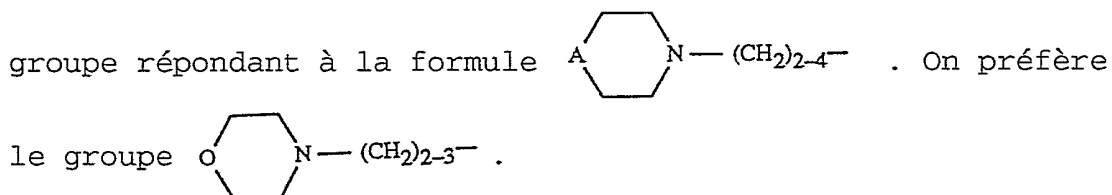
Dans les groupes respectifs individuels répondant aux formules (Ia) et (Ib), les groupes R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être dans chaque cas identiques ou différents.

5 Des exemples de groupes alkyle n'ayant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, 2-butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, 2-pentyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, t-octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle,
10 hexadécyle et octadécyle.

Des exemples de groupes alkyle en C_2-C_4 substitués par des groupes alcoxy en C_1-C_8 , de préférence par des groupes alcoxy en C_1-C_4 , en particulier méthoxy ou éthoxy, sont les groupes 2-méthoxyéthyle, 2-éthoxyéthyle, 3-méthoxypropyle,
15 3-éthoxypropyle, 3-butoxypropyle, 3-octoxypropyle et 4-méthoxybutyle.

Des exemples de groupes alkyle en C_2-C_4 substitués par un groupe di(alkyle en C_1-C_4)amino, de préférence par un groupe diméthylamino ou diéthylamino, sont les groupes
20 2-diméthylaminoéthyle, 2-diéthylaminoéthyle, 3-diméthylaminopropyle, 3-diéthylaminopropyle, 3-dibutylaminopropyle et 4-diéthylaminobutyle.

Un exemple représentatif de groupe alkyle en C_2-C_4 substitué par un groupe répondant à la formule (II) est le
25 groupe répondant à la formule



30 Des exemples de groupes cycloalkyle en C_5-C_{12} non substitués ou substitués sont les groupes cyclopentyle, méthylcyclopentyle, diméthylcyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, diméthylcyclohexyle, triméthylcyclohexyle, t-butylcyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle et
35 cyclododécyle. On préfère un groupe cyclohexyle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 .

Des exemples de groupes alcényle en C₃-C₁₈ sont les groupes allyle, 2-méthylallyle, butényle, hexényle, décényle, undécényle et oléyle. On préfère le groupe allyle. L'atome de carbone à la position 1 est de préférence saturé.

5 Des exemples de groupes phényle substitués sont les groupes méthylphényle, diméthylphényle, triméthylphényle, t-butylphényle, di-t-butylphényle, 3,5-di-t-butyl-4-méthylphényle, méthoxyphényle et éthoxyphényle.

10 Des exemples de groupes phénylalkyle qui sont substitués ou non substitués sur le groupe phényle sont les groupes benzyle, méthylbenzyle, diméthylbenzyle, triméthylbenzyle, t-butylbenzyle et 2-phényléthyle. On préfère le groupe benzyle.

15 Des exemples de groupes alkylène en C₂-C₁₂ sont les groupes éthylène, propylène, triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène, 2,2-diméthyltriméthylène, hexaméthylène, triméthylhexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène et dodécaméthylène.

20 Des exemples de groupes alkylène en C₄-C₁₂ interrompus par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène sont les groupes 3-oxapentane-1,5-diyle, 4-oxaheptane-1,7-diyle, 3,6-dioxaoctane-1,8-diyle, 4,7-diocadécane-1,10-diyle, 4,9-dioxadodécane-1,12-diyle et 3,6,9-trioxaundécane-1,11-diyle.

25 Un exemple représentatif de groupes alkylène en C₄-C₁₂ R₃ et R₁₀ interrompus par un groupe >N-CH₃ est le groupe

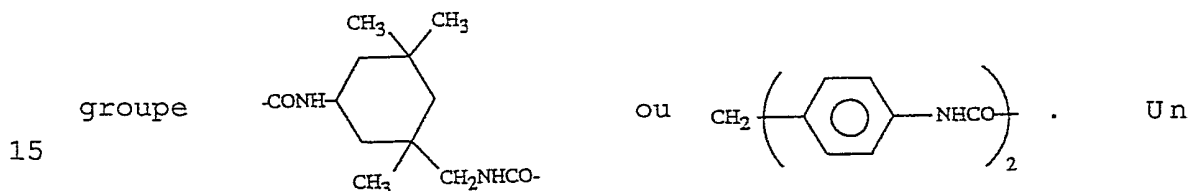
$$-(\text{CH}_2)_{2-6}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_{2-6}.$$

30 Des exemples représentatifs de groupes ayant un ou deux groupes cycloalkylène en C₅-C₇ sont les groupes cyclohexylène, méthylcyclohexylène, cyclohexylène-diméthylène, méthylènedicyclohexylène et isopropylidène-dicyclohexylène.

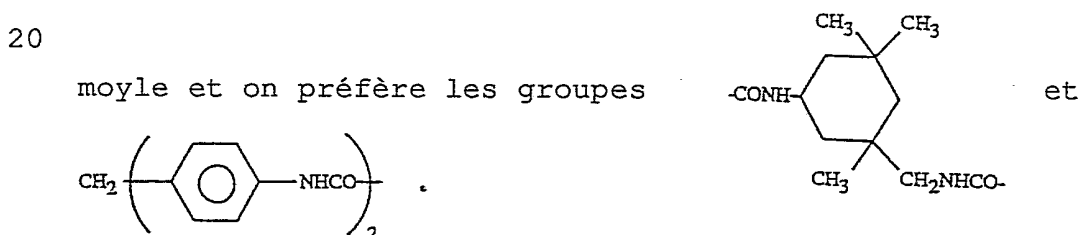
35 Des exemples représentatifs de groupes diacyle en C₂-C₁₅ R₄ sont les groupes oxalyle, malonile, éthylmalonile, butylmalonile, benzylmalonile, succinyle, glutaryle, adipoyle, triméthyladipoyle, sébacoyle, oxydiacétyle,

cyclohexanedicarbonyle, phtaloyle, isphthaloyle et téréphtaloyle. Un groupe (alcane en C₂-C₁₅)dioyle non substitué ou substitué par un groupe benzyle ; un groupe (alcane en C₄-C₁₅)dioyle dans lequel le radical alcane est
 5 interrompu par un atome d'oxygène ; on préfère un groupe (cycloalcane en C₅-C₇)dicarbonyle, phtaloyle, isophtaloyle et téréphtaloyle.

Des exemples représentatifs de groupes dicarbamoyle en C₄-C₁₅ R₄ sont les groupes hexaméthylènedicarbamoyle, triméthylhexaméthylènedicarbamoyle, cyclohexylènedicarbamoyle, phénylènedicarbamoyle, toluylènedicarbamoyle ou un
 10



groupe (alkylène en C₂-C₁₃)dicarbamoyle, (cycloalkylène en C₅-C₇)dicarbamoyle, phénylènedicarbamoyle, toluylènedicarbamoyle et on préfère les groupes



25 On préfère les co-oligomères qui comprennent des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1.000 à 10.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 3:1 à 1:3, dans lesquels R₁ est un groupe -OR₅, -SR₅ ou  , dans lesquels R₅, R₆ et R₇, qui
 30

peuvent être identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₆, cycloalkyle en C₅-C₈ qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; un groupe alcényle en C₃-C₁₂,
 35 phényle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄, ou un groupe alcoxy en C₁-C₄ ;

un groupe benzyle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; un groupe tétrahydrofurfuryle, 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle ou un groupe alkyle en C₂-C₃ substitué à la position 2 ou 3 par un groupe alcoxy en C₁-C₄, par un groupe di(alkyle en C₁-C₄)amino ou par un groupe répondant à la formule (II) dans laquelle A est une liaison directe, -O-, -CH₂- ou -CH₂CH₂-, ou bien R₁ est un groupe répondant à la formule (II) ou l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc) dans lesquelles R₈ est un groupe alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle en C₅-C₈ qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; un groupe benzyle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m est 2, 3 ou 4, n est 0 ou 1, X est -O- ou >N-CH₃ et R₉ est tel que défini ci-dessus pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₂ est tel que défini ci-dessus pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₃ est un groupe alkylène en C₂-C₁₀, alkylène en C₄-C₁₀ interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ou par un groupe >N-CH₃ ; un groupe cyclohexylène, cyclohexylènediméthylène, méthylène dicyclohexylène, isopropylidènedicyclohexylène ou phénylènediméthylène, et R₄ est un groupe alkylène en C₂-C₁₀, alkylène en C₄-C₁₀ interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ; un groupe 2-hydroxytriméthylène, phénylènediméthylène, carbonyle, diacycle en C₂-C₁₀, dicarbamoyle en C₄-C₁₂, un groupe -(CH₂)_pCO- dans lequel p est un entier de 1 à 5, ou un groupe -COO-R₁₀-OOC- dans lequel R₁₀ est tel que défini pour R₃.

On préfère particulièrement les co-oligomères qui comprennent des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1.000 à 8.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 2:1 à 1:3, dans lesquels R₁ est un groupe -OR₅, -SR₅ ou $\begin{array}{c} \text{N}-\text{R}_7 \\ | \\ \text{R}_6 \end{array}$, dans lesquels R₅ est un

groupe alkyle en C₁-C₁₂, cyclohexyle qui est non substitué ou

mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; un groupe allyle, undécényle, phényle, benzyle, tétrahydrofurfuryle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R₆ et R₇, qui peuvent être identiques ou différents, sont
 5 tels que définis ci-dessus pour R₅ ou sont un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₂-C₃ substitué à la position 2 ou 3 par un groupe alcoxy en C₁-C₄, par un groupe diméthylamino, par un groupe diéthylamino ou par un groupe 4-morpholinyle, ou bien R₁ est un groupe 4-morpholinyle ou
 10 l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc), dans lesquelles R₈ est un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; un groupe benzyle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m est 2 ou 3, n est 0 ou 1, X est
 15 -O- ou >N-CH₃ et R₉ est tel que défini ci-dessus pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₂ est tel que défini pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₃ est un groupe alkylène en C₂-C₈, alkylène en C₆-C₁₀ interrompu par 2 ou 3 atomes d'oxygène ; un groupe cyclohexylènediméthylène, méthylènedicyclohexylène
 20 ou phénylènediméthylène et R₄ est un groupe alkylène en C₂-C₈, alkylène en C₄-C₈ interrompu par 1 ou 2 atomes d'oxygène ; un groupe 2-hydroxytriméthylène, phénylène-diméthylène, carbonyle, diacyle en C₂-C₈, dicarbamoyle en C₄-C₁₀, un groupe -(CH₂)_pCO- dans lequel p est 1, 2 ou 3, ou un
 25 groupe -COO-R₁₀-OOC- dans lequel R₁₀ est tel que défini pour R₃.

Des co-oligomères qui ont un intérêt particulier sont ceux qui comprennent des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de
 30 1.500 à 6.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 2:1 à 1:2, dans lesquelles R₁ est un groupe -OR₅ ou $\begin{array}{c} -N-R_7 \\ | \\ R_6 \end{array}$, dans lesquels R₅

est un groupe alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle, allyle, benzyle, tétrahydrofurfuryle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle,
 35 R₆ et R₇, qui peuvent être identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour R₅ ou sont un atome

d'hydrogène, ou bien R_1 est un groupe 4-morpholinyle ou l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc), dans lesquelles R_8 est un groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m est 2, n est 0 ou 1, X est $-O-$ ou $>N-CH_3$ et R_9 est un atome d'hydrogène ou un groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R_2 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R_3 est un groupe alkylène en C_2-C_6 , alkylène en C_6-C_{10} interrompu par 2 ou 3 atomes d'oxygène ; un groupe cyclohexylènediméthylène, méthylènedicyclohexylène ou phénylènediméthylène, et R_4 est un groupe alkylène en C_2-C_6 , 2-hydroxytriméthylène, phénylènediméthylène, diacyle en C_2-C_6 , $-CH_2CO-$ ou un groupe $-COO-R_{10}-OOC-$ dans lequel R_{10} est un groupe alkylène en C_4-C_6 .

Des co-oligomères qui ont un intérêt particulier sont ceux qui comprennent des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 2.000 à 5.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 1:1 à 1:2, dans lesquelles R_1 est un groupe $-OR_5$ ou $-N-R_7$, dans lesquels R_5

$$\begin{array}{c} | \\ -N-R_7 \\ | \\ R_6 \end{array}$$

est un groupe alkyle en C_1-C_4 ou tétrahydrofurfuryle, R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, ou bien R_6 peut aussi être un atome d'hydrogène, ou bien R_1 est un groupe 4-morpholinyle ou l'un des groupes répondant à la formule (IIIa) dans laquelle n est 0, R_2 est un groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R_3 est un groupe $-(CH_2)_{2-6}$ ou $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_{2-4}-O-(CH_2)_3-$ et R_4 est un groupe 2-hydroxytriméthylène.

Les composés répondant à la présente invention peuvent être préparés par des procédés connus en soi, par exemple par N-méthylation des composés co-oligomères correspondants comprenant des groupes 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, en utilisant n'importe lequel des procédés de N-méthylation connus, par exemple en faisant réagir les 2,2,6,6-tétraméthylpipéridines avec le formaldéhyde et l'acide formique, en opérant dans l'eau ou dans un solvant

hydrocarboné aromatique, ou en les faisant réagir avec du formaldéhyde et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation tel que Pt, Pd ou Ni, comme il est décrit dans les US-A-4.459.395, EP-A-319.480 et EP-A-365.469.

5 Les co-oligomères non méthylés à la position 1 des groupes 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine peuvent être préparés par des procédés connus, par exemple tels que décrits dans l'US-A-4.547.548.

10 Les co-oligomères de la présente invention sont extrêmement efficaces pour améliorer la stabilité vis-à-vis de la lumière, la stabilité thermique et la stabilité vis-à-vis de l'oxydation de matières organiques, en particulier de polymères synthétiques, par exemple les polyoléfines.

15 En particulier, la remarquable action de stabilisation vis-à-vis de la lumière dans le polypropylène, en particulier sous forme de fibres, est surprenante.

Des exemples de matières organiques qui peuvent être stabilisées sont :

1. Des polymères de mono-oléfines ou de dioléfines, par
20 exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le polybutène-1, le poly-4-méthyl-pentène-1, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que des polymères de cyclo-oléfines, par exemple du cyclopentène ou du norbornène, le polyéthylène (qui peut si on le désire être réticulé), par
25 exemple le polyéthylène haute densité (PEhd), le polyéthylène basse densité (PEbd), le polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl), le polyéthylène basse densité ramifié (PEbdr).

30 Les polyoléfines, c'est-à-dire les polymères des mono-oléfines donnés comme exemples au paragraphe précédent, de préférence le polyéthylène et le polypropylène, peuvent être préparés par des procédés différents et particulièrement par les procédés suivants :

- 35 a) Polymérisation radicalaire (normalement sous une pression élevée 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 de la Classification Périodique. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, en général des oxydes, des halogénures, des alcoolates, des esters, des éthers, des amines, des alkyles, des alcényles et/ou des aryles qui peuvent être soit π - soit σ -coordinés. Ces complexes métalliques peuvent être sous forme libre ou fixés sur des substrats, en général sur du chlorure de magnésium activé, du chlorure de titane (III), de l'alumine ou de l'oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être utilisés seuls dans la polymérisation, ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, en général des métaux alkyles, des hydrures métalliques, des halogénures de métaux alkyles, des oxydes de métaux alkyles et des oxanes de métaux alkyles, ces métaux étant des éléments des groupes Ia, IIa et/ou IIIa de la Classification Périodique. Les activateurs peuvent être modifiés adéquatement par d'autres groupes ester, éther, amine ou éther silylique. Ces systèmes de catalyseurs sont habituellement désignés sous les noms de catalyseurs Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), métallocène ou à site unique (SSC).

2. Des mélanges des polymères mentionnés en 1, par exemple des mélanges du polypropylène avec le polyisobutylène, du polypropylène avec le polyéthylène (par exemple PP/PEhd, PP/PEbd) et des mélanges de divers types de polyéthylènes (par exemple PEbd/PEhd).

3. Des copolymères de mono-oléfines et de dioléfines les unes avec les autres ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple des copolymères éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (PEbd1) et des mélanges de celui-ci avec du polyéthylène basse densité (PEbd), des copolymères propylène/butène-1, des copolymères

propylène/isobutylène, des copolymères éthylène/butène-1, des copolymères éthylène/hexène, des copolymères éthylène/méthylpentène, des copolymères éthylène/heptène, des copolymères éthylène/octène, des copolymères propylène/butadiène, des copolymères isobutylène/isoprène, des copolymères éthylène/acrylate d'alkyle, des copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle, des copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec de l'oxyde de carbone ou des copolymères éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que des terpolymères de l'éthylène avec le propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ; et des mélanges de ces copolymères les uns avec les autres et avec les polymères mentionnés en 1) ci-dessus, par exemple des copolymères polypropylène/éthylène-propylène, des copolymères PEbd/éthylène-acétate de vinyle (EVA), des copolymères PEbd/éthylène-acide acrylique (EAA), des copolymères PEbdl/EVA, PEbdl/EAA, et des copolymères polyalkylène/ oxyde de carbone alternés ou statistiques et des mélanges de ceux-ci avec d'autres polymères, par exemple des polyamides.

4. Des résines d'hydrocarbures (par exemple en C₅-C₉), y compris des variantes hydrogénées de celles-ci (par exemple des tackifiants) et des mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

5. Le polystyrène, le poly-(p-méthylstyrène), le poly-(α -méthylstyrène).

6. Des copolymères du styrène ou de l' α -méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; des mélanges ayant une résistance au choc élevée de copolymères du styrène et d'un autre polymère, par exemple un polyacrylate, un polymère diénique ou un

terpolymère éthylène/propylène/diène ; et des copolymères séquencés du styrène tels que le styrène/butadiène/styrène, le styrène/isoprène/styrène, le styrène/éthylène/butylène/styrène ou le styrène/éthylène/propylène/styrène.

5 7. Des copolymères greffés du styrène ou de l' α -méthylstyrene, par exemple le styrène sur butadiène, le styrène sur polybutadiène/styrène ou des copolymères polybutadiène/acrylonitrile ; le styrène et l'acrylonitrile (ou le méthacrylonitrile) sur polybutadiène ; le styrène,
10 l'acrylonitrile et le méthacrylate de méthyle sur polybutadiène ; le styrène et l'anhydride maléique sur polybutadiène ; le styrène, l'acrylonitrile et l'anhydride maléique ou le maléimide sur polybutadiène ; le styrène et le maléimide sur polybutadiène ; le styrène et les acrylates
15 ou méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène ; le styrène et l'acrylonitrile sur des terpolymères éthylène/propylène/diène ; le styrène et l'acrylonitrile sur des polyacrylates d'alkyle ou sur des polyméthacrylates d'alkyle, le styrène et l'acrylonitrile sur des copolymères acrylate/butadiène,
20 ainsi que des mélanges de ceux-ci avec les copolymères énumérés en 6), par exemple les mélanges de copolymères connus sous le nom de polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Des polymères halogénés, tels que le polychloroprène, les caoutchoucs chlorés, le polyéthylène chloré ou
25 sulfochloré, des copolymères de l'éthylène et de l'éthylène chloré, des homo- et copolymères de l'épichlorhydrine, en particulier des polymères de composés vinyliques halogénés, par exemple le polychlorure de vinyle, le polychlorure de vinylidène, le polyfluorure de polyvinyle, le polyfluorure
30 de vinylidène ainsi que des copolymères de ceux-ci, tels que les copolymères chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, chlorure de vinyle/acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène/acétate de vinyle.

9. Des polymères dérivant d'acides α,β -insaturés et de
35 dérivés de ceux-ci tels que les polyacrylates et polyméthacrylates ; les polyméthacrylates de méthyle, les

polyacrylamides et les polyacrylonitriles, modifiés pour augmenter la résistance au choc avec de l'acrylate de butyle.

10. Des copolymères des monomères mentionnés en 9) les uns
5 avec les autres ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple les copolymères acrylonitrile/butadiène, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alkyle, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alcoxy-alkyle ou les copolymères acrylonitrile/halogénure de vinyle, ou les terpolymères
10 acrylonitrile/méthacrylate d'alkyle/butadiène.

11. Des polymères dérivant d'alcools et d'amines insaturés ou de leurs dérivés acylés ou de leurs acétals, par exemple le polyalcoolvinylique, le polyacétate de vinyle, le poly-
stéarate de vinyle, le polybenzoate de vinyle, le poly-
15 maléate de vinyle, le polybutyral vinylique, le poly-
phtalate d'allyle ou la polyallylmélatamine ; ainsi que leurs copolymères avec les oléfines mentionnées en 1) ci-dessus.

12. Des homopolymères et copolymères d'éthers cycliques, tels que les polyalkylèneglycols, le polyoxyéthylène, le
20 polyoxypropylène ou des copolymères de ceux-ci avec des éthers bisglycidiques.

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

14. Des poly-(oxydes et sulfures) de phénylène et des mélanges de poly-(oxydes de phénylène) avec des polymères du styrène ou des polyamides.

15. Des polyuréthannes dérivant de polyéthers, de
30 polyester ou de polybutadiènes à terminaison hydroxyle d'une part, et de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques d'autre part, ainsi que leurs précurseurs.

16. Des polyamides et copolyamides obtenus à partir de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'acides
35 aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple le polyamide 4, le polyamide 6, les polyamides 6/6,

- 6/10, 6/9, 6/12, 4/6 et 12/12, le polyamide 11, le polyamide 12, des polyamides aromatiques obtenus en partant de la m-xylylène-diamine et de l'acide adipique ; des polyamides préparés à partir de l'hexaméthylènediamine et de l'acide isophtalique et/ou téréphtalique et avec ou sans un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-(2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-téréphtalamide) ou le poly-m-phénylène-isophtalamide ; et aussi des copolymères séquencés des polyamides mentionnés ci-dessus avec des polyoléfines, des copolymères d'oléfines, des ionomères ou des élastomères chimiquement liés ou greffés ; ou avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol ou le polytétraméthylèneglycol ; ainsi que des polyamides ou des copolyamides modifiés par l'EPDM ou l'ABS ; et des polyamides condensés au cours de la transformation (systèmes de polyamides RIM).
17. Des polyurées, des polyimides, des polyamide-imides et des polybenzimidazoles.
18. Des polyesters obtenus à partir d'acides dicarboxyliques et de diols, et/ou à partir d'acides hydroxycarboxyliques ou des lactones correspondantes, par exemple le polyéthylène-téréphtalate, le polybutylène-téréphtalate, le poly-1,4-diméthylolcyclohexane-téréphtalate et les polyhydroxy-benzoates, ainsi que des copolymères éther-esters séquencés obtenus à partir de polyéthers à terminaison hydroxyle ; et aussi des polyesters modifiés par des polycarbonates ou du MBS.
19. Des polycarbonates et des polyestercarbonates.
20. Des polysulfones, des polyéthersulfones ou des polyéthercétone.
21. Des polymères réticulés obtenus à partir d'aldéhydes d'une part et de phénols, d'urées et de mélamines d'autre part, tels que des résines phénol/formaldéhyde, des résines urée/ formaldéhyde et des résines mélamine/formaldéhyde.
22. Des résines alkydes siccatives ou non siccatives.
23. Des résines polyesters insaturés obtenues à partir de

copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des polyalcools et de composés vinyliques comme agents de réticulation, et aussi leurs variantes halogénées ayant une faible inflammabilité.

5 24. Des résines acryliques réticulables obtenues à partir d'acrylates substitués, par exemple des époxy-acrylates, des uréthane-acrylates ou des polyester-acrylates.

25. Des résines alkydes, des résines polyesters et des résines d'acrylates réticulées avec des résines de mélamine,
10 des résines d'urée, des polyisocyanates et des résines époxy.

26. Des résines époxy réticulées obtenues à partir de polyépoxydes, par exemple d'éthers bisglycidyliques ou de diépoxydes cycloaliphatiques.

15 27. Des polymères naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, par exemple les acétates de cellulose, les propionates de cellulose et les butyrates de cellulose, ou des éthers cellulosiques, tels que la méthyl-
20 cellulose ; ainsi que des colophanes et leurs dérivés.

28. Des mélanges des polymères mentionnés ci-dessus (polymélanges), 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
25 thermoplastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 et les copolymères, PA/PEhd, PA/PP et PA/PPO.

29. Des matières organiques naturelles ou synthétiques qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de ces composés, par exemple des huiles minérales, des graisses,
30 huiles et cires, animales et végétales, ou des huiles, graisses et cires à base d'esters synthétiques (par exemple des phtalates, des adipates, des phosphates ou des trimellitates), et aussi des mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales dans n'importe quels rapports
35 pondéraux, en général ceux utilisés comme compositions de filature, ainsi que des émulsions aqueuses de ces matières.

30. Des émulsions aqueuses de caoutchoucs naturels ou synthétiques, par exemple un ou plusieurs latex de copolymères styrène/butadiène carboxylés.

Les composés de la présente invention peuvent être
5 utilisés en mélange avec des matières organiques dans diverses proportions suivant la nature de la matière à stabiliser, l'utilisation finale et la présence d'autres additifs.

En général il est approprié d'utiliser par exemple
10 0,01 à 5 % en poids des composés de la présente invention par rapport au poids de la matière à stabiliser, de préférence entre 0,05 et 1 %.

En général, les composés de la présente invention peuvent être ajoutés aux matières polymères avant, pendant
15 ou après la polymérisation ou la réticulation de ces matières.

Les composés de la présente invention peuvent être incorporés aux matières polymères, par exemple sous forme pure ou encapsulée dans des cires, des huiles ou des
20 polymères.

Les composés de la présente invention peuvent être incorporés aux matières polymères par divers procédés, par exemple par mélange à sec sous forme de poudre ou par mélange au mouillé sous forme de solutions ou de suspensions
25 ou encore sous la forme d'un mélange maître ; dans ces opérations le polymère peut être utilisé sous forme de poudre, de granulés, de solutions, de suspensions ou sous forme de latex.

Les matières stabilisées avec les produits de la
30 présente invention peuvent être utilisées pour la production de moulages, de films, de rubans, de monofilaments, de fibres, de revêtements superficiels, etc.

Si on le désire, on peut ajouter aux mélanges des composés de la présente invention avec les matières
35 organiques d'autres additifs classiques pour polymères synthétiques tels que des anti-oxydants, des absorbants UV,

des stabilisants à base de nickel, des pigments, des charges, des plastifiants, des agents anti-statiques, des agents ignifugeants, des lubrifiants, des inhibiteurs de corrosion et des désactivateurs de métaux.

5 Des exemples particuliers d'additifs qui peuvent être utilisés en mélange avec les composés répondant à la formule (I) sont les suivants :

1. Anti-oxydants

1.1 Monophénols alkylés, par exemple :

- 10 le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol,
le 2-tert-butyl-4,6-diméthylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphénol,
15 le 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol,
le 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol,
le 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol,
le 2,4,6-tricyclohexylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyméthylphénol,
20 le 2,6-di-nonyl-4-méthylphénol,
le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol,
le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol,
le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et
des mélanges de ceux-ci.

25 1.2 Alkylthiométhylphénols, par exemple :

- le 2,4-dioctylthiométhyl-6-tert-butylphénol,
le 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol,
le 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol et
le 2,6-di-dodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

30 1.3 Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple :

- le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol,
la 2,5-di-tert-butylhydroquinone,
la 2,5-di-tert-amylhydroquinone,
le 2,6-di-phényl-4-octadécyloxyphénol,
35 la 2,6-di-tert-butylhydroquinone,
le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole,

le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole,
 le stéarate de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle et
 l'adipate de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle).

1.4 Ethers thiodiphényliques hydroxylés, par exemple :

5 le 2,2'-thio-bis-(6-tert-butyl-4-méthylphénol),
 le 2,2'-thio-bis-(4-octylphénol),
 le 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-3-méthylphénol),
 le 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-2-méthylphénol),
 le 4,4'-thio-bis-(3,6-di-sec-amylphénol) et
 10 le disulfure de 4,4'-bis-(2,6-diméthyl-4-hydroxy-
 phényle).

1.5 Alkylidène-bis-phénols, par exemple :

le 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-méthylphénol),
 le 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-éthylphénol),
 15 le 2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-(α -méthylcyclo-
 hexyl)phénol],
 le 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-cyclohexylphénol),
 le 2,2'-méthylène-bis-(6-nonyl-4-méthylphénol),
 le 2,2'-méthylène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol),
 20 le 2,2'-éthylidène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol),
 le 2,2'-éthylidène-bis-(6-tert-butyl-4-isobutyl-
 phénol),
 le 2,2'-méthylène-bis-[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonyl-
 phénol],
 25 le 2,2'-méthylène-bis-[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonyl-
 phénol],
 le 4,4'-méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphénol),
 le 4,4'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-2-méthylphénol),
 le 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-
 30 butane,
 le 2,6-bis-(3-tert-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-
 méthylphénol,
 le 1,1,3-tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-
 butane,
 35 le 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-
 n-dodécylmercaptobutane,

- le bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)-butyrate] de l'éthylène-glycol,
 le bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène,
 5 le (6-tert-butyl-4-méthylphényl)téréphtalate de bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyle),
 le 1,1-bis-(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane,
 le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propane,
 le 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-
 10 n-dodécylmercaptobutane,
 le 1,1,5,5-tétra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane,
- 1.6 Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple :
 l'éther 3,5,3',5'-tétra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-
 15 dibenzylrique,
 le 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylmercaptoacétate d'octadécyle,
 la tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine,
 le dithiotéréphtalate de bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-
 20 2,6-diméthylbenzyle),
 le sulfure de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle)
 et
 le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacétate
 d'isooctyle.
- 25 1.7 Malonates hydroxybenzylés, par exemple :
 le malonate de di-octadécyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyle),
 le malonate de di-octadécyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-
 5-méthylbenzyle),
 30 le malonate de di-dodécylmercaptoéthyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-5-hydroxybenzyle) et
 le malonate de bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle).
- 1.8 Composés hydroxybenzylriques aromatiques, par exemple :
 35 le 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
 2,4,6-triméthylbenzène,

le 1,4-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
2,3,5,6-tétraméthylbenzène et

le 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
phénol.

5 1.9 Triazines, par exemple :

la 2,4-bis-(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxyanilino)-1,3,5-triazine,

la 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxyanilino)-1,3,5-triazine,

10 la 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine,

la 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénoxy)-
1,3,5-triazine,

15 l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxybenzyle),

l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-
2,6-di-méthylbenzyle),

la 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-
éthyl)-1,3,5-triazine,

20 la 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-
propionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine et

l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-dicyclohexyl-4-
hydroxybenzyle).

1.10 Phosphonates de benzyle, par exemple :

25 le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de
diméthyle,

le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de
diéthyle,

30 le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de
dioctadécyle,

le 5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de
dioctadécyle et

le sel de calcium du monoester éthylique de l'acide
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonique.

35 1.11 Acylaminophénols, par exemple :

le 4-hydroxylauranilide,

le 4-hydroxystéaranilide et

le N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-carbamate d'octyle.

- 1.12 Esters de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-
 5 phényl)-propionique avec des mono- ou des poly-
 alcools, par exemple avec :
 le méthanol, l'éthanol, l'octadécanol, le 1,6-hexane-
 diol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-
 propanediol, le néopentyl-glycol, le thio-diéthylène-
 10 glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol,
 le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris-
 (hydroxyéthyle), le N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide, le
 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le tri-
 méthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxy-
 15 méthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 1.13 Esters de l'acide β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthyl-
phényl)-propionique avec des mono- ou des poly-
 alcools, par exemple avec :
 le méthanol, l'éthanol, l'octadécanol, le 1,6-hexane-
 20 diol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-
 propanediol, le néopentyl-glycol, le thio-diéthylène-
 glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol,
 le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris-
 (hydroxyéthyle), le N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide, le
 25 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le tri-
 méthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxy-
 méthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 1.14 Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxy-
phényl)-propionique avec des mono- ou des poly-
 30 alcools, par exemple avec :
 le méthanol, l'éthanol, l'octadécanol, le 1,6-hexane-
 diol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-
 propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-
 glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol,
 35 le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris-
 (hydroxyéthyle), le N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide, le

3-thiaundécanol, 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 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylacétique avec des mono- ou des poly-alcools, par exemple avec :

le méthanol, l'éthanol, 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-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.16 Amides de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique, par exemple :

la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexaméthylène-diamine,

la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triméthylène-diamine et

la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hydrazine.

2. Absorbants UV et stabilisants à la lumière

2.1 2-(2'-Hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :

le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole,

le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole,

le 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole,

le 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)-benzotriazole,

le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole,

le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole,

le 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-

- benzotriazole,
 le 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)-benzotriazole,
 le 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole,
 5 le 2-(3',5'-bis-(α , α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole,
 les mélanges de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)-5-chloro-benzotriazole,
 le 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole,
 10 le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)-5-chloro-benzotriazole,
 le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole,
 15 le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole,
 le 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy) carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,
 le 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, et
 20 le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole,
 le 2,2'-méthylène-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ;
 25 le produit de transestérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le polyéthylène glycol 300 ;
 $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, où R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphényle.
- 30 2.2 2-Hydroxybenzophénones, par exemple :
 les dérivés 4-hydroxylés, 4-méthoxylés, 4-octyloxylés, 4-décyloxylés, 4-dodécyloxylés, 4-benzyloxylés, 4,2',4'-trihydroxylés et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxylés.
- 2.3 Esters d'acides benzoïques substitués et non
 35 substitués, par exemple :
 le salicylate de 4-tert-butylphényle,

le salicylate de phényle,
 le salicylate d'octylphényle,
 le dibenzoyl-résorcinol,
 le bis-(4-tert-butylbenzoyl)-résorcinol,
 5 le benzoyl-résorcinol,
 le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 3,5-di-tert-butylphényle,
 le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle,
 le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle et
 10 le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

2.4 Acrylates, par exemple :

1'α-cyano-β,β-diphénylacrylate d'éthyle,
 1'α-cyano-β,β-diphénylacrylate d'isooctyle,
 15 1'α-carbométhoxy-cinnamate de méthyle,
 1'α-cyano-β-méthyl-p-méthoxy-cinnamate de méthyle,
 1'α-cyano-β-méthyl-p-méthoxy-cinnamate de butyle,
 1'α-carbométhoxy-p-méthoxy-cinnamate de méthyle et
 la N-(β-carbométhoxy-β-cyanovinyl)-2-méthylindoline.

20 2.5 Composés du nickel, par exemple :

- des complexes du nickel dérivant du 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol], tel que le complexe 1:1 ou le complexe 1:2, éventuellement avec des coordinats supplémentaires tels que la
 25 n-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine,
 - le dibutyldithiocarbamate de nickel,
 - des sels de nickel de mono-esters alkyliques, par exemple les esters méthylique ou éthylique de
 30 l'acide 4-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzyl-phosphonique,
 - des complexes de nickel de cétoximes, par exemple de l'oxime du 2-hydroxy-4-méthylphényl-undécylcétoxime, et
 35 - des complexes de nickel du 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, éventuellement avec addition de

coordinats supplémentaires.

2.6 Amines à empêchement stérique, par exemple :

- le sébaçate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle),
- le succinate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle),
- 5 le sébaçate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle),
- le n-butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle),
- le produit de condensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide
- 10 succinique,
- le produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine,
- le nitrilotriacétate de tris-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-
- 15 pipéridyle),
- le 1,2,3,4-butane-tétracarboxylate de tétrakis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle),
- la 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis-(3,3,5,5-tétraméthyl-pipérazinone),
- 20 la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine,
- la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine,
- le 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle),
- la 3-n-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro
- 25 [4.5]décane-2,4-dione,
- le sébaçate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle),
- le succinate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle),
- 30 le produit de condensation 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,
- le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-bis-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-
- 35 triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)-éthane,
- le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-

butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et de la 1,2-bis-(3-aminopropylamino)-éthane, la 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, la 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione et la 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-pyrrolidine-2,5-dione.

2.7 Oxalamides, par exemple :

le 4,4'-dioctyloxy-oxalanilide, le 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, le 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, le 2-éthoxy-2'-éthoxanilide, le N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)oxamide, le 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butoxanilide et des mélanges d'oxanilides disubstitués par des groupes méthoxy en ortho et para et des mélanges d'oxanilides o- et p-éthoxy-disubstitués.

2.8 2-(2-Hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple :

la 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthyl)-1,3,5-triazine et la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)-

- phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthyl)-1,3,5-triazine,
3. Désactivants de métaux, par exemple :
- le N,N'-diphényloxamide,
- la N-salicylal-N'-salicyloyl-hydrazine,
- 5 la N,N'-bis-(salicyloyl)-hydrazine,
- la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hydrazine,
- le 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole,
- le bis-(benzylidène)-oxalyl di-hydrazide
- 10 l'oxanilide,
- le dihydrazide d'isophtaloyle,
- le bisphénylhydrazide de sébacoyl,
- le dihydrazide de N,N'-diacétyladipoyl,
- le dihydrazide de N,N'-bis-(salicyloyl)oxalyle et
- 15 le dihydrazide de N,N'-bis-(salicyloyl)thiopropionyle.
4. Autres phosphites et phosphonites, par exemple :
- le phosphite de triphényle,
- les phosphites de diphényl alkyle,
- les phosphites de phényl dialkyle,
- 20 le phosphite de tris(nonylphényle),
- le phosphite de trilauryl,
- le phosphite de trioctadécyle,
- le diphosphite de distéaryl pentaérythritol,
- le phosphite de tris-(>2,4-di-tert-butylphényle),
- 25 le diphosphite de diisodécyl pentaérythritol,
- le diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butylphényle)-pentaérythritol,
- le diphosphite de bis-(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényle)-pentaérythritol,
- 30 le diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol,
- le diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol,
- le diphosphite de bis-(2,4,6-tris-(tert-butylphényle)-pentaérythritol,
- 35 le triphosphite de tristéaryl sorbitol,
- le diphosphite de tétrakis-(2,4-di-tert-butylphényle)-

- 4,4'-biphénylène,
la 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenz
[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine,
la 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12-méthyl-dibenz
[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine,
5 le phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-méthyle et
le phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-éthyle.
- 10 5. Destructeurs de peroxydes, par exemple :
des esters de l'acide β -thiodipropionique, par exemple
les esters laurylique, stéarylique, myristylique ou
tridécylique,
le mercaptobenzimidazole ou le sel de zinc du
15 2-mercaptobenzimidazole,
le dibutyldithiocarbamate de zinc,
le disulfure de dioctadécyle et
le tétrakis-(β -dodécylmercapto)-propionate de
pentaérythritol.
- 20 6. Stabilisants des polyamides, par exemple :
des sels de cuivre en association avec des iodures
et/ou avec des composés du phosphore et des sels du
manganèse divalent.
7. Co-stabilisants basiques, par exemple :
25 la mélamine, la polyvinylpyrrolidone, le
dicyandiamide, le cyanurate de triallyle, des dérivés
de l'urée, des dérivés de l'hydrazine, des amines, des
polyamides, des polyuréthannes, des sels de métaux
alcalins et des sels de métaux alcalino-terreux
30 d'acides gras supérieurs, par exemple 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, le
pyrocatécholate d'antimoine ou le pyrocatécholate
35 d'étain.
8. Agents de nucléation, par exemple :

l'acide 4-tert-butyl-benzoïque,
l'acide adipique et
l'acide diphénylacétique.

9. Charges et agents de renforcement, par exemple :

5 le carbonate de calcium, les silicates, les fibres de verre, l'amiante, le talc, le kaolin, le mica, le sulfate de baryum, des oxydes et hydroxydes métalliques, le noir de carbone, le graphite.

10. Autres additifs, par exemple :

10 des plastifiants, des lubrifiants, des émulsionnants, des pigments, des azureurs optiques, des ignifugeants, des antistatiques et des porogènes.

11. Benzofuranones et indolinones, par exemple celles décrites dans le US-A-4.325.863 ou US-A-4.338.244.

15 Les composés de l'invention peuvent aussi être utilisés comme stabilisants, en particulier comme stabilisants vis-à-vis de la lumière, pour presque toutes les matières connues dans la technique de la reproduction photographique et dans d'autres techniques de reproduction,
20 telles que décrites par exemple dans Research Disclosure 1990, 31429 (pages 474 à 480).

Plusieurs exemples de la préparation et de l'utilisation des co-oligomères comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) sont donnés pour une
25 illustration plus détaillée de la présente invention. Ces exemples sont donnés uniquement à titre d'illustration et n'impliquent aucune restriction.

Les composés décrits dans les Exemples 1, 3, 4, 7 et 8 concernent un mode de réalisation particulièrement préféré
30 de la présente invention.

EXEMPLE 1

On chauffe pendant une heure à 80 °C et pendant 8 heures sous reflux 20,8 g (0,1 mole) de 2,4-dichloro-6-isopropoxy-1,3,5-triazine, 9,3 g (0,1 mole) d'épichlorhydrine,
35 82,9 g (0,21 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,6-hexanediamine et 100 ml de

4-méthyl-2-pentanol, en ajoutant lentement 12 g (0,3 mole) de NaOH au cours des six dernières heures de la réaction.

Lorsque l'addition de NaOH est terminée, on chauffe le mélange réactionnel sous reflux pendant 2 heures supplémentaires. L'eau de la réaction et la plus grande partie du 4-méthyl-2-pentanol s'éliminent alors par distillation ; on ajoute 400 ml de xylène et on distille lentement 100 ml de solvant pour achever l'élimination du 4-méthyl-2-pentanol.

On ajoute sur une durée de 3 heures à la solution xylénique ainsi obtenue un mélange contenant 21,2 g (0,46 mole) d'acide formique et 14,4 g (0,48 mole) de formaldéhyde à 30 % exempt de méthanol, on les chauffe à 110 °C, avec élimination azéotropique simultanée de l'eau ajoutée et de l'eau de la réaction.

On refroidit le mélange à 70 °C, on ajoute une solution de 3 g de NaOH dans 60 ml d'eau et on agite pendant 30 minutes. On sépare la couche aqueuse, on lave la phase organique avec de l'eau, on la sèche sur Na₂SO₄ et on la fait évaporer sous pression réduite.

Ceci donne un produit fondant à 77-85 °C et ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de $\overline{M}_n = 2800$.

EXEMPLE 2

En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, on obtient un composé fondant à 78-88 °C ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de $\overline{M}_n = 3800$ en faisant réagir 22,2 g (0,1 mole) de 2-butoxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine, 9,3 g (0,1 mole) d'épichlorhydrine et 78,9 g (0,2 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,6-hexanediamine dans 100 ml de 4-méthyl-2-pentanol, puis en méthylant dans du xylène avec le mélange acide formique/formaldéhyde indiqué dans l'Exemple 1.

EXEMPLE 3

En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, on obtient un composé fondant à 103-112 °C ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de $\overline{M}_n = 3500$ en faisant réagir

22,1 g (0,1 mole) de 2,4-dichloro-6-diéthylamino-1,3,5-triazine, 9,3 g (0,1 mole) d'épichlorhydrine et 78,9 g (0,2 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipédidyl)-1,6-hexanediamine dans 100 ml de 4-méthyl-2-pentanol, puis
5 en méthylant dans du xylène avec le mélange acide formique/formaldéhyde indiqué dans l'Exemple 1.

EXEMPLE 4

En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, on obtient un composé fondant à 110-117 °C ayant une masse
10 moléculaire moyenne en nombre de $\bar{M}_n = 4000$ en faisant réagir 27,7 g (0,1 mole) de 2,4-dichloro-6-t-octylamino-1,3,5-triazine, 9,3 g (0,1 mole) d'épichlorhydrine et 78,9 g (0,2 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipédidyl)-1,6-hexanediamine dans 100 ml de 4-méthyl-2-pentanol, puis
15 en méthylant dans du xylène avec le mélange acide formique/formaldéhyde indiqué dans l'Exemple 1.

EXEMPLE 5

En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, on obtient un composé fondant à 94-102 °C ayant une masse
20 moléculaire moyenne en nombre de $\bar{M}_n = 4100$ en faisant réagir 24,7 g (0,1 mole) de 2,4-dichloro-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazine, 18,5 g (0,2 mole) d'épichlorhydrine et 118,4 g (0,3 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipédidyl)-1,6-hexanediamine dans 150 ml de 4-méthyl-2-pentanol, puis
25 en méthylant dans du xylène avec un mélange comprenant 31,8 g (0,69 mole) d'acide formique et 72,1 g (0,72 mole) de formaldéhyde à 30 % exempt de méthanol.

EXEMPLE 6

En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, on obtient un composé fondant à 75-84 °C ayant une masse
30 moléculaire moyenne en nombre de $\bar{M}_n = 2200$ en faisant réagir 25 g (0,1 mole) de 2,4-dichloro-6-tétrahydrofurfuryloxy-1,3,5-triazine, 9,3 g (0,1 mole) d'épichlorhydrine et 88,8 g (0,225 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipédidyl)-1,6-hexanediamine dans 110 ml de 4-méthyl-2-pentanol, puis
35 en méthylant dans du xylène avec le mélange acide formique/formaldéhyde indiqué dans l'Exemple 1.

EXEMPLE 7

En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, on obtient un composé fondant à 100-103 °C ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de $\overline{M}_n = 2000$ en faisant réagir
5 18,7 g (0,05 mole) de 2,4-dichloro-6-[N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipédidyl)-pipérazino]-1,3,5-triazine, 4,6 g (0,05 mole) d'épichlorhydrine et 41,4 g (0,105 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipédidyl)-1,6-hexanediamine dans 75 ml de 4-méthyl-2-pentanol, puis en méthylant dans du
10 xylène avec le mélange acide formique/formaldéhyde indiqué dans l'Exemple 1.

EXEMPLE 8

En suivant le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, on obtient un composé fondant à 105-109 °C ayant une masse
15 moléculaire moyenne en nombre de $\overline{M}_n = 3150$ en faisant réagir 11,7 g (0,05 mole) de 2,4-dichloro-6-morpholino-1,3,5-triazine, 4,6 g (0,05 mole) d'épichlorhydrine et 41,4 g (0,105 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipédidyl)-1,6-hexanediamine dans 75 ml de 4-méthyl-2-pentanol, puis en
20 méthylant dans du xylène avec le mélange acide formique/formaldéhyde indiqué dans l'Exemple 1.

Dans les exemples, la masse moléculaire moyenne en nombre a été déterminée au moyen d'un osmomètre à pression de vapeur (®Gonotec) tel que décrit dans l'EP-A-255.990.

25 **EXEMPLE 9** (Action de stabilisation vis-à-vis de la lumière dans les fibres de polypropylène)

On mélange dans un mélangeur lent 2,5 g de chacun des produits indiqués dans le tableau 1, 1 g de phosphite de tris-(2,4-di-t-butylphényle), 0,5 g de monoéthyl 3,5-di-t-
30 butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de calcium, 1 g de stéarate de calcium et 2,5 g de dioxyde de titane avec 1000 g d'une poudre de polypropylène ayant un indice de fusion de 12 g/10 minutes (mesuré à 230 °C et sous 2,16 kg).

On extrude les mélanges à 200-230 °C pour obtenir des
35 granulés de polymères qui sont ensuite transformés en fibres en utilisant un appareil du type pilote (®Leonard-Sumirago

(VA) Italie) en opérant dans les conditions suivantes :

Température de l'extrudeuse : 200-230 °C

Température de la tête : 255-260 °C

Rapport d'étirage : 1:3,5

5 Titre : 11 dtex par filament

Les fibres ainsi préparées sont exposées, montées sur une carte blanche dans un appareil Weather-O-Meter 65 WR (ASTM D2565-85) avec une température du panneau noir de 63 °C.

10 On mesure la ténacité résiduelle sur des échantillons prélevés au bout de divers temps d'exposition à la lumière au moyen d'un tensiomètre à vitesse constante, puis on calcule le temps d'exposition en heures (T_{50}) nécessaire pour réduire de moitié la ténacité initiale.

15 Des fibres préparées dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais sans addition des stabilisants de l'invention, sont exposées à titre de comparaison.

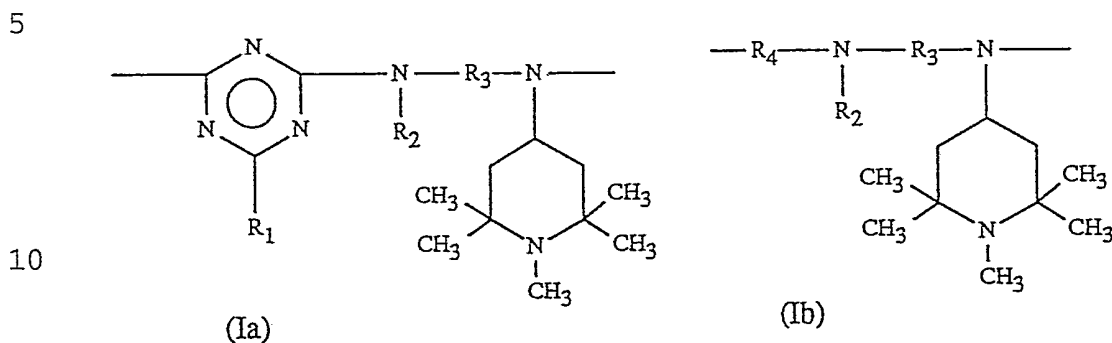
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1.

20 **Tableau 1**

	<u>Stabilisant</u>	<u>T_{50} (heures)</u>
	Aucun	190
	Composé de l'Exemple 1	2080
25	Composé de l'Exemple 2	1980
	Composé de l'Exemple 3	2050
	Composé de l'Exemple 4	2000
	Composé de l'Exemple 5	1970
	Composé de l'Exemple 6	2010

REVENDICATIONS

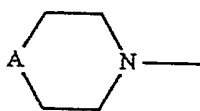
1. Co-oligomère comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) :



15 ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1.000 à 20.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 4:1 à 1:4, dans lesquelles R_1 est un groupe $-OR_5$, $-SR_5$ ou $-N(R_5)-R_7$, dans lesquels R_5 , R_6 et

R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; un groupe alcényle en C_3-C_{18} , phényle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ; un groupe phénylalkyle en C_7-C_9 qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; un groupe tétrahydrofurfuryle, 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle ou alkyle en C_2-C_4 substitué dans les positions 2, 3 ou 4 par un groupe alcoxy en C_1-C_8 , par un groupe di-(alkyle en C_1-C_4)amino ou par un groupe répondant à la

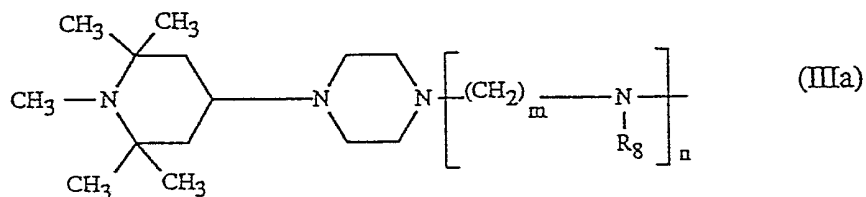
30 formule (II) :



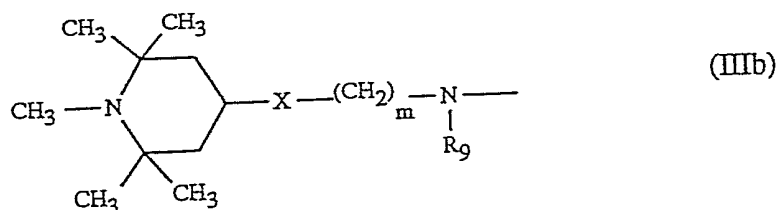
(II)

dans laquelle A est une liaison directe, -O-, -CH₂-, -CH₂CH₂- ou >N-CH₃, ou R₁ est un groupe répondant à la formule II ou l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc) :

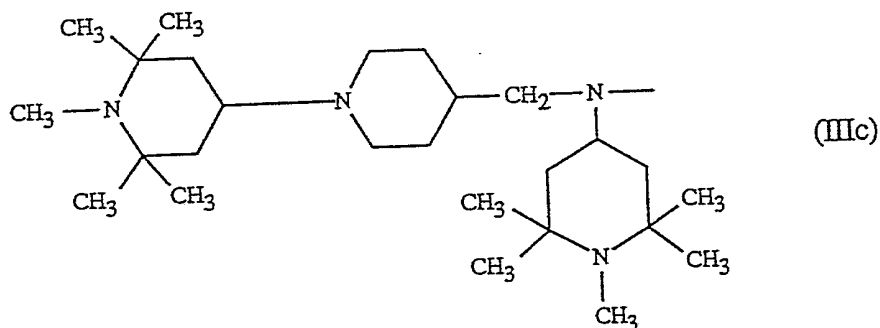
5



10



15



20

dans lesquelles R₈ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈,
 25 cycloalkyle en C₅-C₁₂ qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; ou le groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m
 30 est un entier de 2 à 6, n est 0 ou 1, X est -O- ou >N-CH₃ et R₉ est tel que défini ci-dessus pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₂ est tel que défini pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₃ est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ou par un
 35 groupe >N-CH₃ ; un groupe cycloalkylène en C₅-C₇, (cycloalkylène en C₅-C₇) di(alkylène en C₁-C₄), (alkylène en

C₁-C₄) di(cycloalkylène en C₅-C₇), (alkylidène en C₂-C₄) di(cycloalkylène en C₅-C₇) ou phénylènediméthylène, et R₄ est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ; un groupe
 5 2-hydroxy-triméthylène, phénylènediméthylène, carbonyle, diacycle en C₂-C₁₅, dicarbamoyle en C₄-C₁₅, un groupe -(CH₂)_p-CO- dans lequel p est un entier de 1 à 10, ou un groupe -COO-R₁₀-OOC- dans lequel R₁₀ est tel que défini pour R₃.

10

2. Co-oligomère comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) selon la revendication 1, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1.000 à 10.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 3:1 à 1:3, dans lequel R₁ est un groupe
 15 -OR₅, -SR₅ ou $\begin{array}{c} \text{N}-\text{R}_7 \\ | \\ \text{R}_6 \end{array}$, dans lesquels R₅, R₆ et R₇, qui

peuvent être identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₆, cycloalkyle en C₅-C₈ qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un
 20 groupe alkyle en C₁-C₄ ; un groupe alcényle en C₃-C₁₂, phényle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄, ou un groupe alcoxy en C₁-C₄ ; un groupe benzyle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en
 25 C₁-C₄ ; un groupe tétrahydrofurfuryle, 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle ou un groupe alkyle en C₂-C₃ substitué à la position 2 ou 3 par un groupe alcoxy en C₁-C₄, par un groupe di(alkyle en C₁-C₄)amino ou par un groupe répondant à la formule (II) dans laquelle A est une liaison directe, -O-,
 30 -CH₂- ou -CH₂CH₂-, ou bien R₁ est un groupe répondant à la formule (II) ou l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc) dans lesquelles R₈ est un groupe alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle en C₅-C₈ qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C₁-C₄ ; un
 35 groupe benzyle qui est non substitué ou mono-, di- ou tri-substitué sur le groupe phényle par un groupe alkyle en

C_1-C_4 ; ou un groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m est 2, 3 ou 4, n est 0 ou 1, X est $-O-$ ou $>N-CH_3$ et R_9 est tel que défini ci-dessus pour R_8 ou est un atome d'hydrogène, R_2 est tel que défini ci-dessus pour R_8 ou est
 5 un atome d'hydrogène, R_3 est un groupe alkylène en C_2-C_{10} , alkylène en C_4-C_{10} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ou par un groupe $>N-CH_3$; par un groupe cyclohexylène, cyclohexylènediméthylène, méthylène dicyclohexylène, isopropylidènedicyclohexylène ou phénylène-diméthylène, et
 10 R_4 est un groupe alkylène en C_2-C_{10} , alkylène en C_4-C_{10} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ; un groupe 2-hydroxytriméthylène, phénylènediéthylène, carbonyle, diacyle en C_2-C_{10} , dicarbamoyle en C_4-C_{12} , un groupe $-(CH_2)_pCO-$ dans lequel p est un entier de 1 à 5, ou un
 15 groupe $-COO-R_{10}-OOC-$ dans lequel R_{10} est tel que défini pour R_3 .

3. Co-oligomère comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) selon la revendication 1, ayant une
 20 masse moléculaire moyenne en nombre de 1.000 à 8.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 2:1 à 1:3, dans lequel R_1 est un groupe $-OR_5$, $-SR_5$ ou $-N-R_7$, dans lesquels R_5 est un groupe alkyle



en C_1-C_{12} , cyclohexyle qui est non substitué ou mono-, di- ou
 25 tri-substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; un groupe allyle, undécényle, phényle, benzyle, tétrahydrofurfuryle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour R_5 ou sont un atome d'hydrogène ou un groupe
 30 alkyle en C_2-C_3 substitué à la position 2 ou 3 par un groupe alcoxy en C_1-C_4 , par un groupe diméthylamino, par un groupe diéthylamino ou par un groupe 4-morpholinyle, ou bien R_1 est un groupe 4-morpholinyle ou l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc), dans lesquelles R_8 est un groupe
 35 alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle qui est non substitué ou mono-di- ou tri-substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; un

groupe benzyle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m est 2 ou 3, n est 0 ou 1, X est -O- ou >N-CH₃ et R₉ est tel que défini ci-dessus pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₂ est tel que défini pour R₈ ou est un atome d'hydrogène, R₃ est un
 5 groupe alkylène en C₂-C₈, alkylène en C₆-C₁₀ interrompu par 2 ou 3 atomes d'oxygène ; un groupe cyclohexylènediméthylène, méthylènedicyclohexylène ou phénylènediméthylène et R₄ est un groupe alkylène en C₂-C₈, alkylène en C₄-C₈ interrompu par 1 ou 2 atomes d'oxygène ; un groupe 2-hydroxytriméthylène,
 10 phénylènediméthylène, carbonyle, diacycle en C₂-C₈, dicarbamoyle en C₄-C₁₀, un groupe -(CH₂)_pCO- dans lequel p est 1, 2 ou 3, ou un groupe -COO-R₁₀-OOC- dans lequel R₁₀ est tel que défini pour R₃.

15 4. Co-oligomère comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) selon la revendication 1, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 1.500 à 6.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 2:1 à 1:2, dans lequel R₁ est un groupe -OR₅ ou -N-R₇, dans lesquels R₅ est un groupe alkyle en
 20
$$\begin{array}{c} | \\ \text{R}_6 \end{array}$$
 C₁-C₈, cyclohexyle, allyle, benzyle, tétrahydrofurfuryle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R₆ et R₇, qui peuvent être identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour R₅ ou sont un atome d'hydrogène, ou bien R₁ est
 25 un groupe 4-morpholinyle ou l'un des groupes répondant aux formules (IIIa)-(IIIc), dans lesquelles R₈ est un groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, m est 2, n est 0 ou 1, X est -O- ou >N-CH₃ et R₉ est un atome d'hydrogène ou un groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R₂ est un atome
 30 d'hydrogène, un groupe méthyle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R₃ est un groupe alkylène en C₂-C₆, alkylène en C₆-C₁₀ interrompu par 2 ou 3 atomes d'oxygène ; un groupe cyclohexylènediméthylène, méthylènedicyclohexylène ou phénylènediméthylène, et R₄ est un groupe alkylène en C₂-C₆,
 35 2-hydroxytriméthylène, phénylènediméthylène, diacycle en C₂-C₆, -CH₂CO- ou un groupe -COO-R₁₀-OOC- dans lequel R₁₀ est

un groupe alkylène en C₄-C₆.

5. Co-oligomères comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) selon la revendication 1, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 2.000 à 5.000 et un rapport (Ia):(Ib) de 1:1 à 1:2, dans lequel R₁ est un groupe -OR₅ ou -N-R₇, dans lesquels R₅ est un groupe alkyle en
- $$\begin{array}{c} | \\ R_6 \end{array}$$
- C₁-C₄ ou tétrahydrofurfuryle, R₆ et R₇, qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, ou bien R₆ peut aussi être un atome d'hydrogène, ou bien R₁ est un groupe 4-morpholinyle ou un groupe répondant à la formule (IIIa) dans laquelle n est 0, R₂ est un groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle, R₃ est un groupe -(CH₂)₂₋₆ ou -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂₋₄-O-(CH₂)₃- et R₄ est un groupe 2-hydroxytriméthylène.

6. Composition comprenant une matière organique sensible à la dégradation provoquée par la lumière, la chaleur et l'oxydation et au moins un co-oligomère comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) selon la revendication 1.

7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle la matière organique est un polymère synthétique.

8. Composition selon la revendication 7 comprenant d'autres additifs classiques pour polymères synthétiques, en plus des co-oligomères comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib).

9. Composition selon la revendication 6, dans laquelle la matière organique est une polyoléfine.

10. Composition selon la revendication 6, dans laquelle la matière organique est le polyéthylène ou le polypropylène.

- 41 -

11. Utilisation d'un co-oligomère comprenant des motifs répondant aux formules (Ia) et (Ib) selon la revendication 1 pour stabiliser une matière organique contre la dégradation provoquée par la lumière, la chaleur et l'oxydation.