



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C08L 81/06, 83/08, 23/06, 23/12, 23/02, 33/08, 67/00, 69/00, 75/04, 77/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 96/16124</b>
		(43) Date de publication internationale: 30 mai 1996 (30.05.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01503</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 novembre 1995 (15.11.95)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 94 14055 18 novembre 1994 (18.11.94) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F- 92408 Courbevoie-Cédex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): KARRER, Philippe [FR/FR]; 38, rue de Créqui, F-69006 Lyon (FR). MAS, Jean-Manuel [FR/FR]; 11, chemin du Coin, F-69390 Millery (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2, avenue des Frères- Lumière, F-69008 Lyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhône Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, FI, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

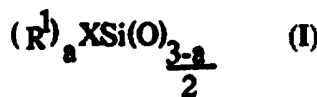
(54) Title: NOVEL SILICONE COMPOUNDS HAVING STERICALLY HINDERED CYCLIC AMINE FUNCTIONS, FOR LIGHT AND HEAT STABILISATION OF POLYMERS

(54) Titre: NOUVEAUX COMPOSES SILICONES A FONCTIONS AMINES CYCLIQUES STERIQUEMENT ENCOMBRES, UTILES POUR LA STABILISATION LUMIERE ET THERMIQUE DES POLYMERES

## (57) Abstract

Straight, cyclic or branched polyorganosiloxanes having at least three siloxyl units per molecule,

including at least one functional unit of formula (I), wherein R<sup>1</sup> is a C1-4 alkyl radical or phenyl, and X contains a secondary or tertiary cyclic amine function bound to the silicon via a Si-A-C bond, where A is a purely hydrocarbon residue with low carbon condensation. Said cyclic amine function may be a sterically hindered piperidinyl function bound to the silicon via a Si-A-C bond, where A is a methylene, dimethylene or trimethylene residue. The use of such polyorganosiloxanes in polymers, in particular for improving the light-stability thereof, is also disclosed.



## (57) Abrégé

La présente invention concerne des polyorganosiloxanes linéaires, cycliques ou ramifiés ayant par molécule au moins trois motifs siloxyles dont au moins un motif fonctionnel de formule (I), où R<sup>1</sup> représente un radical alkyle en C1 à C4 ou phényle, X renferme une fonction amine cyclique secondaire ou tertiaire, liée au silicium par une liaison Si-A-C où A est un reste purement hydrocarboné de faible condensation en carbone. Ladite fonction amine cyclique peut être une fonction pipéridinyle stériquement encombrée liée au silicium par une liaison Si-A-C où A est un reste méthylène, diméthylène ou triméthylène. La présente invention concerne également l'utilisation de pareils polyorganosiloxanes dans les polymères pour améliorer notamment leur photostabilisation.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Letonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**NOUVEAUX COMPOSES SILICONES  
A FONCTIONS AMINES CYCLIQUES STERIQUEMENT ENCOMBRES,  
UTILES POUR LA STABILISATION LUMIERE ET THERMIQUE DES POLYMERES**

5           La présente invention concerne, dans son premier objet, de nouveaux composés  
silicones comprenant par molécule au moins une fonction amine cyclique stériquement  
encombrée liée à l'atome de silicium par une liaison Si-A-C où A est un reste purement  
hydrocarboné de faible condensation en carbone ; elle concerne également, dans son  
premier objet, des composés silicones comprenant par molécule au moins une fonction  
10 amine cyclique stériquement encombrée liée à l'atome de silicium par une liaison Si-A-C  
où A est un reste purement hydrocarboné de faible condensation en carbone, et au  
moins une autre fonction compatibilisante liée au silicium par une liaison Si-C. Elle  
concerne aussi, dans un second objet, un procédé de préparation desdits composés  
silicones. Elle concerne encore, dans un troisième objet, l'utilisation de pareils  
15 composés dans les polymères pour améliorer leur résistance contre la dégradation sous  
l'effet des radiations ultra-violettes (UV), de l'oxygène de l'air et de la chaleur.

En effet, les polymères organiques, et plus particulièrement les polyoléfines et les  
polyalcadiènes, subissent une dégradation lorsqu'ils sont soumis aux agents extérieurs  
et notamment à l'action combinée de l'air et des radiations ultra-violettes solaires.

20           Cette dégradation est généralement limitée par l'introduction dans le polymère de  
petites quantités d'agents stabilisants.

Parmi ces stabilisants anti-UV, les amines cycliques à encombrement stérique,  
notamment les tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridines, sont actuellement parmi les plus  
efficaces.

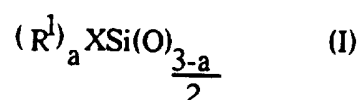
25           Cependant, en pratique, l'un des problèmes majeurs relatifs à l'utilisation de ces  
stabilisants anti-UV est d'obtenir un bon compromis entre leur efficacité, qui implique  
leur mobilité au sein du polymère, et la permanence de leur action, qui implique la mise  
en oeuvre de molécules à haute masse moléculaire présentant une excellente  
compatibilité avec les polymères à stabiliser.

30           Il a été proposé dans l'état antérieur de la technique de faire appel  
avantageusement à des polyorganosiloxanes portant des fonctions pipéridinyles  
stériquement encombrées. Comme documents illustrant cet état antérieur, on peut par  
exemple citer les documents brevets JP-A-01/096259, EP-A-0 338 393,  
EP-A-0 343 717, EP-A-0 358 190, EP-A-0 388 321 et EP-A-0491 659.

35           Cependant, à la connaissance de la Demanderesse, aucun document de l'art  
antérieur ne décrit des polyorganosiloxanes qui d'une part présentent une structure  
dans laquelle chaque fonction amine cyclique stériquement encombrée est liée à

l'atome de silicium par une liaison Si-A-C où A est un reste purement hydrocarboné de faible condensation en carbone, et d'autre part sont doués de propriétés utiles pour améliorer la résistance des polymères contre leur dégradation sous l'effet des radiations UV, de l'oxygène de l'air et de la chaleur.

- 5 Plus précisément, la présente invention concerne dans son premier objet, un polyorganosiloxane comprenant par molécule au moins 3 motifs siloxyles dont au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :

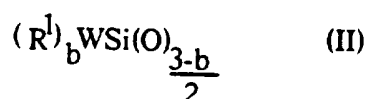


10 dans laquelle :

- les symboles  $R^1$  sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et phényle ;
- le symbole X représente un groupe monovalent de formule -A-Z où :
  - 15 • A est un reste divalent purement hydrocarboné comportant de 1 à 10 atomes de carbones ;
  - le symbole Z représente un groupe monovalent :
    - dont la valence libre est portée par un atome de carbone, lequel atome de carbone étant substitué par un groupe hydroxyle quand A est un
    - 20 reste divalent où les 2 valences libres ne sont pas portées par le même atome de carbone,
    - comportant une fonction amine secondaire ou tertiaire, comprise dans une chaîne hydrocarbonée cyclique comportant de 8 à 30 atomes de carbone, dans laquelle les deux atomes de carbone cyclique situés
    - 25 dans les positions  $\alpha$  et  $\alpha'$  par rapport à l'atome d'azote cyclique ne comportent pas d'atome d'hydrogène ;
- a est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2.

Le polyorganosiloxane peut présenter en outre au moins un autre motif fonctionnel de formule :

30



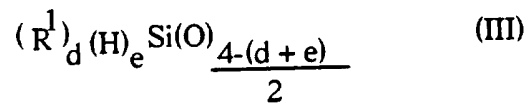
dans laquelle :

- les symboles  $R^1$  ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;

- le symbole W représente un groupe monovalent à fonction compatibilisante choisi parmi : un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant plus de 4 atomes de carbone ; un radical de formule  $-R^2-COO-R^3$  dans laquelle  $R^2$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 5 à 20 atomes de carbone et  $R^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; un radical de formule  $-R^4-O-(R^5-O)_c-R^6$  dans laquelle  $R^4$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 15 atomes de carbone,  $R^5$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, c est un nombre de 0 à 10 et  $R^6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou un radical acyle  $-CO-R^7$  où  $R^7$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 11 atomes de carbone ;
- b est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2.

Le (ou les) autre(s) motif(s) siloxyle(s) possible(s) du polyorganosiloxane réponde(nt) à la formule :

15



dans laquelle :

- les symboles  $R^1$  ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;
- d est un nombre choisi parmi 0, 1, 2 et 3 ;
- e est un nombre choisi parmi 0 et 1 ;
- la somme d + e est au plus égale à 3.

Les motifs siloxyles de formule (I) quand il y en a plus de deux, peuvent être identiques ou différents entre eux ; la même remarque s'applique également aux motifs siloxyles de formules (II) et (III).

Dans le présent mémoire, on comprendra que l'on définit par :

- "fonctions amines cycliques" : les groupes monovalents Z non équipés de la rotule A par l'intermédiaire de laquelle ils sont liés aux atomes de silicium ;
- "fonctions compatibilisantes" : les éventuels groupes monovalents W qui sont directement liés aux atomes de silicium (on forme alors dans ce cas des liaisons Si-C) ;
- "organopolysiloxanes (ou polymères) mixtes" : les polymères qui sont équipés à la fois de fonction(s) amine(s) et de fonction(s) compatibilisante(s).

Compte-tenu des valeurs que peuvent prendre les symboles a, b, d et e, on doit comprendre encore que les polyorganosiloxanes selon l'invention peuvent donc présenter une structure linéaire, cyclique, ramifiée (résine) ou un mélange de ces

structures. Lorsqu'il s'agit de polymères linéaires, ceux-ci peuvent éventuellement présenter jusqu'à 50 % en mole de ramification [motifs de types "T" ( $\text{RSiO}_{3/2}$ ) et/ou "Q" ( $\text{SiO}_{4/2}$ )].

5 Lorsqu'il s'agit de résines polyorganosiloxanes, celles-ci sont constituées d'au moins deux types de motifs siloxyles différents, à savoir des motifs "M" ( $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ) et/ou "T" et éventuellement des motifs "D" ( $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ) ; le rapport nombre de motifs "M" / nombre de motifs "Q" et/ou "T" est en général compris entre 4/1 et 0,5/1, et le rapport nombre de motifs "D" / nombre de motifs "Q" et/ou "T" est en général compris entre 0 à 100/1.

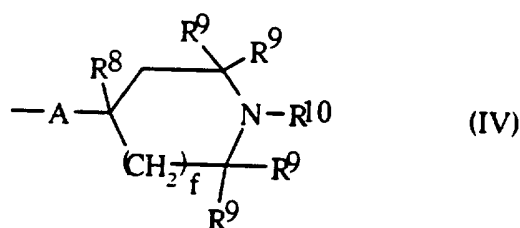
10 De manière avantageuse, les nombres des motifs de formules (I), et éventuellement (II) et (III) sont tels que les polyorganosiloxanes selon l'invention contiennent :

- au moins 0,5 % molaire, de préférence de 8 à 90 % molaire, de fonctions amines, et éventuellement

15 - au moins 0,5 % molaire, de préférence de 8 à 90 % molaire, de fonctions compatibilisantes. Les % molaires indiqués expriment le nombre de moles de fonctions pour 100 atomes de silicium.

20 Les radicaux  $\text{R}^1$  préférés sont : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle ; de manière plus préférentielle, au moins 80 % molaire des radicaux  $\text{R}^1$  sont des méthyles.

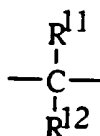
Les fonctions amines Z, équipées de la rotule A (c'est-à-dire les groupes monovalents X), qui sont préférées, sont choisies parmi les groupes de formule :



25 dans laquelle :

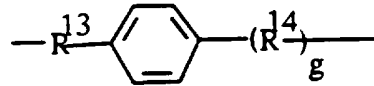
- A représente un reste divalent, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, choisi parmi les restes :

☆ A1 =



30 où les symboles  $\text{R}^{11}$  et  $\text{R}^{12}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, phényle et benzyle ;

☆ et A2 représentant un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 10 atomes de carbone où les 2 valences libres ne sont pas portées par le même atome de carbone, ou un radical de formule :

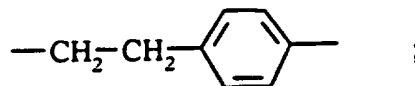


5 dont la valence libre liée à l'atome de silicium est portée par R<sup>13</sup>, où le symbole R<sup>13</sup>, qui peut être identique au symbole R<sup>14</sup>, représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbone, le symbole R<sup>14</sup> représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 2 atomes de carbone, et g est un nombre égal à 0 ou 1 ;

- 10 • R<sup>8</sup> est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupe hydroxyle ;
- les radicaux R<sup>9</sup>, identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, phényle et benzyle ;
- R<sup>10</sup> est choisi parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux alkyl carbonyles ou le
- 15 reste alkyle est un reste linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux phényle et benzyle et un radical O<sup>-</sup>; et
- f est un nombre choisi parmi 0 et 1 ;
- avec les conditions selon lesquelles :
- 20 ☆ quand A = A<sup>1</sup>, le symbole R<sup>8</sup> est un atome d'hydrogène ; et
- ☆ quand A = A<sup>2</sup>, le symbole R<sup>8</sup> est un groupe hydroxyle.

De manière plus préférentielle, les groupes monovalents -A-Z sont choisis parmi ceux de formule (IV) dans laquelle :

- 25 • A représente un reste divalent, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, choisi parmi les restes :
- ☆ A<sup>1</sup> ou les symboles R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup>, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un méthyle et un phényle ;
- ☆ A<sup>2</sup> représentant -(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>- avec h étant un nombre de 2 à 6 ou le radical



- 30 • les radicaux R<sup>9</sup> sont des méthyles, le radical R<sup>10</sup> est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; et
- f est un nombre égal à 1.

Les fonctions compatibilisantes optionnelles W préférées sont choisies : parmi un

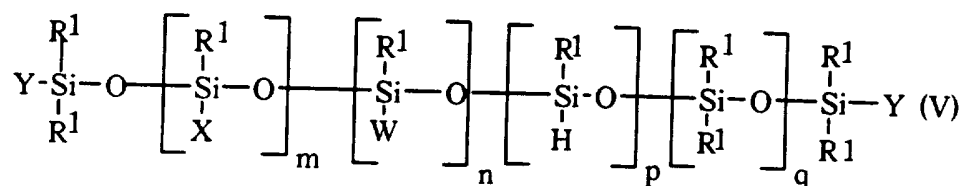
35 radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 5 à 18 atomes de carbone ; un radical de

5 formule  $-R^2-COO-R^3$  dans laquelle  $R^2$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 8 à 12 atomes de carbone et  $R^4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; un radical de formule  $-R^4-O-(R^5-O)_c-R^6$  dans laquelle  $R^4$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 6 atomes de carbone,  $R^5$  représente un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 3 atomes de carbone,  $c$  est un nombre de 0 à 6 et  $R^6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical acyle  $-CO-R^7$  où  $R^7$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

10 De manière plus préférentielle, les fonctions compatibilisantes  $W$  sont choisies parmi les radicaux  $n$ -octyle,  $n$ -undécyle,  $n$ -dodécyle,  $n$ -tridécyle, décaméthylène carboxylate de méthyle ou d'éthyle.

La présente invention, prise dans son premier objet, vise plus précisément encore :

15 - des copolymères polydiorganosiloxanes éventuellement mixtes, linéaires, statistiques, séquencés ou à blocs, de formule moyenne :



20 dans laquelle :

- les symboles  $R^1$ ,  $X$  et  $W$  ont les significations générales données ci-avant à propos des formules (I) et (II) ;
- les symboles  $Y$  représente un radical monovalent choisi parmi  $R^1$ ,  $X$ ,  $W$  et un atome d'hydrogène ;

25 •  $m$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;

•  $n$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;

•  $p$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 10 ;

•  $q$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 100 ;

• avec les conditions selon lesquelles :

30 - si  $m$  est différent de 0 et éventuellement si  $n$  est différent de 0 : la somme  $m + n + p + q$  se situe dans l'intervalle allant de 5 à 200 ; le rapport  $100 m / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$  ; et le rapport  $100 n / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$ , ce rapport étant identique ou différent du précédent rapport ;

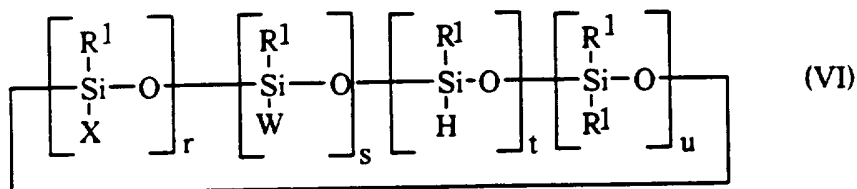
- si  $m = 0$  et éventuellement si  $n$  est différent de 0 : au moins un des substituants Y représente le radical X ; la somme  $m + n + p + q$  se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; et le rapport  $100 n / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$  ;

5 - si  $m$  est différent de 0 et  $n = 0$  : la somme  $m + n + p + q$  se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; le rapport  $100 m / m + n + p + q + 2 \geq 0,5$  ; et éventuellement au moins un des substituants Y représente le radical W ;

- si  $m = 0$  et  $n = 0$  : la somme  $p + q$  se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; l'un des substituants Y étant le radical X ; et éventuellement l'autre substituant Y étant le radical W ;

10

et ceux de formule moyenne :



dans laquelle :

- 15
- les symboles  $R^1$ , X et W ont les significations générales données ci-avant à propos des formules (I) et (II) ;
  - r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 9 ;
  - s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 9 ;
  - t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,5 ;
- 20
- u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
  - la somme  $r + s + t + u$  se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10.

Les polymères de formule (V), qui sont préférés (polymères dits PL1) ou très préférés (polymères dits PL2), sont ceux pour lesquels :

- les symboles Y représentent  $R^1$  ;
- 25
- m est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 90 ;
  - n est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 90 ;
  - p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
  - q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 50 ;
  - la somme  $m + n + p + q$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 10 à 100 ;
- 30
- le rapport  $100 m / m + n + p + q + 2$  se situe dans l'intervalle allant de 8 à 90 ;
  - avec la condition selon laquelle si n est différent de 0, le rapport  $100 n / m + n + p + q + 2$  se situe dans l'intervalle allant de 8 à 90, ce rapport pouvant être identique ou différent du rapport précédent ;

- les radicaux  $R^1$ , X et W possèdent simultanément les définitions préférentielles (dans le cas des polymères PL1) ou plus préférentielles (dans le cas des polymères PL2) données ci-avant à propos de chacun d'eux.

Les polymères de formule (VI), qui sont préférés (polymères dits PC1) ou très  
5 préférés (polymères dits PC2), sont ceux pour lesquels :

- r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 4,5 ;
- s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 4,5 ;
- t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,25 ;
- u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 2,5 ;
- 10 • la somme  $r + s + t + u$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 3 à 5 ;
- les radicaux  $R^1$ , X et W possèdent simultanément les définitions préférentielles (dans le cas des polymères PC1) ou plus préférentielles (dans le cas des polymères PC2) données ci-avant à propos de chacun d'eux.

Les polymères de formule (V), qui conviennent spécialement bien (polymères dits  
15 PLS1) ou tout spécialement bien (polymères dits PLS2), sont les polymères PL1 ou PL2 définis ci-avant pour lesquels le symbole n est un nombre allant de 1 à 90 .

Les polymères de formule (VI), qui conviennent spécialement bien (polymères dits  
PCS1) ou tout spécialement bien (polymères dits PCS2), sont les polymères PC1 ou  
PC2 définis ci-avant pour lesquels le symbole s est un nombre allant de 1 à 4,5.

- 20 De manière avantageuse, les organopolysiloxanes éventuellement mixtes de l'invention peuvent être obtenus à partir, et ceci constitue le second objet de l'invention :
- des organohydrogénopolysiloxanes (H) correspondants, qui sont exempts de fonction(s) amine(s) Z équipée(s) de la rotule A et de fonction(s) compatibilisante(s) W,
  - 25 • du (ou des) composé(s) organique(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne ( $\Psi$ ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) amine(s) Z équipée(s) de la rotule A,
  - et éventuellement du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne ( $\Xi$ ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) W.

Ainsi, les polyorganosiloxanes éventuellement mixtes de l'invention peuvent être  
30 obtenus en mettant en oeuvre :

- dans le cas de polymères à fonction(s) amine(s) uniquement : une réaction d'addition (hydrosilylation), ou
- dans le cas de polymères mixtes à fonction(s) amine(s) et à fonction(s) compatibilisante(s) : deux réactions d'additions (hydrosilylations) simultanées ou  
35 successives,

ce à partir : des organohydrogénopolysiloxanes (H) correspondants exempts des fonctions Z équipée(s) de la rotule A et W, du (ou des) composé(s) organique(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne ( $\Psi$ ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s)

Z équipée(s) de la rotule A et éventuellement du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne ( $\Xi$ ) dont dérive(nt) le (ou les) fonction(s) W.

Ces réactions d'hydrosilylations peuvent être réalisées à une température de l'ordre de 20 à 200°C, de préférence de l'ordre de 60 à 120°C, en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine ; on peut citer en particulier les dérivés et complexe du platine décrits dans US-A-3 715 334, US-A-3 814 730, US-A-3 159 601, US-A-3 159 662.

Les quantités de catalyseur mises en oeuvre sont de l'ordre de 1 à 300 parties par million, exprimées en métal par rapport au milieu réactionnel.

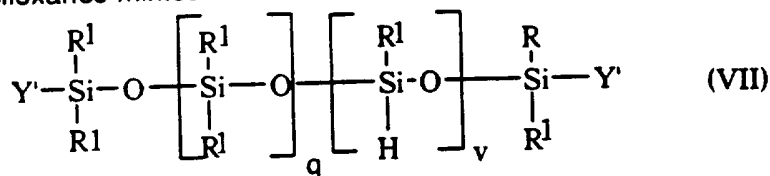
Dans la définition de la "mole de ( $\Psi$ )", on considérera comme entité élémentaire l'insaturation oléfinique susceptible de réagir avec (H) par hydrosilylation. De même dans la définition de la "mole de ( $\Xi$ )", on considérera comme entité élémentaire l'insaturation oléfinique susceptible de réagir avec (H) par hydrosilylation.

Les quantités de réactifs pouvant être mises en oeuvre correspondent généralement à un rapport molaire [( $\Psi$ ) + éventuellement ( $\Xi$ )] / SiH [de (H)] qui est de l'ordre de 1 à 5, de préférence de l'ordre de 1 à 2.

Les réactions d'hydrosilylations peuvent avoir lieu en masse ou, de préférence, au sein d'un solvant organique volatil tel que le toluène, le xylène, le méthylcyclohexane, le tétrahydrofurane, l'heptane, l'octane ou l'isopropanol ; le milieu réactionnel peut contenir en outre un agent tampon consistant notamment en un sel alcalin d'un acide monocarboxylique comme par exemple l'acétate de sodium.

En fin de réactions, les polyorganosiloxanes éventuellement mixtes bruts qui sont obtenus peuvent être purifiés notamment par passage sur une colonne remplie d'une résine échangeuse d'ions et/ou par simple dévolatilisation des réactifs introduits en excès et éventuellement du solvant mis en oeuvre, par un chauffage opéré entre 100 et 180°C sous pression réduite.

Les organohydrogénopolysiloxanes (H) servant par exemple à la préparation des polydiorganosiloxanes mixtes linéaires de formule (V) sont ceux de formule :

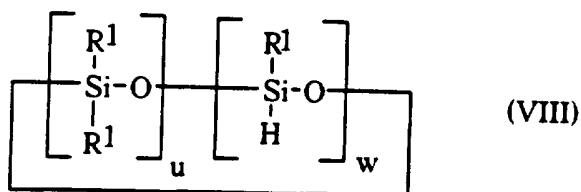


dans laquelle :

- les symboles  $\text{R}^1$  et  $q$  ont les significations générales ou préférentielles données ci-avant à propos de la formule (V) ;
- les symboles  $\text{Y}'$  représentent  $\text{R}^1$  ou un atome d'hydrogène ;
- $v$  est un nombre entier ou fractionnaire égal à  $m + n + p$  ;

- avec la condition selon laquelle, si  $v = 0$ ,  $q$  est un nombre se situant dans l'intervalle allant de 5 à 100 et alors au moins un des radicaux  $Y'$  représentent un atome d'hydrogène.

Les organohydrogénopolysiloxanes (H) servant par exemple à la préparation des polydiorganosiloxanes mixtes cycliques de formule (VI) sont ceux de formule :



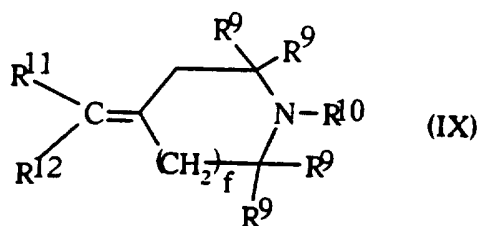
dans laquelle :

- les symboles  $R^1$  et  $u$  ont les significations générales ou préférentielles données ci-avant à propos de la formule (VI) ;
- $w$  est un nombre entier ou fractionnaire égal à  $r + s + t$  ;
- la somme  $u + w$  se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10.

De tels organohydrogénopolysiloxanes (H) de formules (VII) et (VIII) sont connus dans la littérature et, pour certains, ils sont disponibles dans le commerce.

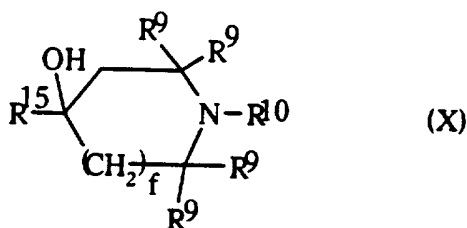
Les composés organiques insaturés ( $\Psi$ ), dont dérivent les fonctions Z équipées de la rotule A (ou encore dont dérivent les groupes monovalents  $X = -A-Z$ ), sont de préférence ceux de formules :

\* quand la rotule A visée est le reste  $A_1$  :



dans laquelle les symboles  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  et  $f$  ont les significations générales ou préférentielles données ci-avant à propos de la formule (IV) ; et

\* quand la rotule A visée est le reste  $A_2$  :

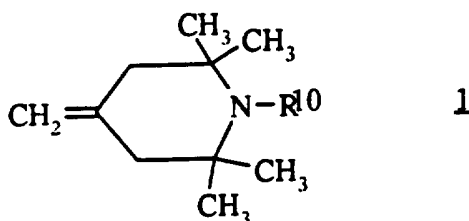


dans laquelle : R<sup>15</sup> représente le radical, dont dérive le reste A2, qui possède une insaturation éthylénique, située en bout de chaîne, susceptible de réagir en hydrosilylation en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine ; et les symboles R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> et f ont les significations générales ou préférentielles données ci-

5 avant à propos de la formule (IV).

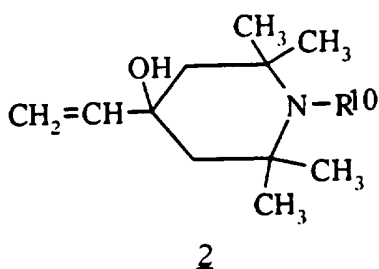
Comme composés ( $\Psi$ ), on peut citer à titre d'exemples les composés de formules :

\* quand la rotule A visée est le reste A1 :

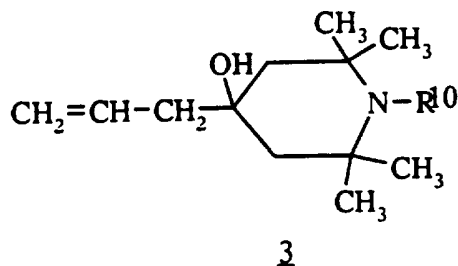


10

\* quand la rotule A visée est le reste A2 :

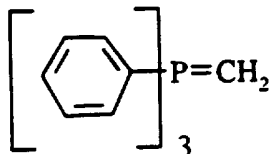


et



dans lesquelles R<sup>10</sup> est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle. Les composés de

15 formule 1 sont connus dans la littérature et ils peuvent être préparés, selon le mode opératoire décrit par D. COLLUM et al., J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) pages 9575 et suivantes, en réalisant une réaction de type WITTIG entre la tétraméthyl-2,2,6,6 ou la pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinone et le réactif



20 Les composés de formules 2 et 3 sont également connus, et ils peuvent être synthétisés, selon le procédé décrit par G. GRABOWSKI et al. Polish J. Chem. 54 (1980) pages 195 et suivantes et Polish J. Chem. 54 (1980) pages 1887 et suivantes, par action d'un réactif de GRIGNARD (en particulier CH<sub>2</sub>=CH-MgCl et

25 CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-MgCl) sur la tétraméthyl-2,2,6,6 ou la pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridinone.

Les composés insaturés ( $\Xi$ ) dont dérivent les fonctions W sont des composés présentant une insaturation éthylénique, située en bout de chaîne, susceptible de réagir en hydrosilylation en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine.

Comme composés ( $\Xi$ ), on peut citer à titre d'exemples l'octène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le tridécène-1, l'undécénoate de méthyle ou d'éthyle.

Les polyorganosiloxanes éventuellement mixtes selon l'invention peuvent être utilisés comme stabilisants contre la dégradation lumière oxydante et thermique des polymères organiques, et ceci constitue le troisième objet de l'invention.

A titre d'exemple de tels polymères organiques, on peut citer les polyoléfines, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges.

Parmi ces polymères, les composés de l'invention ont une action plus particulièrement efficace avec les polyoléfines et les polyalcadiènes tels que le polypropylène, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polyéthylène basse densité, le polybutadiène, leurs copolymères et leurs mélanges.

Compte-tenu des larges possibilités de variations des nombres relatifs des différents motifs siloxyles présents dans la chaîne siloxanique des composés mixtes de l'invention, ces dits composés peuvent être facilement adaptables aux différents problèmes à résoudre.

Un autre objet encore de la présente invention consiste donc dans les compositions de polymère organique stabilisé contre les effets néfastes de la chaleur et des UV par une quantité efficace d'au moins un composé polyorganosiloxane éventuellement mixte.

Habituellement ces compositions contiennent de 0,04 à 20 milliéquivalents en fonction(s) amine(s) stériquement encombrée(s) pour 100 g de polymère à stabiliser.

De préférence les compositions polymériques stabilisées selon l'invention contiennent de 0,20 à 4 milliéquivalents en fonction(s) amine(s) stériquement encombrée(s) pour 100 g de polymère.

A titre indicatif, généralement les compositions polymériques stabilisées contiennent de 0,01 % à 5 % en poids de composé polyorganosiloxane éventuellement mixte par rapport au polymère.

L'addition des composés polyorganosiloxanes éventuellement mixtes peut être effectuée pendant ou après la préparation des polymères.

Ces compositions peuvent contenir en outre tous les additifs et stabilisants utilisés habituellement avec les polymères qu'elles contiennent. Ainsi on peut mettre en oeuvre les stabilisants et additifs suivants : des antioxydants comme des monophénols alkylés, des hydroquinones alkylées, des sulfures de diphényles hydroxylés, des alkylidène-bis-phénols, des composés benzyliques, des acylamino-phénols, des esters ou des amides de l'acide (di-tertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique, des esters de l'acide (dicyclohexyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique ; des stabilisants lumière comme des

5 esters d'acides benzoïques éventuellement substitués, des esters acryliques, des composés du nickel, des oxalamides ; des phosphites et phosphonites ; des désactivants de métaux ; des composés destructeurs de peroxydes ; des stabilisants de polyamide ; des agents de nucléation ; des charges et agents de renforcement ; d'autres additifs comme par exemple des plastifiants, des pigments, des azurants optiques, des ignifugeants.

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

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Dans ces exemples, par concentration théorique de fonctions amines Z, exprimée en milliéquivalents (méq) pour 100 g d'huile silicone, on entend la concentration qu'aurait l'huile silicone si la totalité des fonctions amines engagées était greffée.

15

#### Exemple 1

1) Préparation de la méthylène-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine :

20 Elle se fait par réaction de WITTIG à partir de la triacétone amine.

Dans un pentacol de 2000 cm<sup>3</sup> équipé : d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à boules, d'un septum, d'un thermomètre gradué de -100 à + 30°C et d'une ampoule de coulée de 500 cm<sup>3</sup>, on introduit 98,2 g (0,275 mole) de bromure de méthyltriphenylphosphonium et 500 ml de tétrahydrofurane anhydre.

25 On refroidit le milieu jusqu'à - 75°C avec un bain à base d'un mélange d'acétone et de carboglace. A l'aide d'une seringue muni d'une aiguille traversant le septum, on introduit dans le milieu en 1 heure 30 minutes 172 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 1,6 moles de n-butyllithium dans 1 litre d'hexane (0,275 mole). Le milieu, initialement blanc passe du jaune à l'orangé.

30 On laisse revenir à température ambiante et on laisse encore 1 heure sous agitation. On refroidit à nouveau à - 75°C.

On introduit en 30 minutes, 38,75 g (0,25 mole) de triacétone amine (ou tétraméthyl-2,2,6,6 one-4 pipéridine distillée avant utilisation) en solution dans 250 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane amine par ampoule de coulée. Pendant cette introduction, la température reste toujours inférieure à - 64°C.

35 On laisse revenir à température ambiante et on laisse encore 1 heure 30 minutes sous agitation.

Dans l'ampoule de coulée on introduit 50 g d'eau distillée puis 110 g d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 % (0,3 mole). On fait deux extractions du milieu réactionnel avec 2 x 400 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et on rassemble l'ensemble des phases aqueuses.

5 Sur cette phase aqueuse on fait quatre extractions avec 4 x 250 cm<sup>3</sup> de diéthyléther. On transvase la phase aqueuse dans un réacteur de 2000 cm<sup>3</sup> et on ajoute sous forte agitation 35 g d'une solution aqueuse de soude à 40 % en poids (0,35 mole) ; une phase organique se sépare du milieu.

10 On sépare les deux phases et on fait 3 extractions de la phase aqueuse avec 3 x 250 cm<sup>3</sup> de diéthyléther. L'ensemble des phases organiques est séché sur sulfate de sodium. On filtre, puis élimine la plus grosse partie du diéthyléther à l'évaporateur rotatif. Ce milieu fortement concentré est alors distillé sous vide à l'aide d'une colonne vigreux de 8 cm de haut (le produit distille à 29°C sous 5,32.10<sup>2</sup>Pa).

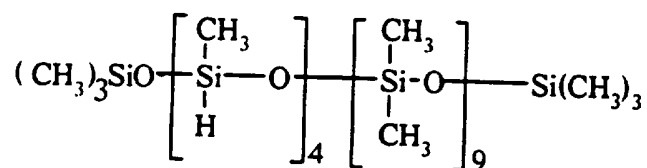
15 On récupère 31,8 g (0,207 mole) de méthylène-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine pur à 99 % en poids soit un rendement molaire de 82 %. La structure du produit est confirmé par résonnance magnétique nucléaire du proton.

## 2) Préparation d'un organopolysiloxane mixte :

20 Dans un réacteur de 50 cm<sup>3</sup>, équipé d'un système d'agitation et dont le volume intérieur est maintenu sous une atmosphère d'azote sec, on introduit 10 g (0,0653 mole) de méthylène-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine, 2 mg d'acétate de sodium et 10 cm<sup>3</sup> de toluène sec. On agite et porte la température du milieu réactionnel à 90°C et on ajoute 5,4 nm<sup>3</sup> d'une solution dans le divinyltétraméthylidisiloxane d'un complexe du platine à 11,9 % en poids de platine ligandé par du divinyltétraméthylidisiloxane (catalyseur de Karstedt).

25 On coule ensuite, progressivement sur une période de 2 heures, 12,6 g (soit 0,047 mole de fonctions Si-H) d'une huile polyméthylhydrogénosiloxane dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Mn = 1070 g ;
- 373 méq H/100 g ,
- 30 • structure moyenne :



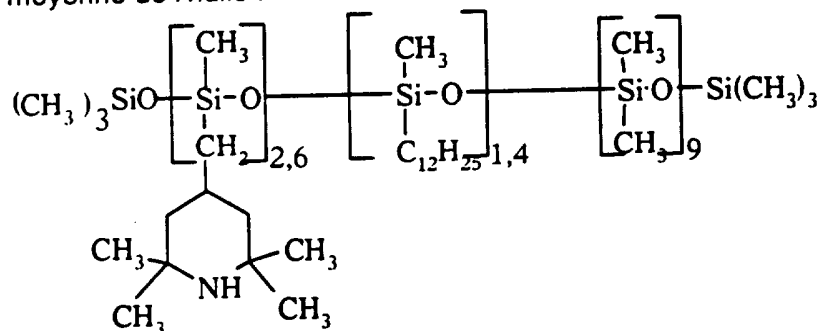
Après avoir coulé l'huile à fonctions hydrogénosilyles, on laisse réagir le milieu 23 heures à 90°C. Au cours de cette période, on effectue encore deux introductions de 5,4 nm<sup>3</sup> de catalyseur de Karstedt. Au bout de ce temps, le taux de transformation des fonctions Si-H est de 80 % en mole.

- 5 On ajoute ensuite 13,5 g (0,076 mole) de dodécène-1 à 95 % en poids et on laisse réagir 50 minutes après la fin de l'addition. Le taux de transformation des fonctions Si-H est de 100 %.

On élimine ensuite les excès de réactifs et le solvant par une dévolatilisation opérée pendant 3 heures à 100°C sous pression réduite de 6,65.10<sup>2</sup> Pa.

- 10 On récupère ainsi 16 g d'une huile limpide dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Mn = 1700 g ;
- 141,6 méq. de fonctions amines Z / 100 g, pour une théorie de 238 méq/100 g (cette indice de basicité est mesurée par titration de l'huile obtenue au moyen d'une solution d'acide perchlorique 0,02 N) ;
- structure moyenne de l'huile :



- 20
- proportion de fonctions Z : 17,3 % (en moles de fonctions par 100 atomes de silicium) ;
  - proportion de fonction W : 9,3 % ;
  - l'analyse RMN révèle en plus 5,2 % de motifs T (molaire).

### Exemple 2

25

1) Préparation de vinyl-4 hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine :

Elle se fait par addition d'un vinylmagnésien sur la triacétone amine, suivie d'une hydrolyse.

- 30 Dans un pentacol d'un litre purgé à l'azote et muni d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée de 250 cm<sup>3</sup> avec tube plongeur, d'un réfrigérant à boules, d'un thermomètre et d'un septum, on injecte par le septum 495,09 g (504,7 cm<sup>3</sup> ; 0,504 mole)

d'une solution de 1 mole de bromure de vinylmagnésium dans un litre de tétrahydrofuranne.

35,08 g (0,191 mole) de triacétone amine pure à 98 % sont introduits dans l'ampoule de coulée et dissous avec 380 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre.

5 On place sous le pentacol une cuvette d'eau à température ambiante (23°C) et on réalise la coulée sur une période de 1 heure 30 minutes. On laisse ensuite sous agitation pendant 1 heure, puis on coule lentement le milieu réactionnel sur 600 cm<sup>3</sup> (0,6 mole) d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mole par litre.

10 On sépare ensuite la phase organique de la phase aqueuse ; la phase aqueuse est extraite 2 fois avec 200 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, puis on charge dans la phase aqueuse 85 g de potasse. On observe une gélification des sels de magnésium. La phase aqueuse est alors extraite 5 fois avec 1200 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, puis les phases organiques sont rassemblées et alcalinisées avec des pastilles de potasse dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau jusqu'à persistance de la basicité.

15 La phase organique est alors séparée et séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis elle est concentrée à l'évaporateur rotatif.

On obtient 36,7 g d'un solide brunâtre que l'on distille sous pression réduite pour obtenir 20,56 g (0,105 mole) de vinyl-4 hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine sous forme de cristaux blancs purs à 93,5 % en poids. Rendement = 55 %.

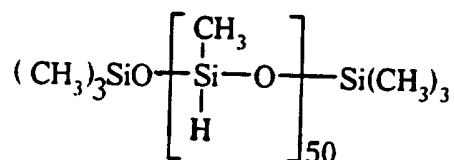
20

## 2) Préparation d'un organopolysiloxane mixte :

25 Dans un réacteur de 50 cm<sup>3</sup>, équipé d'un système d'agitation et dont le volume intérieur est maintenu sous une atmosphère d'azote sec, on introduit 9,56 g (0,0488 mole) de vinyl-4 hydroxy-4 tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridine pure à 93,5 % en poids, 2,9 mg d'acétate de sodium et 14 cm<sup>3</sup> de toluène sec. On agite et porte la température du milieu réactionnel à 100°C et on ajoute 1,8 nm<sup>3</sup> (1,8 µl) d'une solution dans le divinyltétraméthylidisiloxane d'un complexe du platine à 11,9 % en poids de platine ligandé par divinyltétraméthylidisiloxane (catalyseur de Karstedt).

30 On coule ensuite, progressivement sur une période de 72 minutes, 3,87 g (soit 0,0611 mole de fonctions Si-H) d'une huile polyméthylhydrogénosiloxane dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Mn = 3160 g ;
- 1580 méq H/100 g ,
- 35 • structure moyenne :



Après avoir coulé l'huile à fonctions hydrogénosilyles, on laisse réagir le milieu 2 heures à 100°C. Au bout de ce temps, le taux de transformation des fonctions Si-H est de 78 % (en mole).

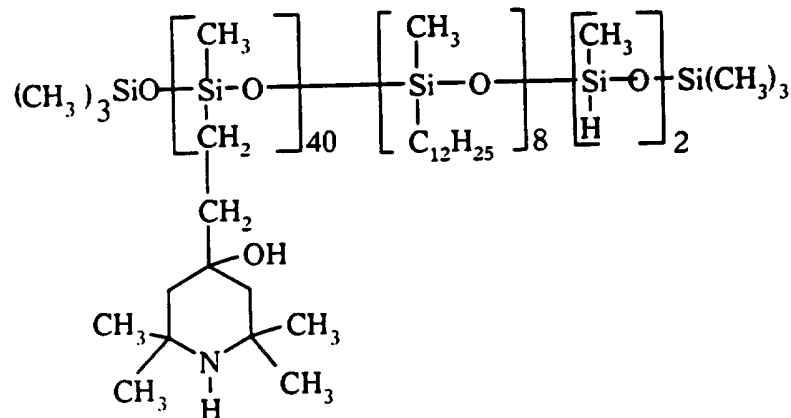
On ajoute ensuite 4,7 g (0,027 mole) de dodécène-1 à 95 % en poids et on laisse réagir 18 heures après la fin de l'addition. Le taux de transformation des fonctions Si-H est de 96 %.

On élimine ensuite les excès de réactifs et le solvant par une dévolatilisation opérée pendant 2 heures à 160°C sous pression réduite de  $2,66 \cdot 10^2$  Pa.

On récupère ainsi 8,65 g d'une huile limpide dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $M_n = 11830$  g ;
- 340,4 méq. de fonctions amines Z / 100 g, pour une théorie de 352 méq/100 g (cette indice de basicité est mesurée par titration de l'huile obtenue au moyen d'une solution d'acide perchlorique 0,02 N) ;

15 • structure moyenne de l'huile :



- l'analyse RMN révèle en plus 21,5 % de motifs T (molaire) ;
- 20 • proportion de fonctions Z : 76,9 % (en moles de fonctions par 100 atomes de silicium) ;
- proportion de fonction W : 15,4 %.

### Exemple 3

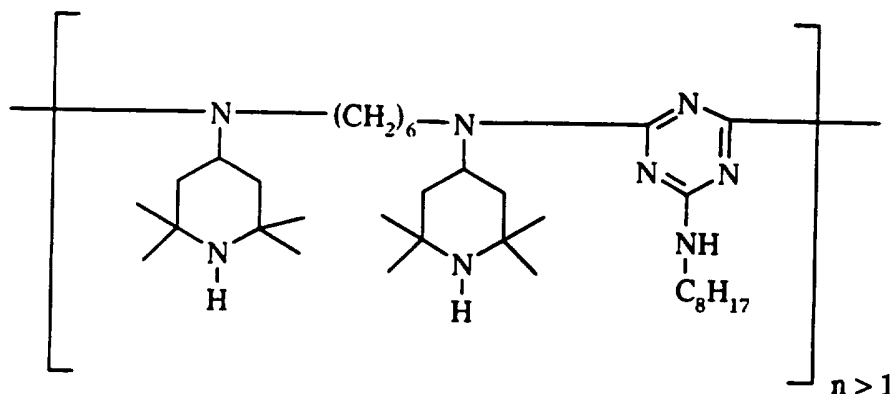
25

Photostabilisation du polypropylène

Dans un mélangeur lent, on prépare les 2 compositions a et b suivantes :

	a	b
Polypropylène ELTEX® P HV001P (grade 10)	100 g	100 g
Stabilisant S1 selon l'exemple 1, partie 2) contenant 141,6 méq en fonctions amines pour 100 g de stabilisant	0,2 g	-
Stabilisant S2 commercial : CHIMASORB 944, (cf. formule ci-après), contenant 341 méq en fonctions pipéridinyles pour 100 g de stabilisant	-	0,2 g

Formule du CHIMASORB 944 :



5

Les compositions précitées sont transformées, dans des conditions opératoires identiques, pour conduire à des films de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

On soumet à l'exposition du même rayonnement UV le film à base de polypropylène stabilisé avec S1 issu de la composition (exemple 3) et le film à base de polypropylène stabilisé avec S2 issu de la composition b (essai b). Le vieillissement des films est suivi par spectrométrie infrarouge. On mesure dans chaque essai le temps d'exposition T aux rayons UV qui est nécessaire pour que l'absorbance en spectrométrie infrarouge de la bande carbonyle (à  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) résultant de l'oxydation soit égale à l'absorbance d'une bande infrarouge de référence (bande  $\text{CH}_2$  à  $2722 \text{ cm}^{-1}$ ) ; autrement dit, on mesure le temps T nécessaire pour avoir dans chaque cas un degré de photooxydation tel que :

20

$$\frac{\text{absorbance de la bande C = O à } 1720 \text{ cm}^{-1}}{\text{absorbance de la bande } \text{CH}_2 \text{ à } 2722 \text{ cm}^{-1}} = 1$$

A noter que plus le temps mesuré est long, meilleur est la protection conférée par le stabilisant (les groupes C = O apparaissent plus lentement).

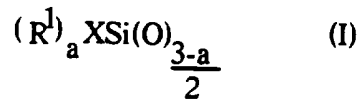
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Film stabilisé		Film non stabilisé
	Exemple 3	Essai b	Témoin
Temps d'exposition T aux UV en heures	80	70	20
T/nombre de még/ 100 g	0,56	0,23	

## REVENDEICATIONS

1.- Polyorganosiloxane, caractérisé en ce qu'il comprend par molécule au moins 3 motifs siloxyles dont au moins un motif siloxyle fonctionnel de formule :

5



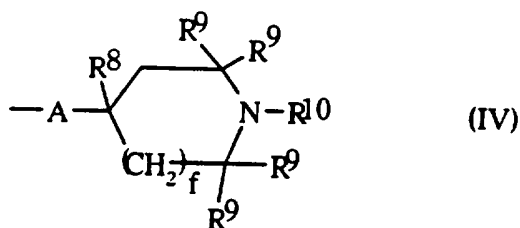
dans laquelle :

- les symboles  $R^1$  sont identiques ou différents et représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et phényle ;
- le symbole X représente un groupe monovalent de formule -A-Z où :
  - A est un reste divalent purement hydrocarboné comportant de 1 à 10 atomes de carbones ;
  - le symbole Z représente un groupe monovalent :
    - dont la valence libre est portée par un atome de carbone, lequel atome de carbone étant substitué par un groupe hydroxyle quand A est un reste divalent où les 2 valences libres ne sont pas portées par le même atome de carbone,
    - comportant une fonction amine secondaire ou tertiaire, comprise dans une chaîne hydrocarbonée cyclique comportant de 8 à 30 atomes de carbone, dans laquelle les deux atomes de carbone cyclique situés dans les positions  $\alpha$  et  $\alpha'$  par rapport à l'atome d'azote cyclique ne comportent pas d'atome d'hydrogène ;
- a est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2.

25

2.- Polyorganosiloxane selon la revendication 1, caractérisé en ce que les radicaux  $R^1$  sont : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle.

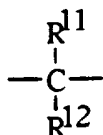
3.- Polyorganosiloxane selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les fonctions amines Z équipées de la rotule A (c'est-à-dire les groupes monovalents X), qui sont préférées, sont choisies parmi les groupes de formule :



dans laquelle :

- A représente un reste divalent, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, choisi parmi les restes :

☆ A1 =

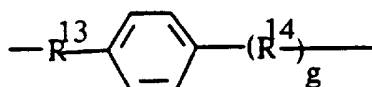


5

où les symboles R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup>, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, phényle et benzyle ;

- ☆ et A2 représentant un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 10 atomes de carbone où les 2 valences libres ne sont pas portées par le même atome de carbone, ou un radical de formule :

10



- dont la valence libre liée à l'atome de silicium est portée par R<sup>13</sup>, où le symbole R<sup>13</sup>, qui peut être identique au symbole R<sup>14</sup>, représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbone, le symbole R<sup>14</sup> représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 2 atomes de carbone, et g est un nombre égal à 0 ou 1 ;

15

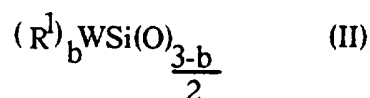
- R<sup>8</sup> est choisi parmi un atome d'hydrogène et un groupe hydroxyle ;
- les radicaux R<sup>9</sup>, identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, phényle et benzyle ;
- R<sup>10</sup> est choisi parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux alkyl carbonyles ou le reste alkyle est un reste linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les radicaux phényle et benzyle et un radical O·; et
- f est un nombre choisi parmi 0 et 1 ;
- avec les conditions selon lesquelles :
  - ☆ quand A = A<sup>1</sup>, le symbole R<sup>8</sup> est un atome d'hydrogène ; et
  - ☆ quand A = A<sup>2</sup>, le symbole R<sup>8</sup> est un groupe hydroxyle.

20

25

30

4.-Polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un autre motif fonctionnel de formule :



dans laquelle :

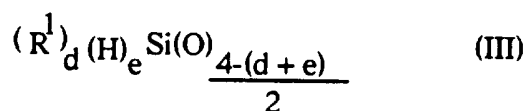
- les symboles  $R^1$  ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;
- 5 • le symbole W représente un groupe monovalent à fonction compatibilisante choisi parmi : un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant plus de 4 atomes de carbone ; un radical de formule  $-R^2-COO-R^3$  dans laquelle  $R^2$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 5 à 20 atomes de carbone et  $R^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone ; un radical de formule
- 10  $-R^4-O-(R^5-O)_c-R^6$  dans laquelle  $R^4$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 15 atomes de carbone,  $R^5$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, c est un nombre de 0 à 10 et  $R^6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de
- 15 1 à 12 atomes de carbone ou un radical acyle  $-CO-R^7$  où  $R^7$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 11 atomes de carbone ;
- b est un nombre choisi parmi 0, 1 et 2.

5.- Polyorganosiloxane selon la revendication 4, caractérisé en ce que les fonctions compatibilisantes W sont choisies : parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié,

20 ayant de 5 à 18 atomes de carbone ; un radical de formule  $-R^2-COO-R^3$  dans laquelle  $R^2$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 8 à 12 atomes de carbone et  $R^3$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; un radical de formule  $-R^4-O-(R^5-O)_c-R^6$  dans laquelle  $R^4$  représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 6 atomes de carbone,  $R^5$  représente

25 un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 3 atomes de carbone, c est un nombre de 0 à 6 et  $R^6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical acyle  $-CO-R^7$  où  $R^7$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

30 6.- Polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre d'autre(s) motif(s) siloxyle(s) de formule :

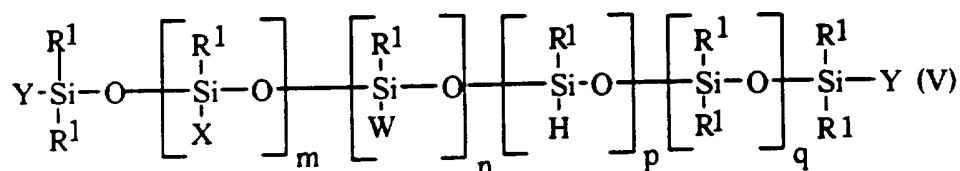


35 dans laquelle :

- les symboles R<sup>1</sup> ont les mêmes significations que celles données ci-avant à propos de la formule (I) ;
- d est un nombre choisi parmi 0, 1, 2 et 3 ;
- e est un nombre choisi parmi 0 et 1 ;
- 5 • la somme d + e est au plus égale à 3.

7.- Polyorganosiloxane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi :

- 10 - des copolymères polydiorganosiloxanes éventuellement mixtes, linéaires, statistiques, séquencés ou à blocs, de formule moyenne :

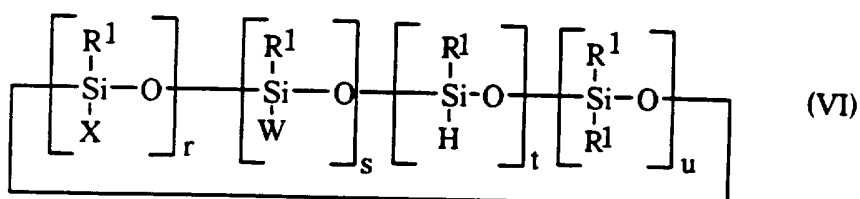


dans laquelle :

- 15 • les symboles R<sup>1</sup>, X et W ont les significations générales données ci-avant à propos des formules (I) et (II) ;
- les symboles Y représente un radical monovalent choisi parmi R<sup>1</sup>, X, W et un atome d'hydrogène ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;
- 20 • n est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 180 ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 10 ;
- q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 100 ;
- avec les conditions selon lesquelles :
- 25 - si m est différent de 0 et éventuellement si n est différent de 0 : la somme m + n + p + q se situe dans l'intervalle allant de 5 à 200 ; le rapport 100 m / m + n + p + q + 2 ≥ 0,5 ; et le rapport 100 n / m + n + p + q + 2 ≥ 0,5, ce rapport étant identique ou différent du précédent rapport ;
- si m = 0 et éventuellement si n est différent de 0 : au moins un des substituants Y représente le radical X ; la somme m + n + p + q se situe dans l'intervalle allant de 5
- 30 à 100 ; et le rapport 100 n / m + n + p + q + 2 ≥ 0,5 ;
- si m est différent de 0 et n = 0 : la somme m + n + p + q se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; le rapport 100 m / m + n + p + q + 2 ≥ 0,5 ; et éventuellement au moins un des substituants Y représente le radical W ;

- si  $m = 0$  et  $n = 0$  : la somme  $p + q$  se situe dans l'intervalle allant de 5 à 100 ; l'un des substituants Y étant le radical X ; et éventuellement l'autre substituant Y étant le radical W ;

5 et ceux de formule moyenne :



dans laquelle :

- les symboles  $\text{R}^1$ , X et W ont les significations générales données ci-avant à propos des formules (I) et (II) ;
- r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 9 ;
- s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 9 ;
- t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,5 ;
- u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
- la somme  $r + s + t + u$  se situe dans l'intervalle allant de 3 à 10.

8.- Polyorganosiloxane linéaire mixte PLS1 selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- les symboles Y représentent  $\text{R}^1$  ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 90 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 90 ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 5 ;
- q est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 50 ;
- la somme  $m + n + p + q$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 10 à 100 ;
- le rapport  $100 m / m + n + p + q + 2$  se situe dans l'intervalle allant de 8 à 90 ;
- le rapport  $100 n / m + n + p + q + 2$  se situe dans l'intervalle allant de 8 à 90, ce rapport pouvant être identique ou différent du rapport précédent ;
- les radicaux  $\text{R}^1$ , X et W possèdent simultanément les définitions données ci-avant à propos de chacun d'eux dans les revendications 2, 3 et 5 précitées.

30

9.- Polyorganosiloxane cyclique mixte PCS1 selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- r est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 4,5 ;
- s est un nombre entier ou fractionnaire allant de 1 à 4,5 ;
- t est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 0,25 ;

35

- u est un nombre entier ou fractionnaire allant de 0 à 2,5 ;
- la somme  $r + s + t + u$  est un nombre entier ou fractionnaire allant de 3 à 5 ;
- les radicaux  $R^1$ , X et W possèdent simultanément les définitions données ci-avant à propos de chacun d'eux dans les revendications 2, 3 et 5 précitées.

5

10.- Procédé de préparation d'un polyorganosiloxane, éventuellement mixte, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en oeuvre :

- dans le cas de polymères à fonction(s) amine(s) uniquement : une réaction d'addition (hydrosilylation), ou
- dans le cas de polymères mixtes à fonction(s) amine(s) et à fonction(s) compatibilisante(s) : deux réactions d'additions (hydrosilylations) simultanées ou successives,

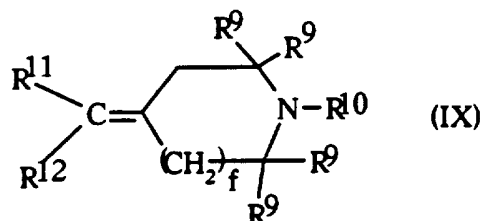
ce à partir : des organohydrogénopolysiloxanes (H) correspondants exempts des fonctions Z équipée(s) de la rotule A et W, du (ou des) composé(s) organique(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne ( $\Psi$ ) dont dérive(nt) la (ou les) fonction(s) Z équipée(s) de la rotule A et éventuellement du (ou des) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) en bout de chaîne ( $\Xi$ ) dont dérive(nt) le (ou les) fonction(s) W, et que les quantités des réactifs engagés correspondent à un rapport molaire [ $(\Psi) +$  éventuellement ( $\Xi$ )] / SiH [de (H)] qui est de l'ordre de 1 à 5.

20

11.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les composés organiques insaturés ( $\Psi$ ), dont dérivent les fonctions Z équipées de la rotule A (ou encore dont dérivent les groupes monovalents  $X = -A-Z$ ), sont ceux de formules :

25

\* quand la rotule A visée est le reste A1 :

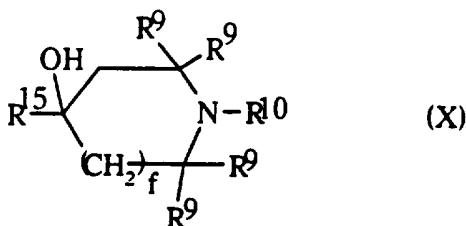


dans laquelle les symboles  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  et f ont les significations générales ou préférentielles données ci-avant à propos de la formule (IV) ; et

30

\* quand la rotule A visée est le reste A2 :

26



5 dans laquelle :  $R^{15}$  représente le radical, dont dérive le reste A2, qui possède une insaturation éthylénique, située en bout de chaîne, susceptible de réagir en hydrosilylation en présence d'un catalyseur à base d'un métal du groupe du platine ; et les symboles  $R^9$ ,  $R^{10}$  et  $f$  ont les significations données ci-avant à propos de la formule (IV).

10 12.- Utilisation d'une quantité efficace d'un polyorganosiloxane éventuellement mixte selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comme stabilisants contre la dégradation lumière, oxydante et thermique des polymères organiques.

15 13.- Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que les polymères organiques à stabiliser sont choisis parmi les polyoléfines, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges.

20 14.- Composition de polymère organique stabilisé contre la dégradation lumière, oxydante et thermique, caractérisée en ce qu'elle comprend :  
 - pour 100 g de polymère organique à stabiliser,  
 - une quantité de polyorganosiloxane mixte selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 qui apporte de 0,04 à 20 milliéquivalents en fonction(s) amine(s) stériquement encombrée.

25

30 15.- Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que les polymères organiques à stabiliser sont choisis parmi les polyoléfines, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, leurs copolymères et leurs mélanges.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 95/01503

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C08L81/06 C08L83/08 C08L23/06 C08L23/12 C08L23/02  
C08L33/08 C08L67/00 C08L69/00 C08L75/04 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 338 393 (KIMBERLEY-CLARK) 25 October 1989 cited in the application see page 22, line 25 -----	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 1996

Date of mailing of the international search report

15. 03. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01503

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0338393	25-10-89	US-A- 4920168	24-04-90
		US-A- 4923914	08-05-90
		AU-B- 630346	29-10-92
		AU-B- 3270489	19-10-89
		JP-A- 2043268	13-02-90
		US-A- 5057262	15-10-91
		US-A- 5120888	09-06-92
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 95/01503

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6    C08L81/06    C08L83/08    C08L23/06    C08L23/12    C08L23/02 C08L33/08    C08L67/00    C08L69/00    C08L75/04    C08L77/00					
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6    C08L    C08K					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>					
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	EP,A,0 338 393 (KIMBERLEY-CLARK) 25 Octobre 1989 cité dans la demande voir page 22, ligne 25 -----				1-3
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe					
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée			"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">13 Février 1996</div>			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">15. 03. 96</div>		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Lentz, J</div>		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande Internationale No

PCT/FR 95/01503

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0338393	25-10-89	US-A- 4920168	24-04-90
		US-A- 4923914	08-05-90
		AU-B- 630346	29-10-92
		AU-B- 3270489	19-10-89
		JP-A- 2043268	13-02-90
		US-A- 5057262	15-10-91
		US-A- 5120888	09-06-92
-----			