



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1010623A5

NUMERO DE DEPOT : 09600771

Classif. Internat. : C08K C08L

Date de délivrance le : 03 Novembre 1998

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 13 Septembre 1996 à 14H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DE POLYOLEFINE STABILISEE ET PROCEDE DE STABILISATION D'ARTICLES MOULES EN POLYOLEFINE.

PRIORITE(S) 15.09.95 CH CHA 261695

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Novembre 1998
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Composition de polyoléfine stabilisée et procédé
de stabilisation d'articles moulés en polyoléfine

La présente invention concerne des compositions comprenant une polyoléfine qui est en contact permanent avec des milieux à action extractive, et des mélanges de stabilisants, leur utilisation pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à couche épaisse, et un procédé pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à couche épaisse.

10 R. Gächter et H. Müller, *Plastics Additives Handbook*, 3ème Édition, pages 1 à 100 (1990), enseignent par exemple que les polyoléfines peuvent être protégées contre l'altération par oxydation pendant la préparation, la transformation et l'utilisation au moyen de mélanges de stabilisants appropriés. Dans beaucoup de cas, les articles moulés en polyoléfine stabilisés sont en contact avec des milieux gazeux ou liquides pendant leur utilisation. Il est donc nécessaire que les mélanges de stabilisants ajoutés à l'article moulé en polyoléfine aient une résistance chimique suffisante à ces milieux de contact particuliers. Des exemples d'articles moulés en polyoléfine qui sont particulièrement sujets à risque sont des canalisations, des câbles sous-marins, des réservoirs et des géomembranes qui sont en contact permanent avec les milieux à action extractive.

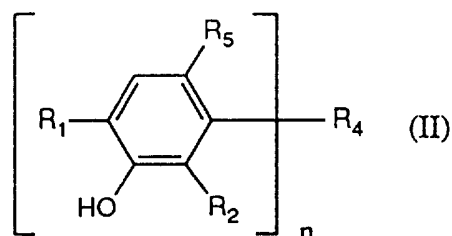
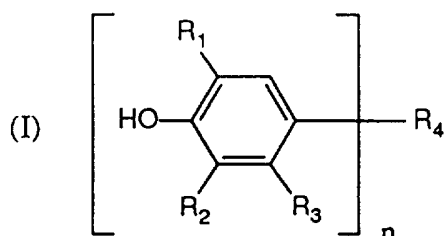
Le document EP-A-0 324 106 décrit une composition de polyoléfine à mouler qui possède une stabilité particulièrement bonne en contact permanent avec des milieux à action extractive. Le mélange de stabilisants utilisé est constitué par un phosphite de triaryle symétrique et un ester d'acide 3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)butanoïque.

On a maintenant découvert qu'un mélange spécifié comprenant un phosphite ou phosphonite organique et un membre d'un groupe spécialement choisi de phénols à empêchement stérique ou un membre d'un certain groupe d'amines à empêchement stérique est particulièrement approprié

comme mélange de stabilisants pour des articles moulés en polyoléfine qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive. On a également découvert qu'un mélange ternaire, comprenant un phosphite ou phosphonite, un antioxydant phénolique et un membre d'un certain groupe d'amines à empêchement stérique est particulièrement approprié comme stabilisant pour des articles moulés en polyoléfine qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive.

La présente invention concerne donc des compositions comprenant

- a) une polyoléfine qui est en contact permanent avec un milieu à action extractive,
- b) au moins un composé choisi parmi les phosphites et les phosphonites organiques ;
- c) (i) au moins un composé de formule I ou II



dans laquelle

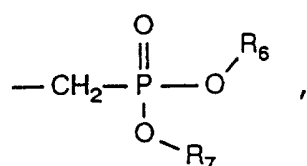
n est le nombre 1 ou 3,

R₁ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényle ou phénylalkyle en C₇-C₉,

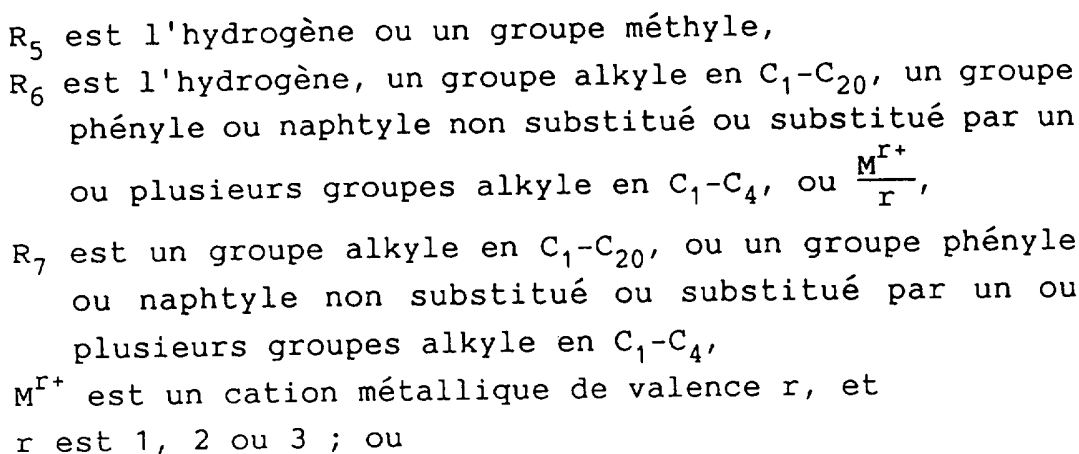
R₂ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényle ou phénylalkyle en C₇-C₉,

R₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, si n est 1,

R₄ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou



si n est 3,



(III)

(IV),

G_1 et G_2 sont chacun l'hydrogène ou forment ensemble =0 ;
ou

(iii) (x) au moins un composé choisi parmi les anti-oxydants phénoliques, et (y) au moins un composé choisi parmi les amines à empêchement stérique ayant un poids moléculaire supérieur à 500 et contenant au moins un radical de formule III ou IV.

Un groupe alkyle ayant jusqu'à 20 atomes de carbone est un radical ramifié ou non ramifié, par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, *tert*-butyle, 2-éthylbutyle, *n*-pentyle, isopentyle, 1-méthylpentyle, 1,3-diméthylbutyle, *n*-hexyle, 1-méthylhexyle, *n*-heptyle, isoheptyle, 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, 1-méthylheptyle, 3-méthylheptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, 1,1,3-triméthylhexyle, 1,1,3,3-tétraméthylpentyle, nonyle, décyle, undécyle, 1-méthylundécyle, dodécyle, 1,1,3,3,5,5-hexaméthylhexyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, eicosyle ou docosyle. Chacun de R_1 et R_2 est de préférence un groupe alkyle en C_1 - C_{12} , en particulier un groupe alkyle en C_1 - C_8 , par exemple le groupe *tert*-butyle. R_7 est de préférence un groupe alkyle en C_1 - C_{12} , en particulier un groupe alkyle en C_1 - C_{10} , par exemple un groupe alkyle en C_1 - C_8 .

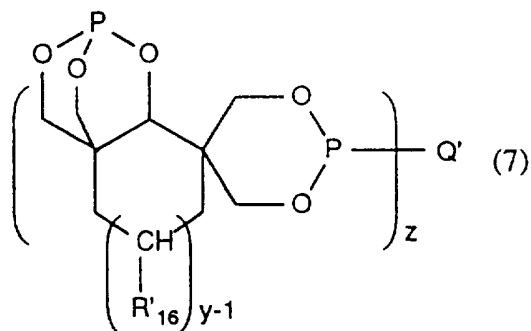
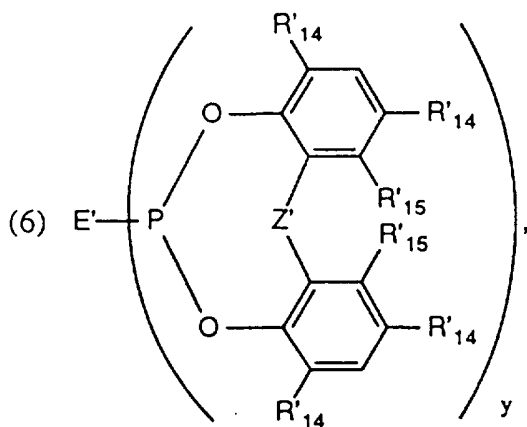
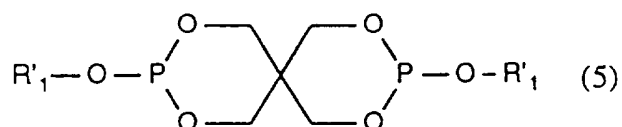
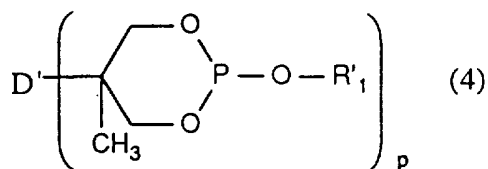
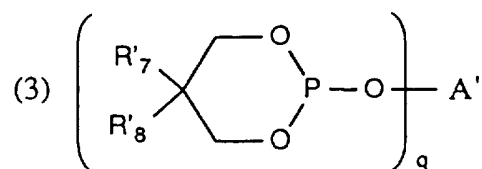
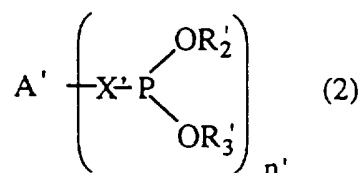
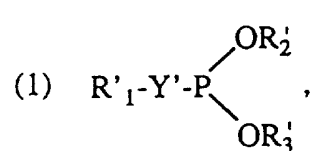
Un groupe cycloalkyle en C_5 - C_{12} , en particulier un groupe cycloalkyle en C_5 - C_8 , est par exemple un groupe cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle ou cyclooctyle. Le groupe cyclohexyle est préféré.

Un groupe phénylalkyle en C_7 - C_9 est par exemple un groupe benzyle, α -méthylbenzyle, α,α -diméthylbenzyle ou 2-phényléthyle.

Un groupe phényle ou naphthyle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 - C_4 , qui contient de préférence 1 à 3, en particulier 1 ou 2, groupes alkyle, est par exemple un groupe *o*-, *m*- ou *p*-méthylphényle, 2,3-diméthylphényle, 2,4-diméthylphényle, 2,5-diméthylphényle, 2,6-diméthylphényle, 3,4-diméthylphényle, 3,5-diméthylphényle, 2-méthyl-6-éthylphényle, 4-*tert*-butylphényle, 2-éthylphényle, 2,6-diéthylphényle, 1-méthylnaphtyle, 2-méthylnaphtyle, 4-méthylnaphtyle, 1,6-diméthylnaphtyle ou 4-*tert*-butylnaphtyle.

Un cation métallique monovalent, divalent ou trivalent est de préférence un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, de métal lourd ou d'aluminium, par exemple Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} ou Al^{+++} . Ca^{++} est particulièrement préféré.

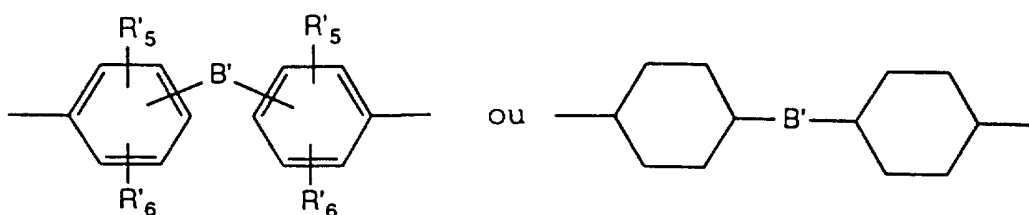
Des compositions intéressantes sont celles dans lesquelles le composant (b) est un phosphite ou phosphonite organique de formule (1) à (7)



où les indices sont des nombres entiers, et

5 n' est 2, 3 ou 4 ; p est 1 ou 2 ; q est 2 ou 3 ; r est de 4 à 12 ; y est 1, 2 ou 3 ; et z est de 1 à 6 ;

A' , si n' est 2, est un radical alkylène ayant 2 à 18 atomes de carbone, un radical alkylène ayant 2 à 12 atomes de carbone qui est interrompu par $-S-$, $-O-$ ou $-NR'_4-$, un radical de formule



ou un radical phénylène ;

A', si n' est 3, est un radical de formule C_rH_{2r-1} ;

A', si n' est 4, est le radical de formule $C(CH_2)_4$;

5 A'' est tel que défini pour A' si n' est 2 ;

B' est un radical de formule $-CH_2-$, $-CHR'_4-$, $-CR'_1R'_4-$, $-S-$ ou une liaison directe, ou est un radical cycloalkyldène en C_5-C_7 , ou un radical cyclohexylidène qui est substitué par 1 à 4 groupes alkyle en C_1-C_4 aux positions 3, 4 et/ou 5 ;

10

D', si p est 1, est un groupe méthyle et, si p est 2, il est $-CH_2OCH_2-$;

E', si y est 1, est un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un radical de formule $-OR'_1$ ou un halogène ;

15

E', si y est 2, est un radical de formule $-O-A''-O-$;

E', si y est 3, est un radical de formule $R'_4C(CH_2O)_3$;

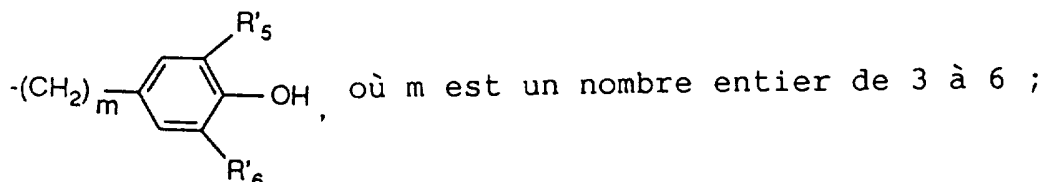
Q' est le radical d'un alcool ou phénol au moins z-valent, ce radical étant lié à l'atome ou aux atomes P par le ou les atomes O alcooliques ou phénoliques ;

20

R'_1 , R'_2 et R'_3 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle ayant 1 à 30 atomes de carbone ; un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone qui est substitué par un ou plusieurs halogènes, $-COOR'_4$, $-CN$ ou $-CONR'_4R'_4$; un groupe alkyle ayant 2 à 18 atomes de carbone qui est interrompu par $-S-$, $-O-$ ou $-NR'_4-$; un groupe phényl(alkyle en C_1-C_4) ; un groupe cycloalkyle ayant 5 à 12 atomes de carbone ; un groupe phényle ou naphtyle ; un groupe phényle ou naphtyle qui est substitué par un ou plusieurs halogènes, par 1 à 3 groupes alkyle ou groupes alcoxy ayant au total de 1 à 18 atomes de carbone ou par un groupe

30

phényl(alkyle en C_1-C_4) ; ou un radical de formule



chaque R'_4 , indépendamment des autres, est l'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un
 5 groupe cycloalkyle ayant 5 à 12 atomes de carbone ou un groupe phénylalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans le fragment alkyle ;

R'_5 et R'_6 sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone
 10 ou un groupe cycloalkyle ayant 5 ou 6 atomes de carbone ;

R'_7 et R'_8 , dans le cas où $q = 2$, sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_4 , ou forment ensemble un radical 2,3-déshydropentaméthylène ; et
 15 R'_7 et R'_8 , dans le cas où $q = 3$, sont chacun un groupe méthyle ;

les substituants R'_{14} sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ; un groupe alkyle ayant 1 à 9 atomes de carbone ou un groupe cyclohexyle ;

20 les substituants R'_{15} sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe méthyle ; et

R'_{16} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et, dans le cas où plusieurs radicaux R'_{16} sont présents, les radicaux R'_{16} sont identiques ou différents ;

25 X' et Y' sont chacun une liaison directe ou $-O-$; et Z' est une liaison directe, $-CH_2-$, $-C(R'_{16})_2-$ ou $-S-$.

Des compositions particulièrement intéressantes sont celles qui comprennent comme composant (b) un phosphite ou phosphonite de formule (1), (2), (5) ou (6) dans
 30 lesquels

n' est le nombre 2 et y est le nombre 1 ou 2 ;

A' est un radical alkylène ayant 2 à 18 atomes de carbone, p -phénylène ou p -diphénylène ;

- E', dans le cas où $\gamma = 1$, est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , $-OR_1$ ou le fluor ; et, dans le cas où $\gamma = 2$, il est un radical *p*-diphénylène ;
- 5 R'_1 , R'_2 et R'_3 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe phényl(alkyle en C_1-C_4), un groupe cyclohexyle, un groupe phényle ou un groupe phényle qui est substitué par 1 à 3 groupes alkyle ayant un total de 1 à 18 atomes de carbone ;
- 10 les substituants R'_{14} sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 9 atomes de carbone ;
- R'_{15} est l'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- X' est une liaison directe ;
- 15 Y' est $-O-$; et
- Z' est une liaison directe ou $-CH(R'_{16})-$.

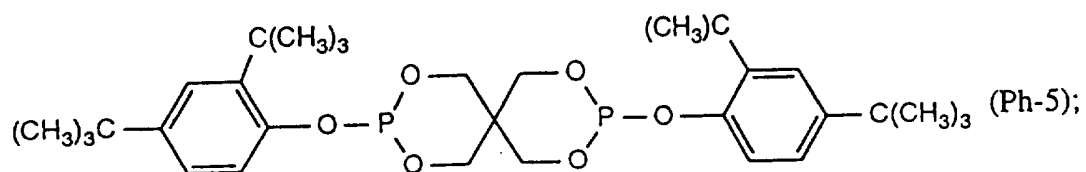
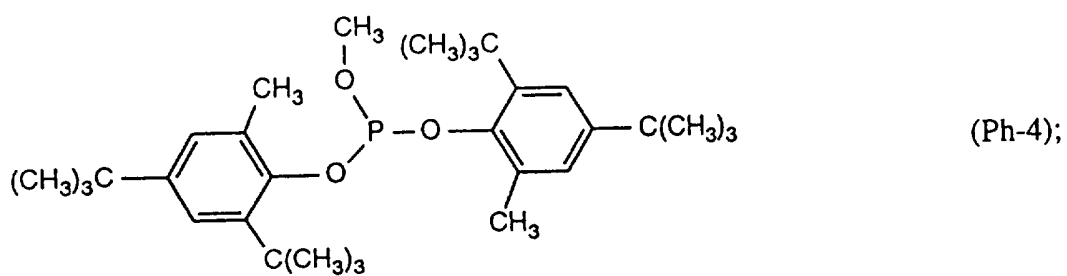
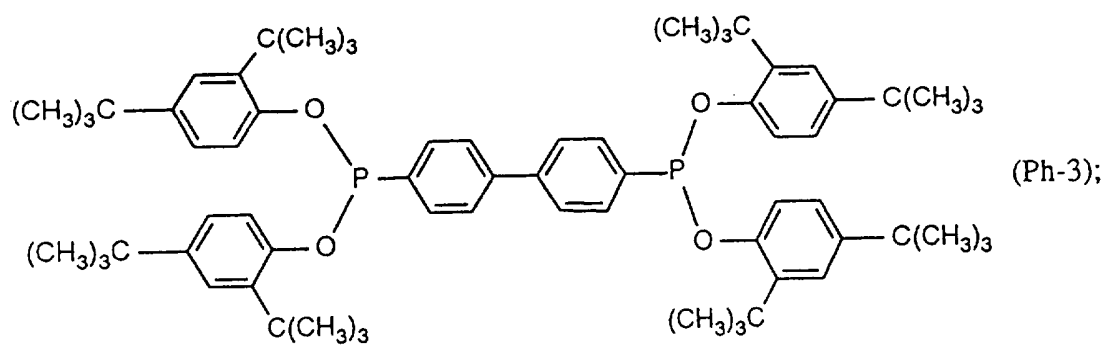
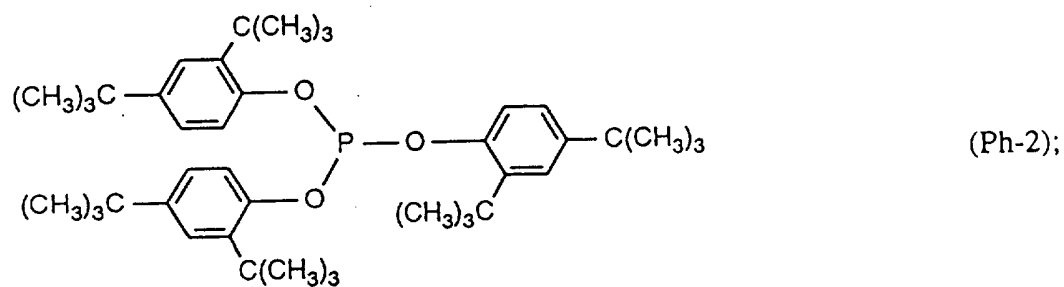
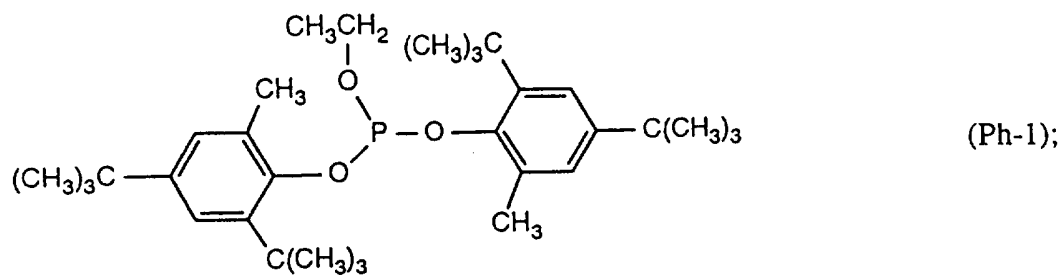
Des compositions intéressantes également sont celles qui comprennent comme composant (b) un phosphite ou phosphonite de formule (1), (2), (5) ou (6) dans lequel

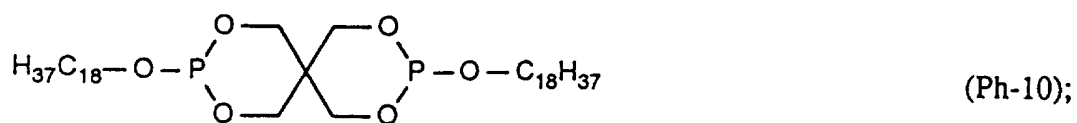
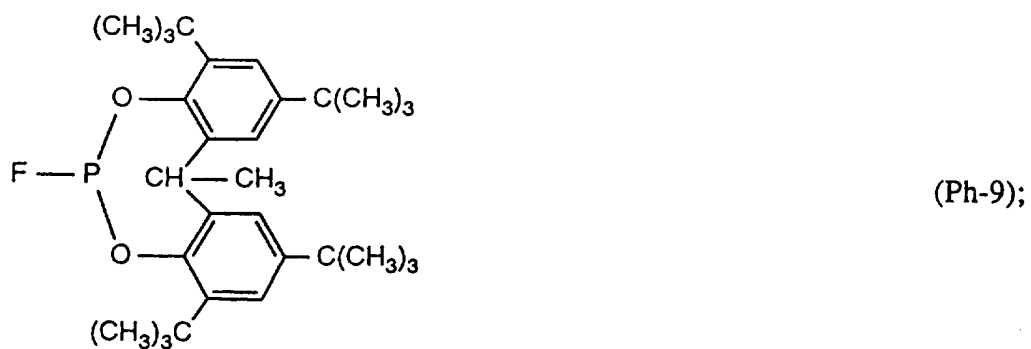
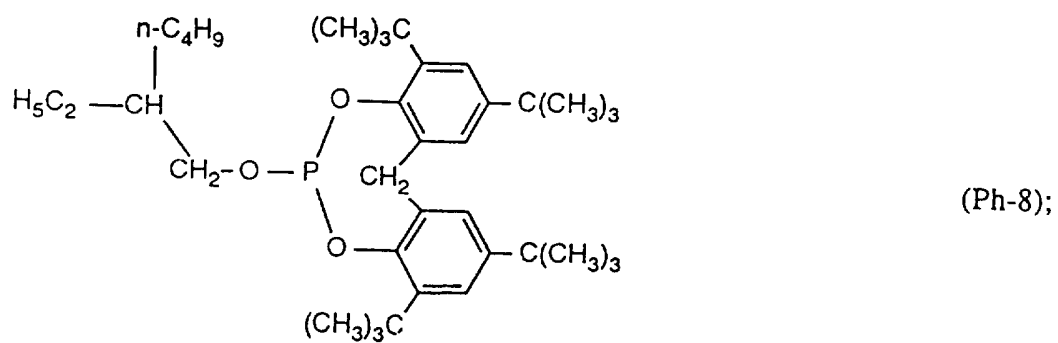
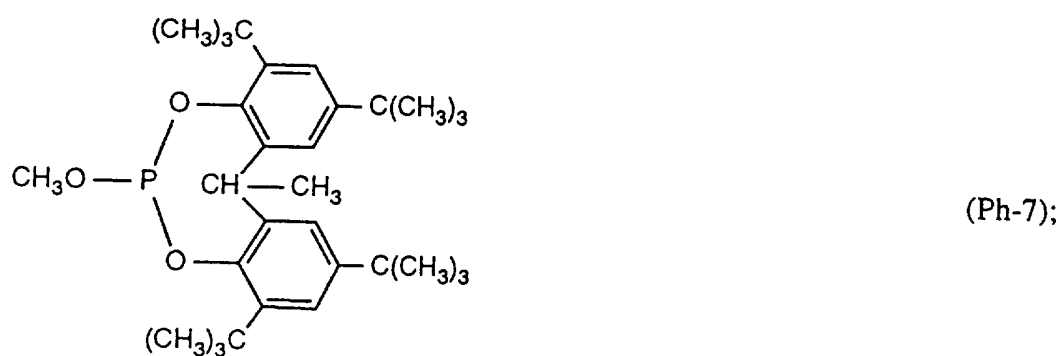
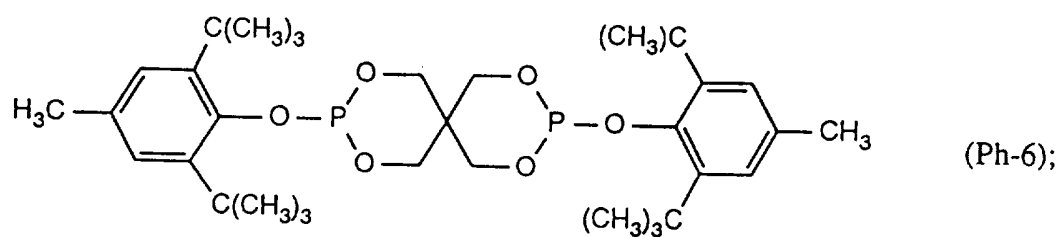
- 20 n' est le nombre 2 et γ est le nombre 1 ;
- A' est le radical *p*-diphénylène ;
- E' est un groupe alcoxy en C_1-C_{18} ou le fluor ;
- R'_1 , R'_2 et R'_3 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, ou
- 25 un groupe phényle qui est substitué par 2 ou 3 groupes alkyle ayant un total de 2 à 12 atomes de carbone ;
- les substituants R'_{14} sont chacun, indépendamment des autres, un groupe méthyle ou *tert*-butyle ;
- R'_{15} est l'hydrogène ;
- 30 X' est une liaison directe ;
- Y' est $-O-$; et
- Z' est une liaison directe, $-CH_2-$ ou $-CH(CH_3)-$.

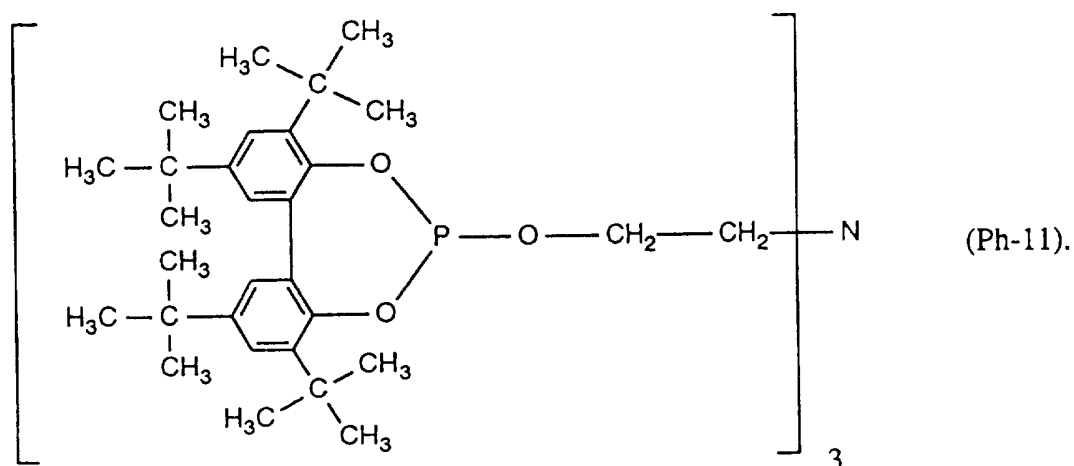
On donne une préférence particulière aux compositions comprenant un phosphite comme composant (b), en

35 particulier de formule (1) ou (5).

Les composés suivants sont des exemples de phosphites ou phosphonites qui conviennent particulièrement comme composant (b) de la nouvelle composition :

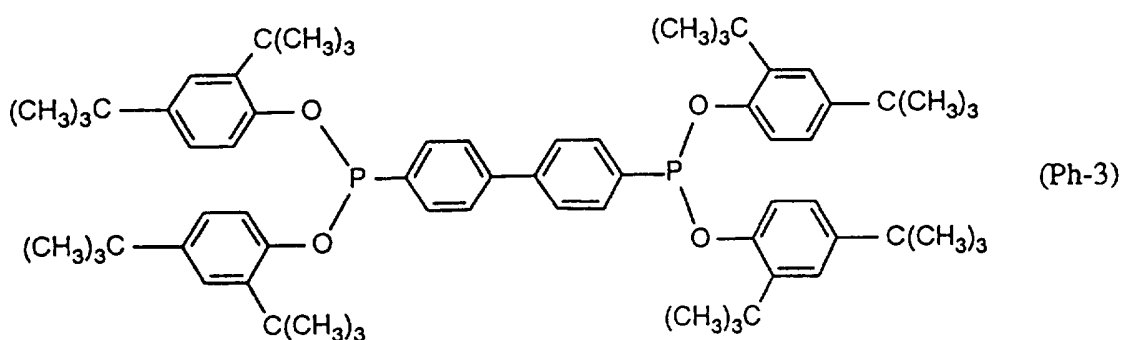
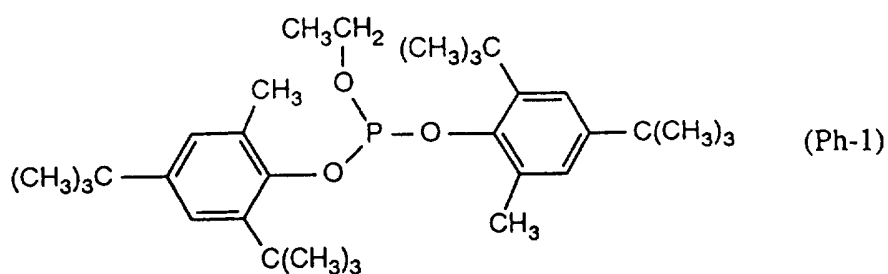
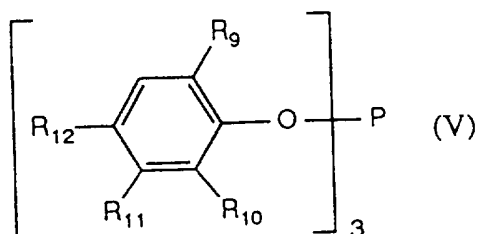


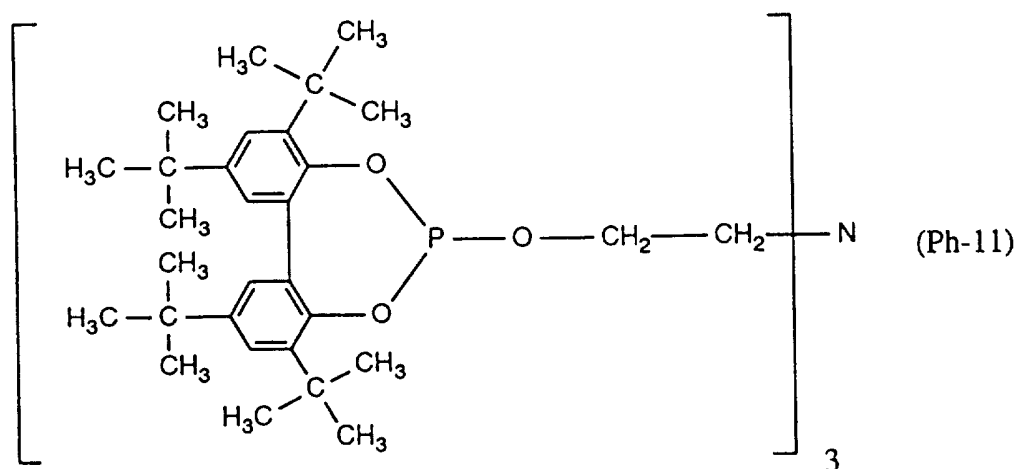




Ces phosphites et phosphonites sont des composés connus, et certains d'entre eux sont disponibles dans le commerce.

On donne une préférence particulière aux compositions comprenant comme composant (b) un composé de formule V, Ph-1, Ph-3 ou Ph-11





où

R_9 et R_{12} sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle ou phényle, et

5 R_{10} et R_{11} sont chacun, indépendamment l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 .

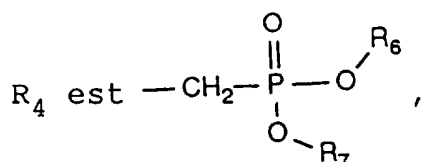
Des compositions intéressantes sont celles qui comprennent comme composant (c)(i) un composé de formule I ou II dans lequel

10 n est le nombre 1 ou 3,

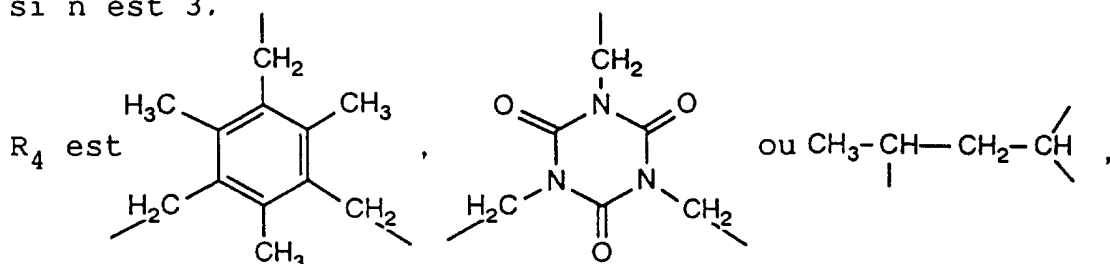
R_1 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_8 , phényle ou benzyle,

R_2 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_8 , phényle ou benzyle,

15 R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle, si n est 1,



si n est 3,



R_5 est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou $\frac{M^{r+}}{r}$,

R_7 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

M^{r+} est un cation métallique de valence r , et

5 r est 1, 2 ou 3.

On donne une préférence aux compositions comprenant comme composant (c)(i) un composé de formule I dans lequel

n est le nombre 1 ou 3,

10 R_1 est un groupe *tert*-butyle, cyclohexyle ou phényle,

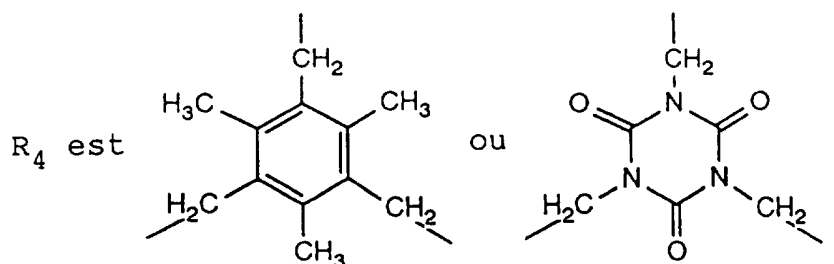
R_2 est l'hydrogène ou un groupe *tert*-butyle, cyclohexyle ou phényle,

R_3 est l'hydrogène,

si n est 1,

15 R_4 est $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OR}_6)(\text{OR}_7)-$,

si n est 3,



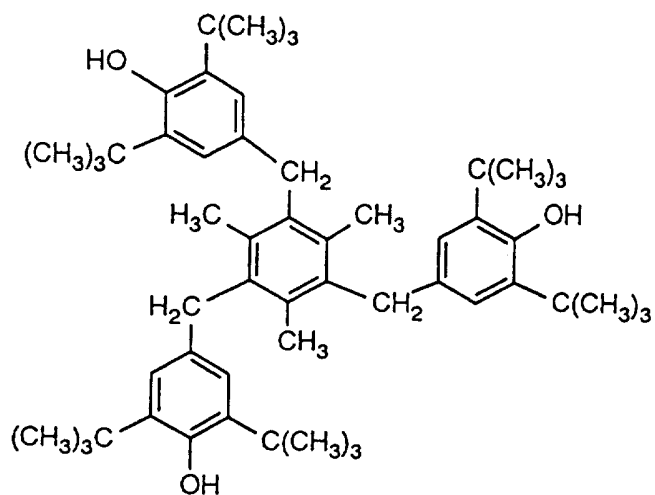
R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_4 ou $\frac{M^{r+}}{r}$,

R_7 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

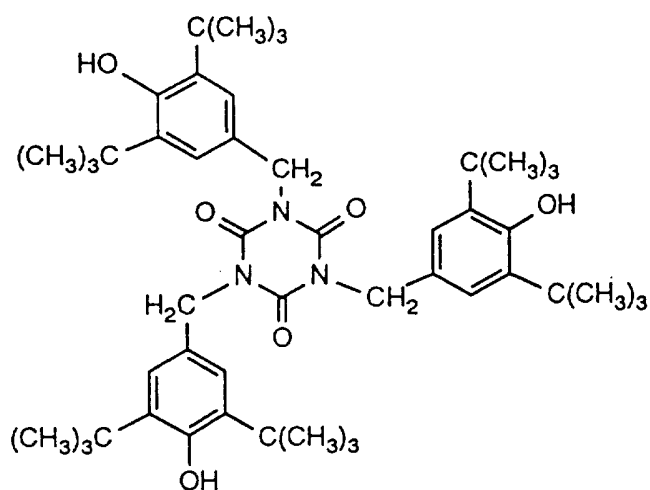
20 M^{r+} est le calcium, et

r est 2.

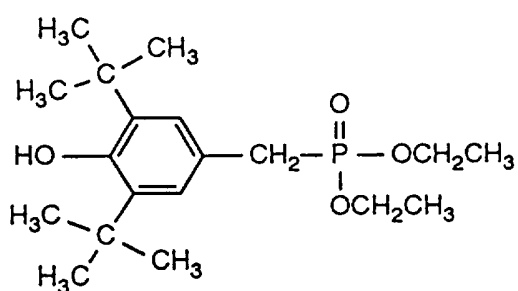
On donne une préférence toute particulière aux compositions comprenant comme composant (c)(i) un composé de formule



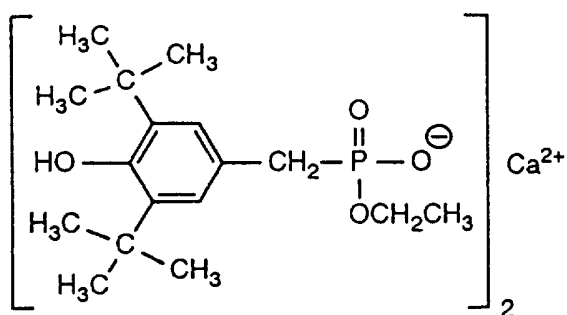
Irganox® 1330 (Ciba-Geigy)



Irganox® 3114 (Ciba-Geigy)



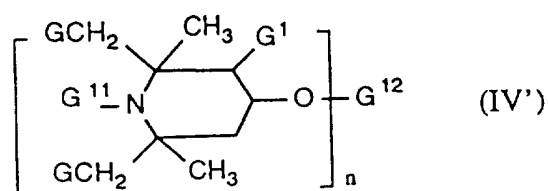
Irganox® 1222 (Ciba-Geigy)



Irganox® 1425 (Ciba-Geigy)

Des compositions particulièrement intéressantes sont celles qui comprennent comme composant (c)(ii) ou composant (c)(iii)(y) une amine à empêchement stérique de la classe des composés décrits en (a') à (g') qui contiennent au moins un radical de formule III ou IV.

(a') Composés de formule IV'



dans laquelle

n est un nombre de 1 à 4,

G et G¹ sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe méthyle,

G¹¹ est l'hydrogène, l'oxygène, un groupe hydroxyle, alkyle en C₁-C₁₈, alcényle en C₃-C₈, alcynyle en C₃-C₈, aralkyle en C₇-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₈, cycloalcoxy en C₅-C₈, phénylalcoxy en C₇-C₉, alcanoyle en C₁-C₈, alcénoyle en C₃-C₅, alcanoyloxy en C₁-C₁₈, benzyloxy, glycidyle ou un groupe de formule -CH₂CH(OH)-Z où Z est l'hydrogène, un groupe méthyle ou phényle, G¹¹ étant de préférence H, un groupe alkyle en C₁-C₄, allyle, benzyle, acétyle ou acroyle, et

G¹², si n est 1, est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈ qui est n'est pas interrompu ou est interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, cyanoéthyle, benzoyle, glycidyle, un radical monovalent d'un acide carboxylique aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique, insaturé ou aromatique, d'un acide carbamique ou d'un acide phosphoré, ou un radical silyle monovalent, de préférence un radical d'un acide carboxylique aliphatique ayant 2 à 18 atomes de carbone, d'un acide carboxylique cycloaliphatique ayant 7 à 15 atomes de carbone ou d'un acide carboxylique insaturé en α,β ayant 3 à 5 atomes de carbone ou d'un acide carboxylique aromatique ayant 7 à 15 atomes de carbone,

- chaque acide carboxylique pouvant être substitué dans la portion aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique par 1 à 3 groupes $-\text{COOZ}^{12}$ où Z^{12} est H, un groupe alkyle en C_1-C_{20} , alcényle en C_3-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_7 , phényle ou benzyle,
- 5 G^{12} , si n est 2, est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alcénylène en C_4-C_{12} , xylylène, un radical divalent d'un acide dicarboxylique aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique, d'un acide dicarbamique ou d'un acide phosphoré, ou un radical silyle divalent, de préférence un radical d'un acide dicarboxylique aliphatique ayant 2 à 36 atomes de carbone, ou d'un acide dicarboxylique cycloaliphatique ou aromatique ayant 8 à 14 atomes de carbone ou d'un
- 10 acide dicarbamique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ayant 8 à 14 atomes de carbone, chaque acide dicarboxylique pouvant être substitué dans la portion aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique par un ou deux groupes $-\text{COOZ}^{12}$,
- 15 G^{12} , si n est 3, est un radical trivalent d'un acide tricarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, qui peut être substitué dans la portion aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique par $-\text{COOZ}^{12}$, d'un acide tricarbamique aromatique ou d'un
- 20 acide phosphoré, ou est un radical silyle trivalent, et
- 25 G^{12} , si n est 4, est un radical tétravalent d'un acide tétracarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

30 Les radicaux d'acide carboxylique mentionnés ci-dessus désignent, dans chaque cas, des radicaux de formule $(-\text{CO})_n\text{R}$ où n est tel que défini ci-dessus, et la signification de R ressort de la définition donnée.

Des substituants alkyle en C_1-C_{12} généraux sont, par

35 exemple, les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *n*-hexyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle et *n*-dodécyle.

Le groupe alkyle en C_1-C_{18} pour G^{11} ou G^{12} peut être, par exemple, un des groupes susmentionnés ainsi que, par exemple, un groupe *n*-tridécylo, *n*-tétradécylo, *n*-hexadécylo ou *n*-octadécylo.

5 Le groupe alcényle en C_3-C_8 pour G^{11} peut être, par exemple, un groupe 1-propényle, allylo, méthallylo, 2-butényle, 2-pentényle, 2-hexényle, 2-octényle ou 4-*tert*-butyl-2-butényle.

10 Le groupe alcynyle en C_3-C_8 pour G^{11} est de préférence le groupe propargyle.

Le groupe aralkyle en C_7-C_{12} pour G^{11} est en particulier un groupe phénéthyle et notamment benzyle.

15 Le groupe alcanoylo en C_1-C_8 pour G^{11} est, par exemple, un groupe formyle, propionyle, butyrylo, octanoylo, mais de préférence acétylo, et le groupe alcénoyle en C_3-C_5 pour G^{11} est en particulier le groupe acroylo.

20 Si G^{12} est un radical monovalent d'un acide carboxylique, c'est par exemple un radical acétylo, caproylo, stéaroylo, acroylo, méthacroylo, benzoylo ou β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionyle.

25 Si G^{12} est un radical silyle monovalent, c'est par exemple un radical de formule $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$ où *j* est un nombre entier de 2 à 5, et Z' et Z'' sont chacun, indépendamment de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 .

30 Si G^{12} est un radical divalent d'un acide dicarboxylique, c'est par exemple un radical malonylo, succinylo, glutarylo, adipoylo, subéroyle, sébacoylo, maléoylo, itaconyle, phtaloylo, dibutylmalonylo, dibenzylmalonylo, butyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonylo ou bicycloheptènedicarboxylo.

Si G^{12} est un radical trivalent d'un acide tricarboxylique, c'est par exemple un radical trimelloyle, citrylo ou nitrilotriacétylo.

35 Si G^{12} est un radical tétravalent d'un acide tétracarboxylique, c'est par exemple le radical tétravalent d'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique ou d'acide pyromellique.

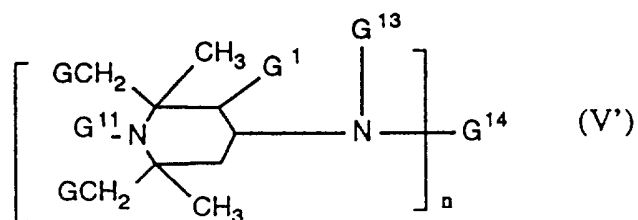
Si G^{12} est un radical divalent d'un acide dicarba-
mique, c'est par exemple un radical hexaméthylènedicarba-
moyle ou 2,4-toluyènedicarbamoyle.

On donne une préférence aux composés de formule IV'
5 dans lesquels G est l'hydrogène, G^{11} est l'hydrogène ou
un groupe méthyle, n est 2 et G^{12} est le radical diacycle
d'un acide dicarboxylique aliphatique ayant 4 à 12 atomes
de carbone.

Des exemples de polyalkylpipéridines appartenant
10 à cette classe sont les composés suivants :

- 1) 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 2) 1-allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 3) 1-benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 4) 1-(4-*tert*-butyl-2-butényl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tétra-
15 méthylpipéridine
- 5) 4-stéaroyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 6) 1-éthyl-4-salicyloyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 7) 4-méthacroyloxy-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine
- 8) β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de
20 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle
- 9) maléate de bis(1-benzyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-
4-yle)
- 10) succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 11) glutarate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 25 12) adipate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 13) sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 14) sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle)
- 15) sébacate de bis(1,2,3,6-tétraméthyl-2,6-diéthyl-
pipéridine-4-yle)
- 30 16) phtalate de bis(1-allyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-
4-yle)
- 17) 1-hydroxy-4- β -cyanoéthoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 18) acétate de 1-acétyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle
- 19) trimellate de tris(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 35 20) 1-acroyl-4-benzyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 21) diéthylmalonate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-
4-yle)

- 22) dibutylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle)
- 23) butyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle)
- 5 24) sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 25) sébacate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 26) hexane-1',6'-bis(4-carbamoyloxy-1-*n*-butyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)
- 10 27) toluène-2',4'-bis(4-carbamoyloxy-1-*n*-propyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)
- 28) diméthyl-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-oxy)silane
- 29) phényl-tris(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-oxy)silane
- 15 30) phosphite de tris(1-propyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 31) phosphate de tris(1-propyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 32) phénylphosphonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle)
- 20 33) 4-hydroxy-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine
- 34) 4-hydroxy-N-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 35) 4-hydroxy-N-(2-hydroxypropyl)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 25 36) 1-glycidyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- (b') Composés de formule V'



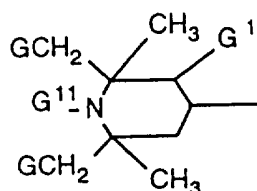
dans laquelle

n est le nombre 1 ou 2,

G , G^1 et G^{11} sont tels que définis en (a'),

30 G^{13} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{12} , hydroxy-alkyle en C_2 - C_5 , cycloalkyle en C_5 - C_7 , aralkyle

en C₇-C₈, alcanoyle en C₂-C₁₈, alcénoyle en C₃-C₅, benzoyle ou un groupe de formule



et

G¹⁴, si n est 1, est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈, un groupe alcényle en C₃-C₈, un groupe cycloalkyle en C₅-C₇, un groupe alkyle en C₁-C₄ qui est substitué par un groupe hydroxyle, cyano, alcoxy-carbonyle ou carbamide, un groupe glycidyle, un groupe de formule -CH₂-CH(OH)-Z ou de formule -CONH-Z, où Z est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle ;

G¹⁴, si n est 2, est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, un groupe arylène en C₆-C₁₂, un groupe xylylène, un groupe -CH₂-CH(OH)-CH₂- ou un groupe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O- où D est un groupe alkylène en C₂-C₁₀, arylène en C₆-C₁₅ ou cycloalkylène en C₆-C₁₂, ou bien, à condition que G¹³ ne soit pas un groupe alcanoyle, alcénoyle ou benzoyle, G¹⁴ peut aussi être un groupe 1-oxo-alkylène en C₂-C₁₂, un radical divalent d'un acide dicarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ou d'un acide dicarbamique ou encore le groupe -CO-, ou bien, si n est 1, G¹³ et G¹⁴ peuvent former ensemble le radical divalent d'un acide 1,2- ou 1,3-dicarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

Des substituants alkyle en C₁-C₁₂ ou en C₁-C₁₈ généraux sont tels que définis ci-dessus pour (a').

Des substituants cycloalkyle en C₅-C₇ généraux sont, en particulier, le groupe cyclohexyle.

Le groupe aralkyle en C₇-C₈ pour G¹³ est, en particulier, un groupe phénéthyle et notamment benzyle. Le groupe hydroxyalkyle en C₂-C₅ pour G¹³ est, en particulier, un groupe 2-hydroxyéthyle ou 2-hydroxypropyle.

Le groupe alcanoyle en C_2-C_{18} pour G^{13} est, par exemple, un groupe propionyle, butyryle, octanoyle, dodécanoyle, hexadécanoyle, octadécanoyle, mais de préférence acétyle, et le groupe alcénoyle en C_3-C_5 pour G^{13} est en particulier le groupe acroyle.

Le groupe alcényle en C_2-C_8 pour G^{14} est, par exemple, un groupe allyle, méthallyle, 2-butényle, 2-pentényle, 2-hexényle ou 2-octényle.

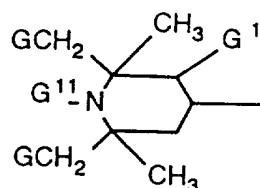
Le groupe alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupe hydroxyle, cyano, alcoxycarbone ou carbamide pour G^{14} peut être, par exemple, un groupe 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, 2-cyanoéthyle, méthoxycarbonylméthyle, 2-éthoxycarbonyléthyle, 2-aminocarbonylpropyle ou 2-(diméthylaminocarbonyl)éthyle.

Des substituants alkylène en C_2-C_{12} généraux sont, par exemple, les groupes éthylène, propylène, 2,2-diméthylpropylène, tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène et dodécaméthylène.

Des substituants arylène en C_6-C_{15} généraux sont, par exemple, les groupes *o*-, *m*- ou *p*-phénylène, 1,4-naphtylène et 4,4'-diphénylène.

Le groupe cycloalkylène en C_6-C_{12} est, en particulier, le groupe cyclohexylène.

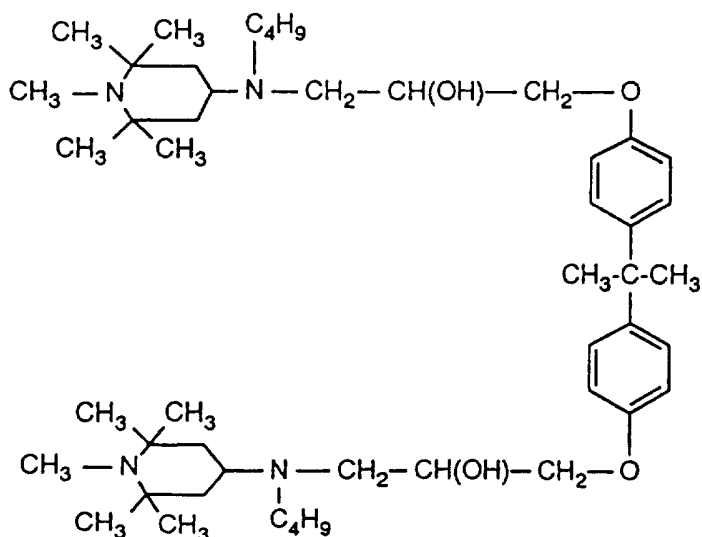
On donne une préférence aux composés de formule V' dans lesquels n est 1 ou 2, G est l'hydrogène, G^{11} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, G^{13} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou un groupe de formule



et G^{14} , dans le cas où $n = 1$, est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} , et, dans le cas où $n = 2$, est un groupe alkylène en C_2-C_8 ou 1-oxo-alkylène en C_2-C_8 .

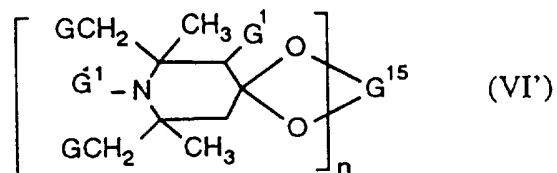
Des exemples de polyalkylpipéridines appartenant à cette classe sont les composés suivants :

- 37) N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-
hexaméthylène-1,6-diamine
- 5 38) N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-
hexaméthylène-1,6-diacétamide
- 39) bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)amine
- 40) 4-benzoylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine
- 41) N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-
10 N,N'-dibutyladipamide
- 42) N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-
N,N'-dicyclohexyl-2-hydroxypropylène-1,3-diamine
- 43) N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-*p*-xylylène-
diamine
- 15 44) N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)succinamide
- 45) N-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)- β -amino-
dipropionate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 46) Le composé de formule



- 47) 4-(bis-2-hydroxyéthylamino)-1,2,2,6,6-pentaméthyl-
20 pipéridine
- 48) 4-(3-méthyl-4-hydroxy-5-*tert*-butylbenzamido)-2,2,6,6-
tétraméthylpipéridine
- 49) 4-méthacrylamido-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine

(c') Composés de formule VI'



dans laquelle

n est le nombre 1 ou 2,

G, G¹ et G¹¹ sont tels que définis en (a), et

- 5 G¹⁵, si n est 1, est un groupe alkylène en C₂-C₈,
hydroxyalkylène en C₂-C₈ ou acyloxyalkylène en C₄-C₂₂
et, si n est 2, G¹⁵ est le groupe (-CH₂)₂C(CH₂-)₂.

Le groupe alkylène en C₂-C₈ ou hydroxyalkylène
en C₂-C₈ pour G¹⁵ est, par exemple, un groupe éthylène,
10 1-méthyléthylène, propylène, 2-éthylpropylène ou 2-éthyl-
2-hydroxyméthylpropylène.

Le groupe acyloxyalkylène C₄-C₂₂ pour G¹⁵ est,
par exemple, le groupe 2-éthyl-2-acétoxyméthylpropylène.

Des exemples de polyalkylpipéridines appartenant
15 à cette classe sont les composés suivants :

50) 9-aza-8,8,10,10-tétraméthyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undécane

51) 9-aza-8,8,10,10-tétraméthyl-3-éthyl-1,5-dioxaspiro-
[5.5]undécane

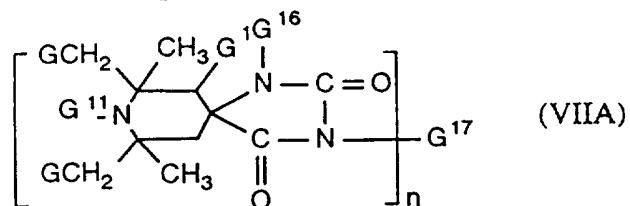
52) 8-aza-2,7,7,8,9,9-hexaméthyl-1,4-dioxaspiro[4.5]décane

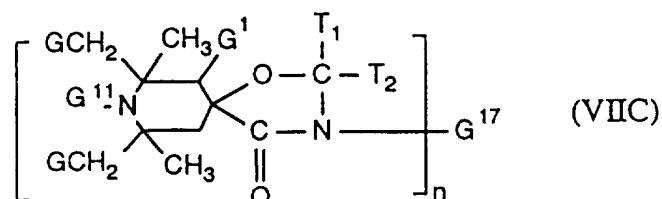
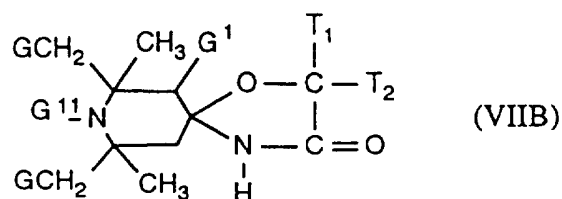
20 53) 9-aza-3-hydroxyméthyl-3-éthyl-8,8,9,10,10-pentaméthyl-
1,5-dioxaspiro[5.5]undécane

54) 9-aza-3-éthyl-3-acétoxyméthyl-9-acétyl-8,8,10,10-
tétraméthyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undécane

55) 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-spiro-2'-(1',3'-
25 dioxanne)-5'-spiro-5''-(1'',3''-dioxanne)-2''-spiro-4'''-
(2''',2''',6''',6'''-tétraméthylpipéridine)

(d') Composés des formules VIIA, VIIB et VIIC, la préférence
étant donnée aux composés de formule VIIC





dans lesquelles

n est le nombre 1 ou 2,

G, G¹ et G¹¹ sont tels que définis en (a'),

G¹⁶ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂, allyle, benzyle, glycidyle ou alcoxyalkyle en C₂-C₆,

G¹⁷, si n est 1, est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂, alcényle en C₃-C₅, aralkyle en C₇-C₉, cycloalkyle en C₅-C₇, hydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxyalkyle en C₂-C₆, aryle en C₆-C₁₀, glycidyle ou un groupe de formule -(CH₂)_pCOO-Q ou de formule -(CH₂)_p-O-CO-Q, où p est 1 ou 2 et Q est un groupe alkyle en C₁-C₄ ou phényle, et G¹⁷, si n est 2, est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, alcénylène en C₄-C₁₂, arylène en C₆-C₁₂, un groupe de formule -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-

où D est un groupe alkylène en C₂-C₁₀, arylène en C₆-C₁₅, cycloalkylène en C₆-C₁₂ ou un groupe de formule -CH₂CH(OZ')CH₂-(OCH₂-CH(OZ')CH₂)₂- où Z' est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈, allyle, benzyle, alcanoyle en C₂-C₁₂ ou benzoyle,

T₁ et T₂ sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou un groupe aryle en C₆-C₁₀ ou aralkyle en C₇-C₉ non substitué ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou groupes alkyle en C₁-C₄, ou bien

T₁ et T₂, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, forment un cycle de cycloalcane en C₅-C₁₄.

Des substituants alkyle en C_1 - C_{12} généraux sont, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *n*-hexyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle ou *n*-dodécyle.

5 Des substituants alkyle en C_1 - C_{18} généraux peuvent être, par exemple, les groupes susmentionnés ainsi que, par exemple, les groupes *n*-tridécyle, *n*-tétradécyle, *n*-hexadécyle ou *n*-octadécyle.

10 Des substituants alcoxyalkyle en C_2 - C_6 généraux sont, par exemple, les groupes méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, propoxyméthyle, *tert*-butoxyméthyle, éthoxyéthyle, éthoxypropyle, *n*-butoxyéthyle, *tert*-butoxyéthyle, isopropoxyéthyle ou propoxypropyle.

15 Le groupe alcényle en C_3 - C_5 pour G^{17} est, par exemple, un groupe 1-propényle, allyle, méthallyle, 2-butényle ou 2-pentényle.

20 Le groupe aralkyle en C_7 - C_9 pour G^{17} , T_1 et T_2 est en particulier un groupe phénéthyle et notamment benzyle. Si T_1 et T_2 forment avec l'atome de carbone un cycle de cycloalcane, celui-ci peut être, par exemple, un cycle de cyclopentane, cyclohexane, cyclooctane ou cyclododécane.

Le groupe hydroxyalkyle en C_2 - C_4 pour G^{17} est, par exemple, un groupe 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, 2-hydroxybutyle ou 4-hydroxybutyle.

25 Le groupe aryle en C_6 - C_{10} pour G^{17} , T_1 et T_2 est en particulier un groupe phényle ou α - ou β -naphtyle, qui ne sont pas substitués ou sont substitués par un ou plusieurs halogènes ou groupes alkyle en C_1 - C_4 .

30 Le groupe alkylène en C_2 - C_{12} pour G^{17} est, par exemple, un groupe éthylène, propylène, 2,2-diméthylpropylène, tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène ou dodécaméthylène.

35 Le groupe alcénylène en C_4 - C_{12} pour G^{17} est, en particulier, un groupe 2-buténylène, 2-penténylène ou 3-hexénylène.

Le groupe arylène en C_6 - C_{12} pour G^{17} est, par exemple, un groupe *o*-, *m*- ou *p*-phénylène, 1,4-naphtylène ou 4,4'-diphénylène.

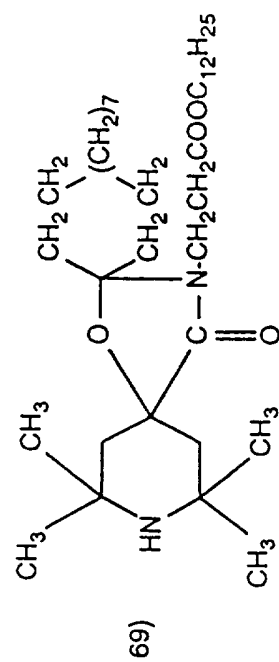
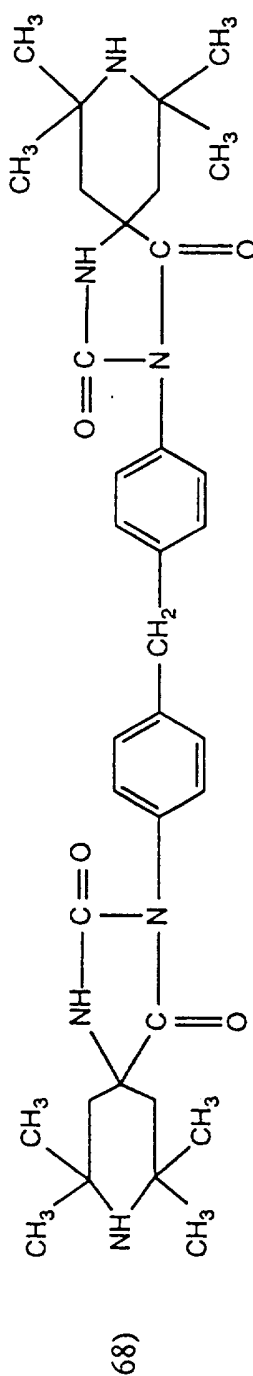
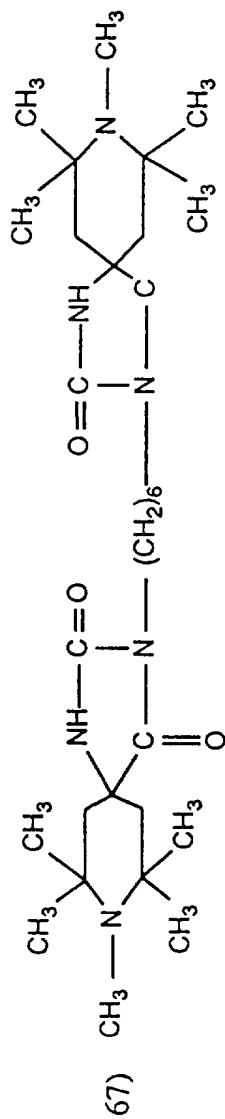
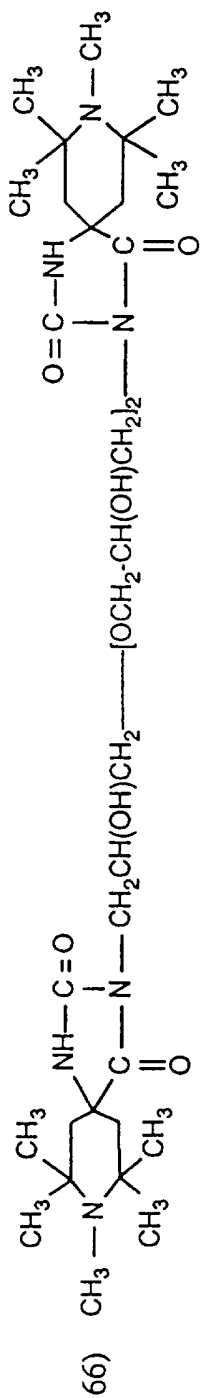
Le groupe alcanoyle en C_2-C_{12} pour Z' est, par exemple, un groupe propionyle, butyryle, octanoyle, dodécanoyle, mais de préférence acétyle.

Le groupe alkylène en C_2-C_{10} , arylène en C_6-C_{15} ou
5 cycloalkylène en C_6-C_{12} pour D est tel que défini en (b').

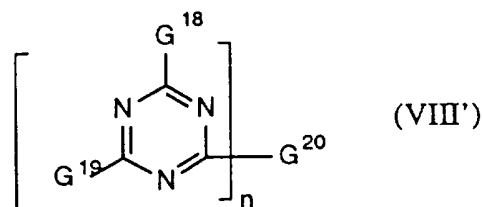
Des exemples de polyalkylpipéridines appartenant à cette classe sont les composés suivants :

- 56) 3-benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tétraméthylspiro[4.5]-
décane-2,4-dione
- 10 57) 3-*n*-octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tétraméthylspiro[4.5]-
décane-2,4-dione
- 58) 3-allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentaméthylspiro[4.5]-
décane-2,4-dione
- 59) 3-glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentaméthylspiro-
15 [4.5]décane-2,4-dione
- 60) 1,3,7,7,8,9,9-heptaméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-
2,4-dione
- 61) 2-isopropyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-
spiro[4.5]décane
- 20 62) 2,2-dibutyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-
spiro[4.5]décane
- 63) 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro-
[5.1.11.2]hénéicosane
- 64) 2-butyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxospiro-
25 [4.5]décane, et de préférence
- 65) 8-acétyl-3-dodécyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tétraméthyl-
spiro[4.5]décane-2,4-dione

et les composés des formules suivantes :



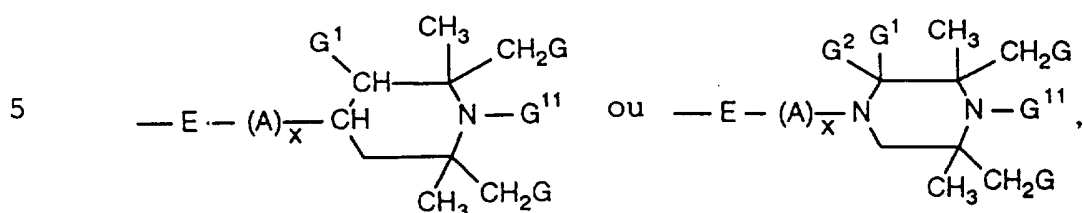
(e') Composés de formule VIII', qui sont eux-mêmes préférés,



dans laquelle

n est le nombre 1 ou 2,

G¹⁸ est un groupe de formule



où G et G¹¹ sont tels que définis en (a') ; G¹ et G² sont chacun l'hydrogène ou un groupe méthyle ou forment ensemble un substituant =O,

E est -O- ou -NG¹³,

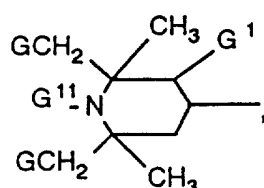
A est un groupe alkylène en C₂-C₆ ou -(CH₂)₃-O- et x est le nombre 0 ou 1,

G¹³ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂, hydroxyalkyle en C₂-C₅ ou cycloalkyle en C₅-C₇,

G¹⁹ est identique à G¹⁸ ou est l'un des groupes -NG²¹G²², -OG²³, -NHCH₂OG²³ ou -N(CH₂OG²³)₂,

G²⁰, si n = 1, est identique à G¹⁸ ou G¹⁹, et, si n = 2, est un groupe -E-B-E- où B est un groupe alkylène en C₂-C₈ ou un groupe alkylène en C₂-C₈ qui est interrompu par 1 ou 2 groupes -N(G²¹)-,

G²¹ est un groupe alkyle en C₁-C₁₂, cyclohexyle, benzyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou un groupe de formule

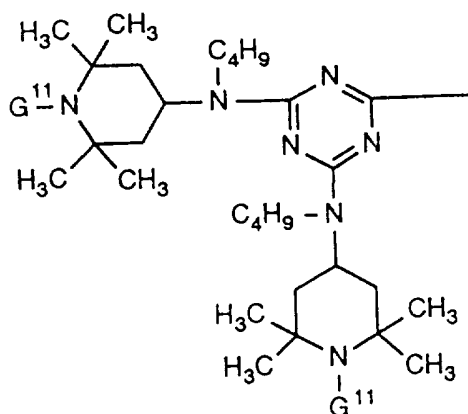


G^{22} est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclohexyle, benzyle ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 , et G^{23} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou phényle, ou bien G^{21} et G^{22} forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_5

5 ou oxa-alkylène en C_4-C_5 tel que $\begin{array}{c} -CH_2CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ -CH_2CH_2 \end{array}$, ou un

groupe de formule $\begin{array}{c} -CH_2CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N-G^{11} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -CH_2CH_2 \end{array}$, ou bien

G^{21} est un groupe de formule



Des substituants alkyle en C_1-C_{12} généraux sont, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *n*-hexyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle et *n*-dodécyle.

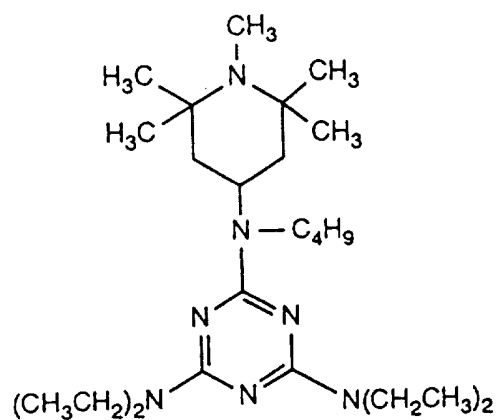
Des substituants hydroxyalkyle en C_1-C_4 généraux sont, par exemple, les groupes 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, 3-hydroxypropyle, 2-hydroxybutyle ou 4-hydroxy-
15 butyle.

Le groupe alkylène en C_2-C_6 pour A est, par exemple, un groupe éthylène, propylène, 2,2-diméthylpropylène, tétraméthylène ou hexaméthylène.

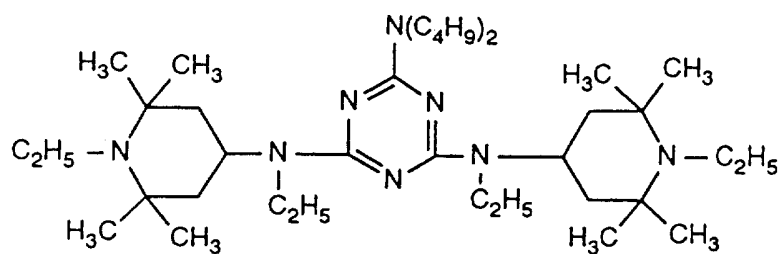
Si G^{21} et G^{22} forment ensemble un groupe alkylène ou oxa-alkylène en C_4-C_5 , il s'agit par exemple d'un groupe tétraméthylène, pentaméthylène ou 3-oxapentaméthylène.

Des exemples de polyalkylpiperidines appartenant à cette classe sont les composés des formules suivantes :

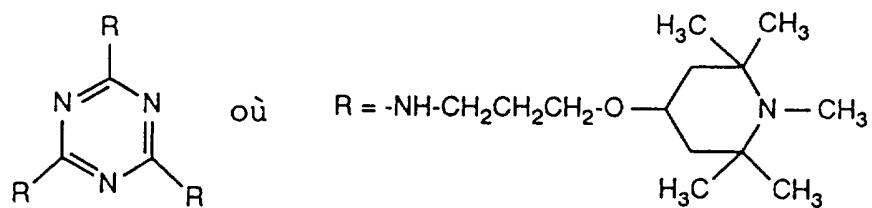
70)



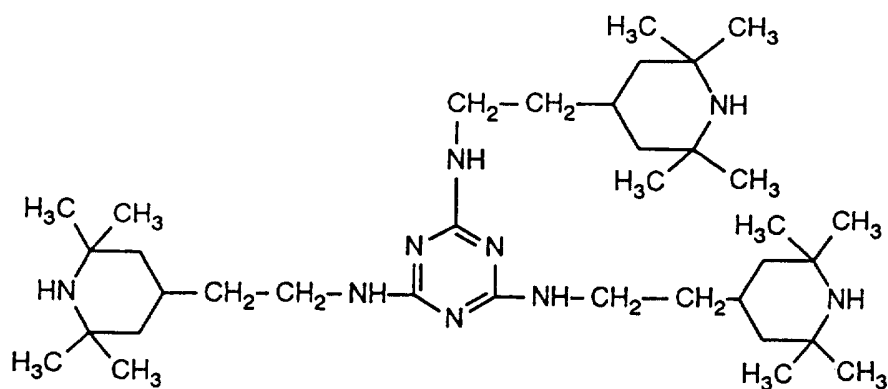
71)

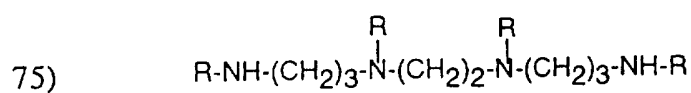
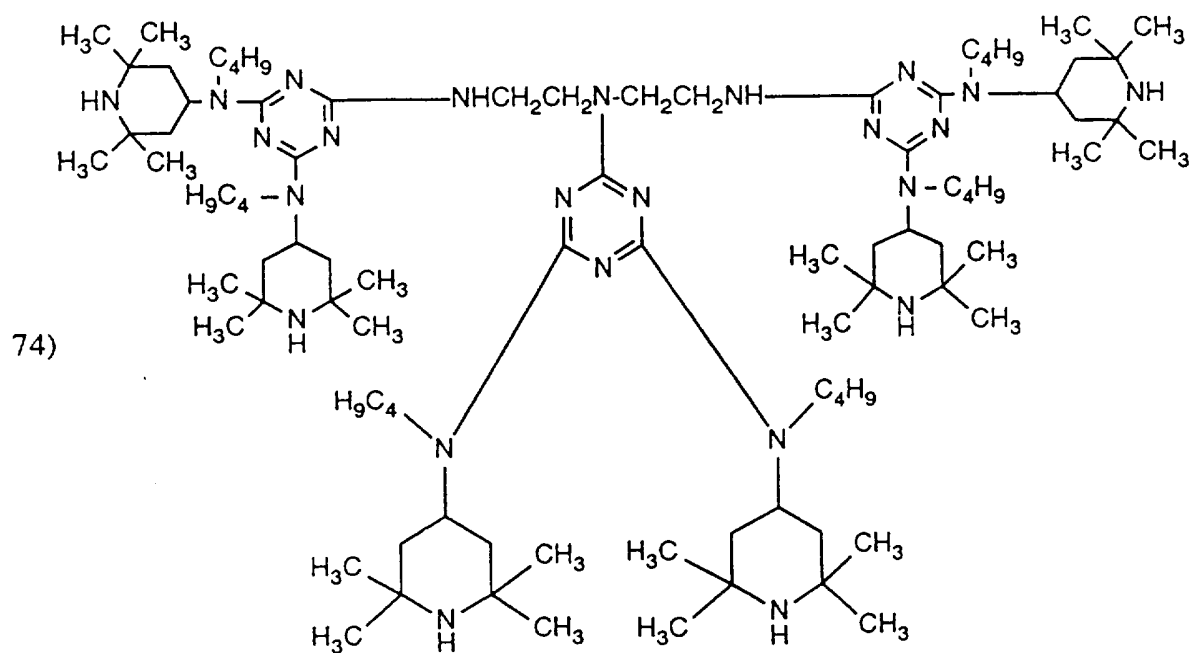


72)

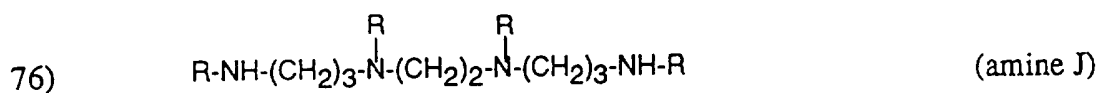
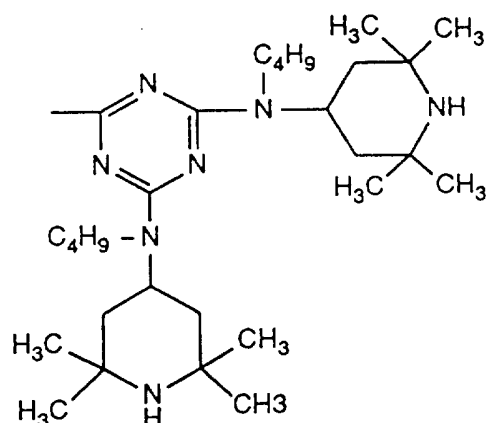


73)

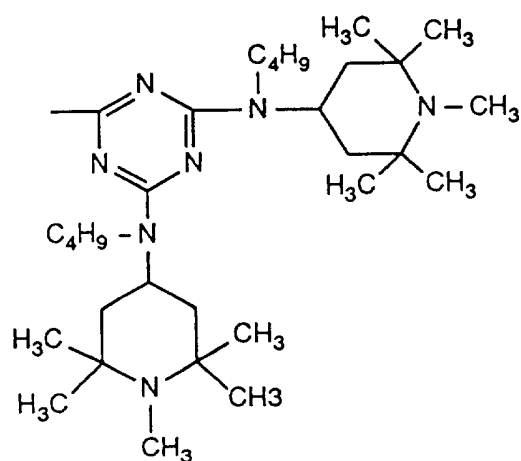


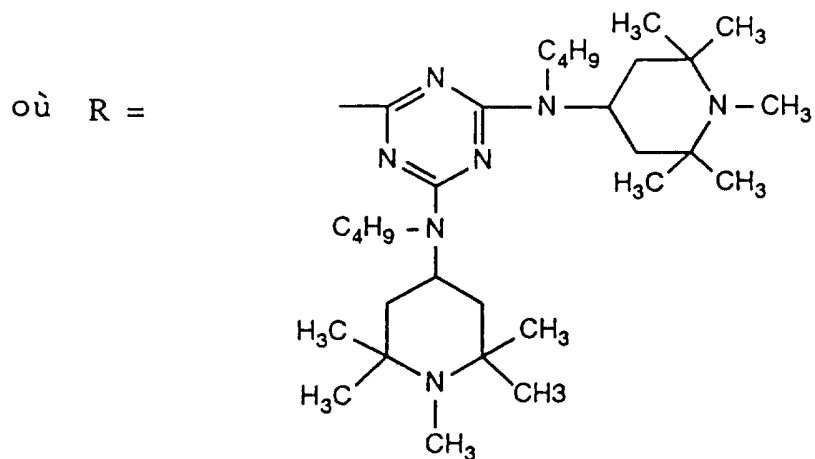
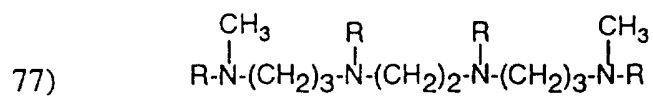


où $R =$

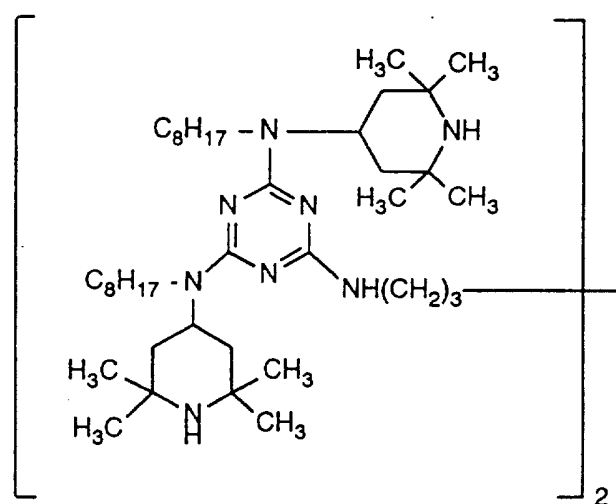


où $R =$

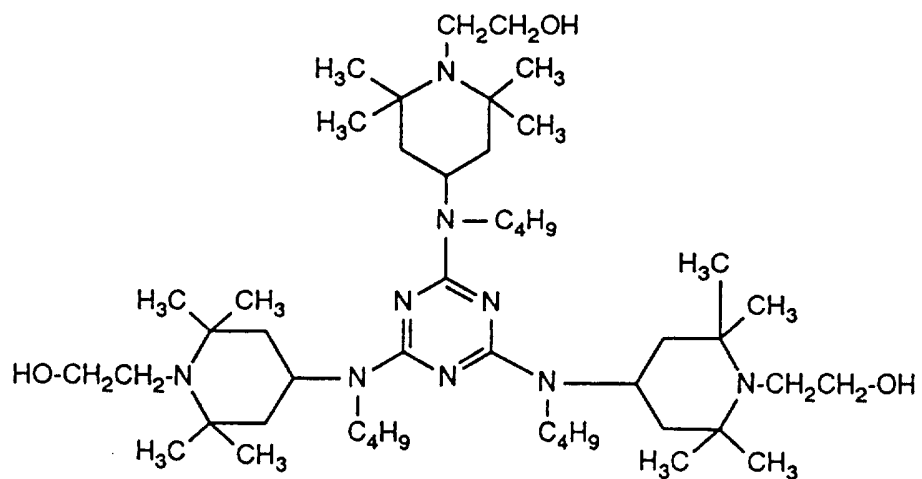




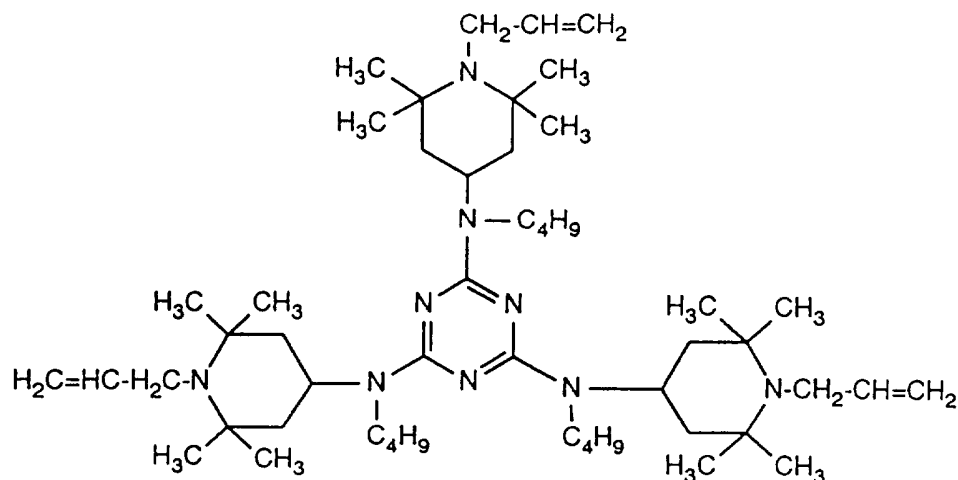
78)



79)

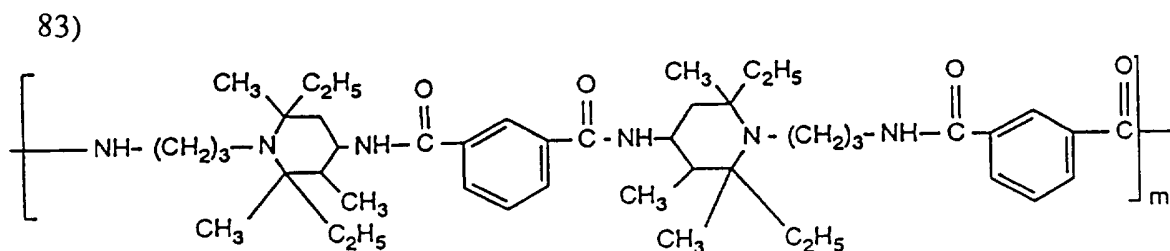
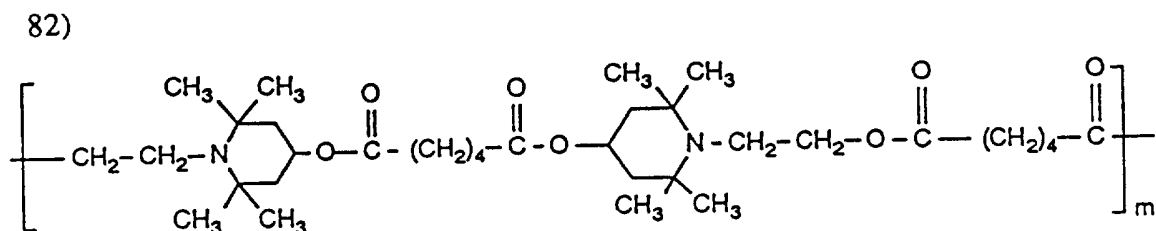
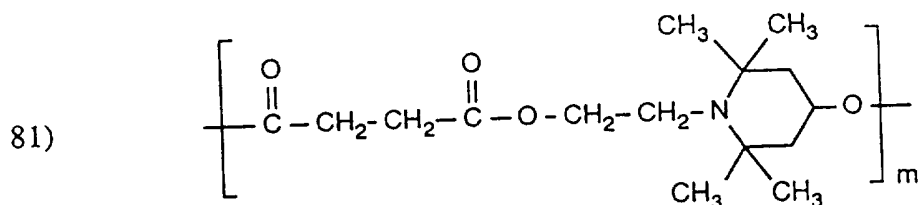


80)

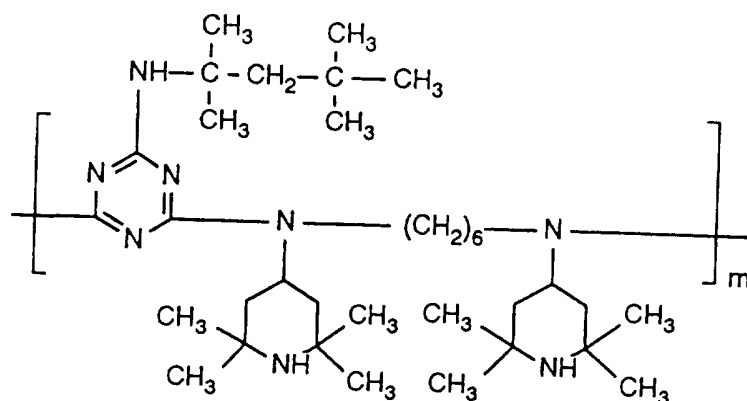


(f') Composés oligomères ou polymères dont le motif structural récurrent contient un radical 2,2,6,6-tétraalkylpipéridinyle, en particulier des polyesters, polyéthers, polyamides, polyamines, polyuréthanes, polyurées, polyaminotriazines, poly(méth)acrylates, poly(méth)acrylamides et leurs copolymères qui contiennent de tels radicaux.

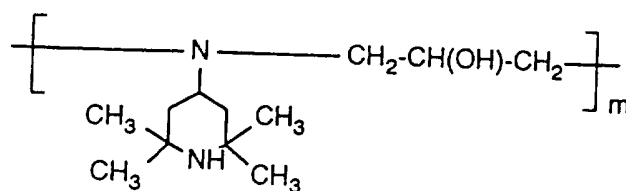
Des exemples de 2,2,6,6-polyalkylpipéridines appartenant à cette classe sont les composés des formules suivantes, où m est un nombre de 2 à environ 200 :



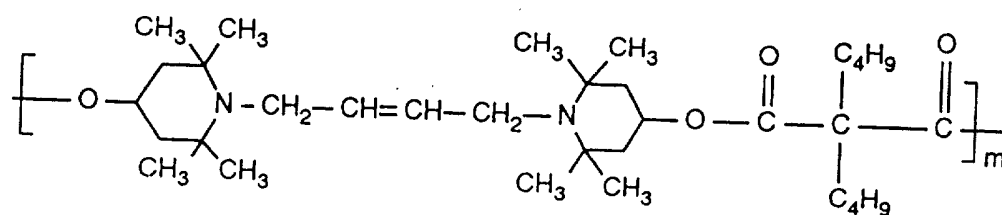
84)



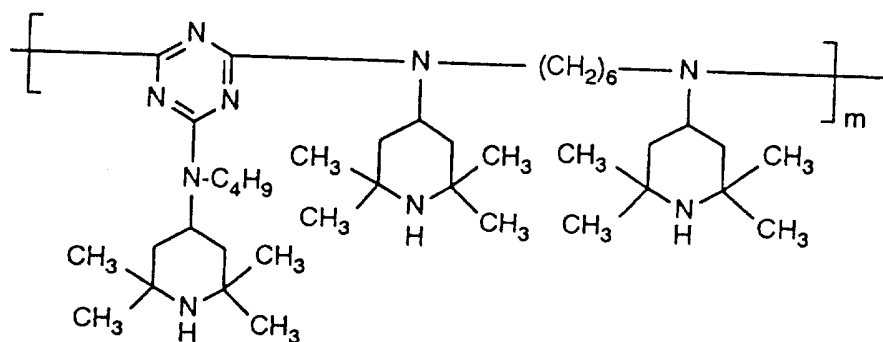
85)



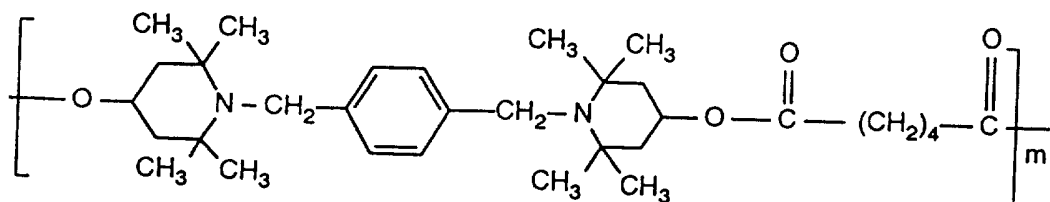
86)



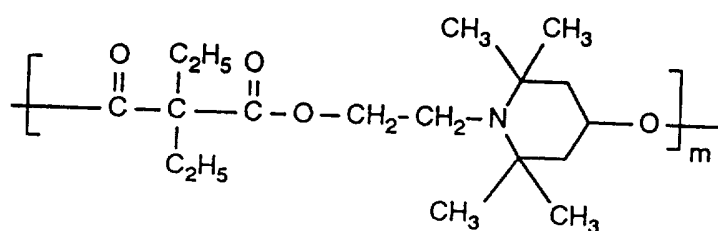
87)

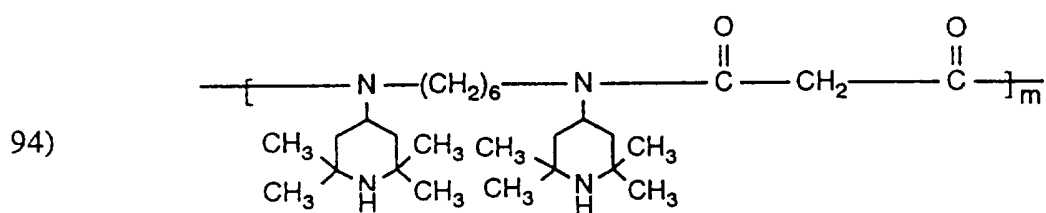
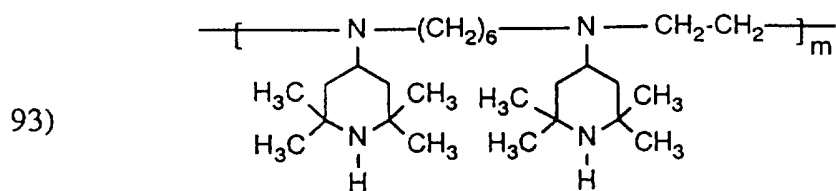
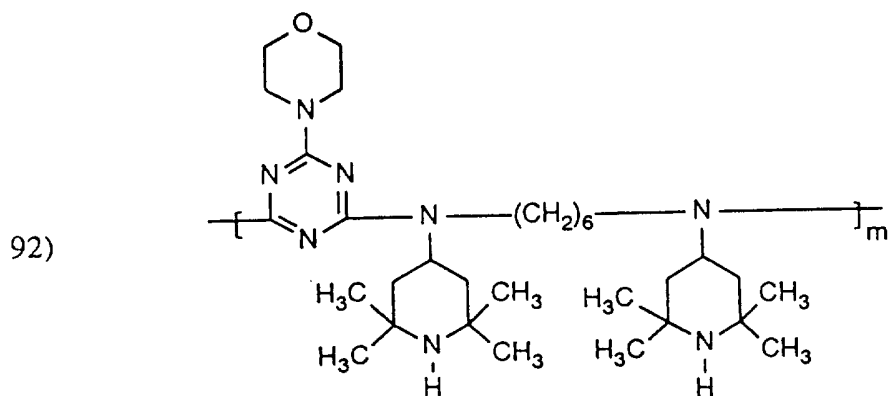
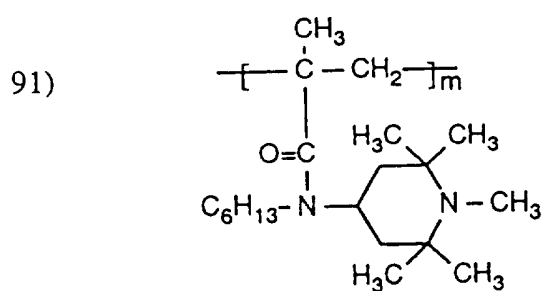
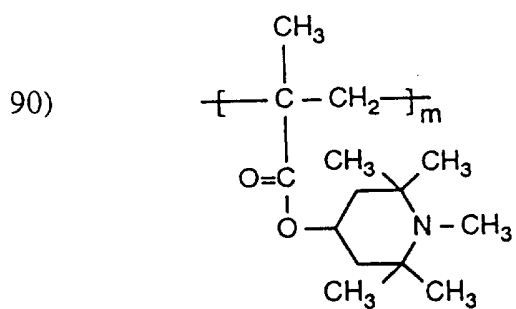


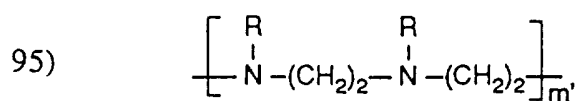
88)



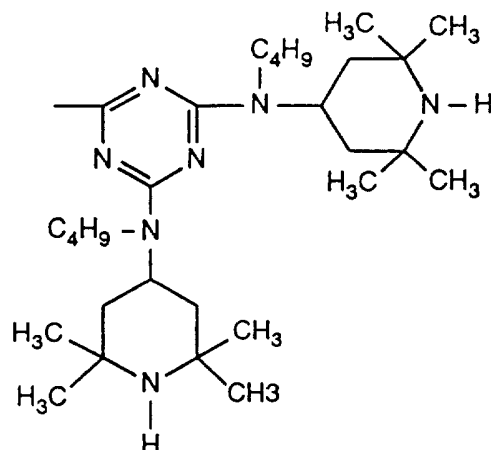
89)





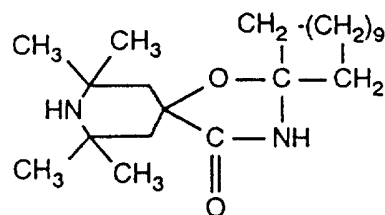


où R =

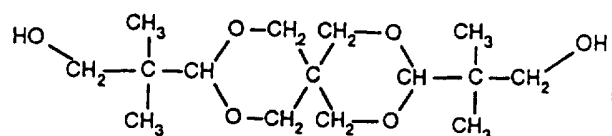


ou est une ramification dans la chaîne $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{N} \end{array} \right]_{m''}$; chacun de m' et m'' est un nombre entier compris dans l'intervalle de 0 à 200, à condition que $m' + m'' = m$.

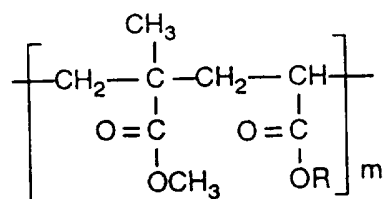
D'autres exemples de composés polymères sont les
5 produits de la réaction de composés de formule



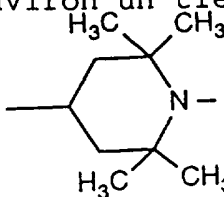
avec l'épichlorhydrine ; les polyesters préparés à partir d'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique et d'un alcool difonctionnel de formule



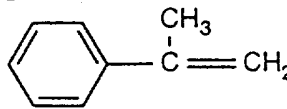
dans lesquels les chaînes latérales carboxyliques partant
10 de l'acide tétracarboxylique ont été estérifiées par la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine ; les composés de formule

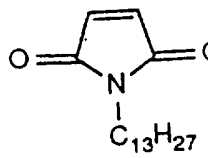


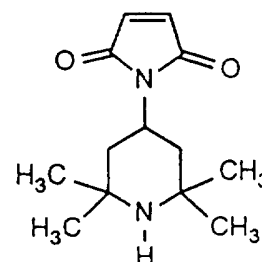
dans lesquels environ un tiers des radicaux R sont $-\text{C}_2\text{H}_5$ et

les autres sont , et m est un nombre compris

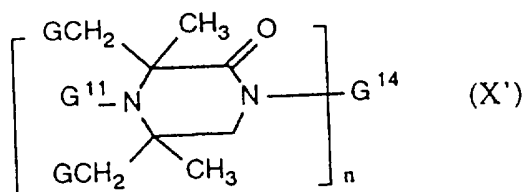
dans l'intervalle de 2 à 200 ; ou les copolymères dont le

motif récurrent est formé à partir de 2 motifs 

5 et de 1 de chacun des motifs  et

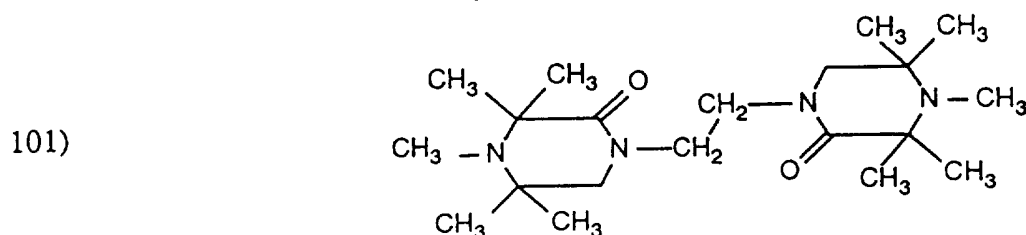
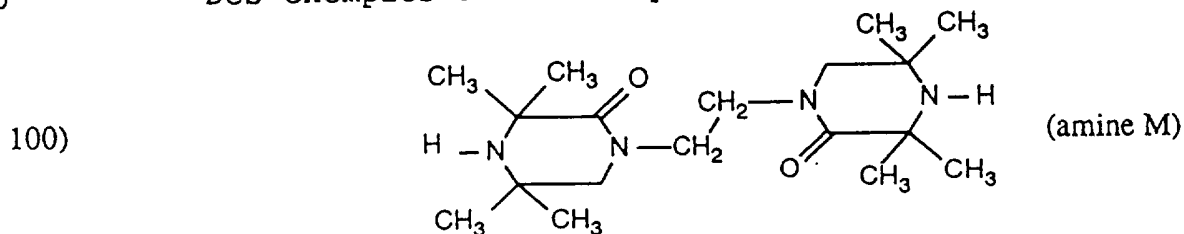


(g') Composés de formule X'

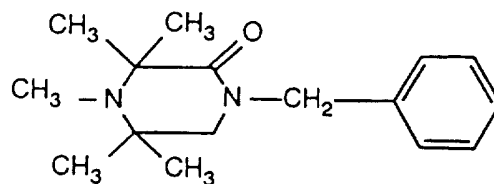


dans laquelle n est le nombre 1 ou 2, G et G^{11} sont tels que définis en (a') et G^{14} est tel que défini en (b'), mais G^{14} ne peut pas être $-\text{CONH}-\text{Z}$ ni $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}-\text{O}-$.

10 Des exemples de ces composés sont les suivants :



102)



Des compositions intéressantes sont celles qui comprennent comme composant (c)(ii) ou comme composant (c)(iii)(y) un composé de formule IV' dans lequel

n est un nombre entier compris dans l'intervalle de 1 à 4,

5 G et G¹ sont chacun l'hydrogène, et

G¹¹ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈, et

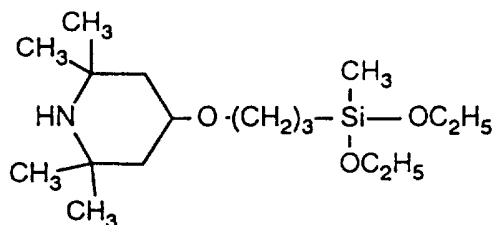
G¹², si n = 1, est un radical de formule -(C_jH_{2j})-Si(Z')₂Z'' où j est un nombre entier compris dans l'intervalle de 2 à 5, et Z' et Z'' sont chacun, 10 indépendamment l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, et

G¹², si n = 2, est un radical d'un acide dicarboxylique aliphatique ayant 2 à 12 atomes de carbone, qui peut être substitué par -COOZ¹² où Z¹² est un groupe alkyle 15 en C₁-C₂₀,

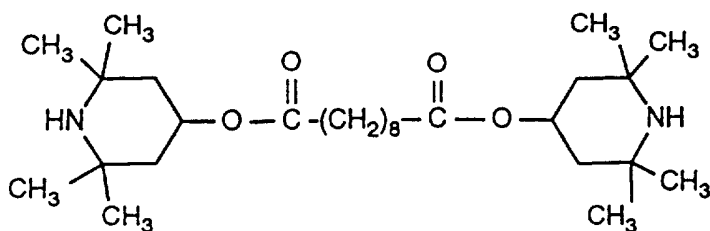
G¹², si n = 3, est un radical d'un acide tricarboxylique aromatique ayant 9 à 15 atomes de carbone,

G¹², si n = 4, est un radical d'un acide tétracarboxylique aliphatique ayant 8 à 12 atomes de carbone.

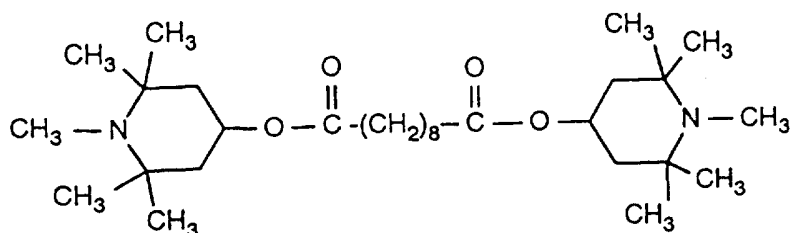
20 Des amines d'un intérêt industriel particulier appartenant à cette classe sont les composés des formules



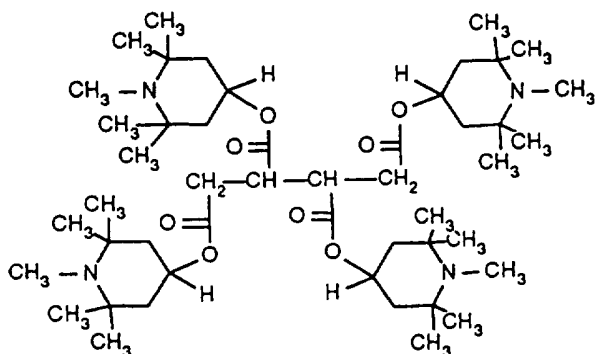
(amine B),



(amine C),



(amine D),



(amine E),

et les esters d'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique contenant 2 motifs 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-hydroxypipéridine et 2 motifs $C_{13}H_{27}-OH$ (amine F).

Des compositions intéressantes également sont celles qui comprennent comme composant (c)(ii) ou comme composant (c)(iii)(y) un composé choisi parmi :

- les composés de formule V' dans lesquels

n est 2,

G et G^1 sont chacun l'hydrogène,

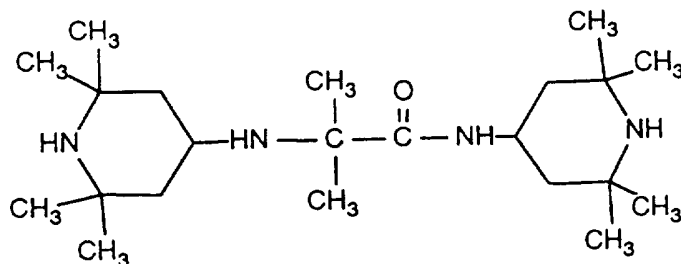
10 G^{11} est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

G^{13} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , et

G^{14} est un groupe alkylène en C_2-C_8 ou 1-oxo-alkylène en C_2-C_8 ;

une amine d'un intérêt industriel particulier appartenant à

15 cette classe est le composé de formule



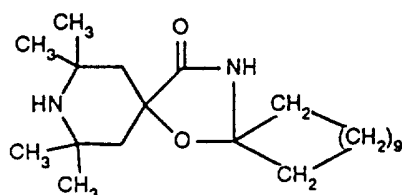
(amine G);

- les composés de formule VIIC dans lesquels

n est 1,

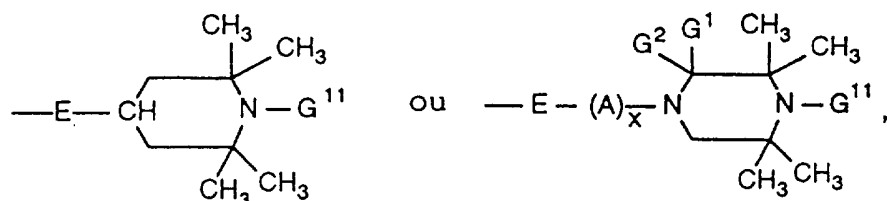
G, G^1 et G^{17} sont chacun l'hydrogène,

G^{11} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et
 T_1 et T_2 , avec l'atome de carbone auquel ils sont liés,
 forment un cycle de cycloalcane en C_5-C_{14} ;
 une amine d'un intérêt industriel particulier appartenant à
 5 cette classe est le composé de formule

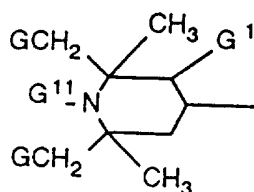


(amine H);

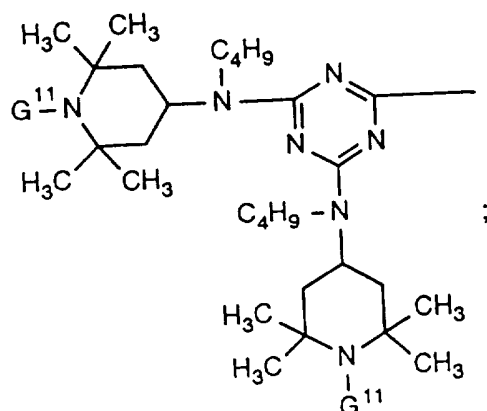
- les composés de formule VIII' dans lesquels
 n est 1 ou 2,
 G^{18} et G^{19} sont chacun un groupe de formule



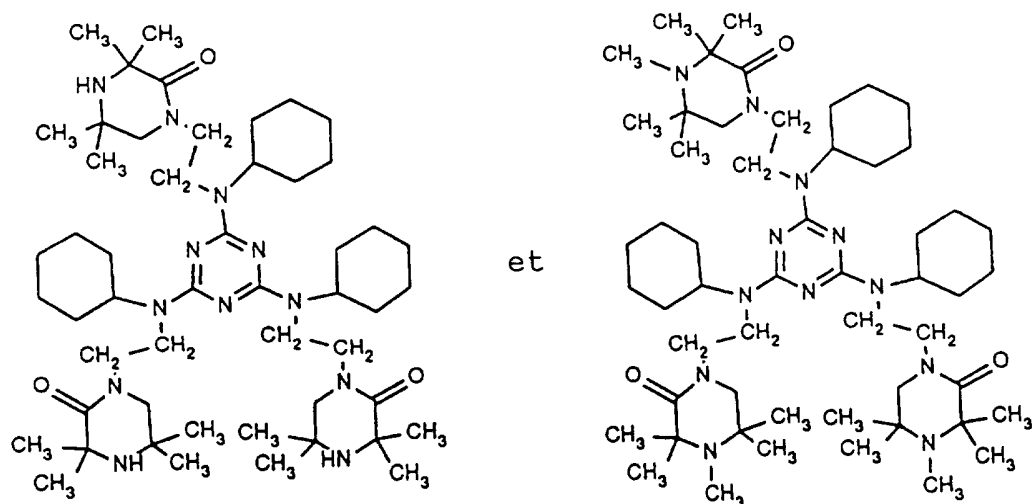
10 G^{11} est l'hydrogène ou un groupe méthyle,
 G^1 et G^2 sont chacun l'hydrogène ou forment ensemble un
 substituant =O,
 E est -O- ou $-NG^{13}-$,
 A est un groupe alkylène en C_2-C_6 et x est le nombre
 15 0 ou 1,
 G^{13} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou
 cyclohexyle,
 G^{20} , si $n = 1$, est identique à G^{18} et, si $n = 2$, est un
 groupe -E-B-E- où B est un groupe alkylène en C_2-C_8 ou
 20 un groupe alkylène en C_2-C_8 interrompu par 1 ou 2
 groupes $-N(G^{21})-$,
 G^{21} est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclohexyle, benzyle
 ou hydroxyalkyle en C_1-C_4 ou un groupe de formule



ou bien G^{21} est un groupe de formule



des amines à empêchement stérique d'un intérêt industriel particulier appartenant à cette classe sont le composé (76) décrit ci-dessus [= amine J] et les composés de 5 formules

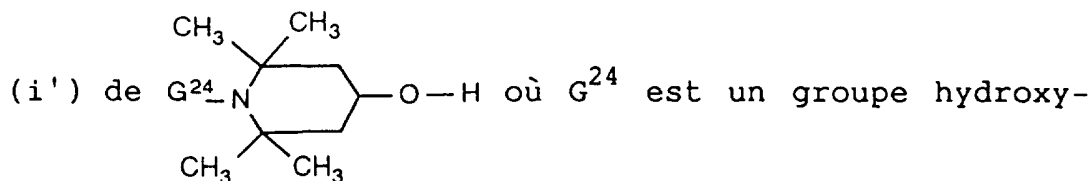


(amines K et L) ;

- les composés de formule X' dans lesquels n est 2, G^{11} est l'hydrogène ou un groupe méthyle et G^{14} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} ;

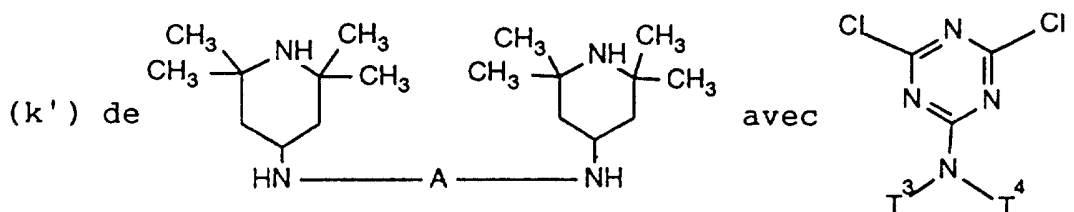
une amine d'un intérêt industriel particulier appartenant à cette classe est le composé (100) décrit ci-dessus [= amine M] ; et

- les composés oligomères contenant 2 à 10 motifs récurrents, pouvant être obtenus par réaction



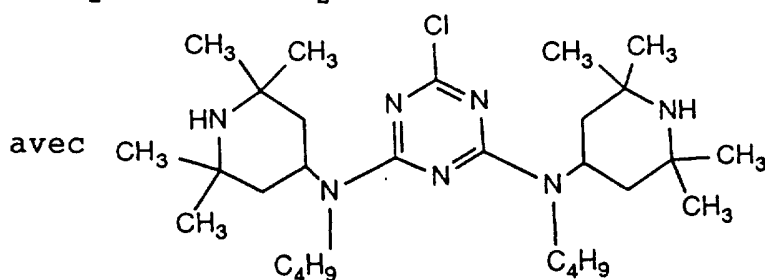
alkyle en C₂-C₅, avec un acide dicarboxylique aliphatique en C₂-C₁₂ ou un dérivé réactif approprié tel qu'un diester, le dichlorure ou l'anhydride ;

- 5 (j') d'un polyester oligomère linéaire préparé à partir d'un dialcool et d'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique, avec la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine ;



- 10 où A est un groupe alkylène en C₂-C₆, T³ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou cyclohexyle, T⁴ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₈, ou bien T³ et T⁴ forment ensemble un groupe alkylène en C₄-C₆ ou oxa-alkylène en C₃-C₅ ;

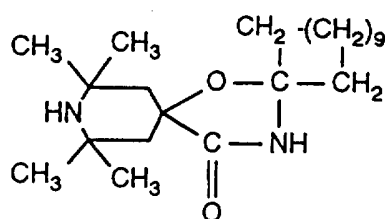
- 15 (l') de H₂N-A-NH-A-NH₂



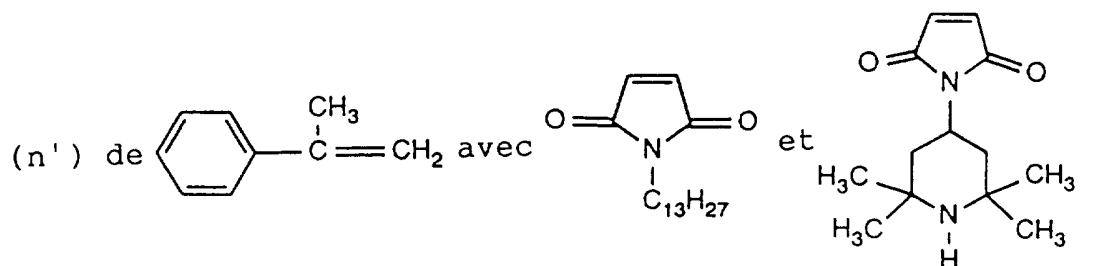
et Br-A-Br,

où A est un groupe alkylène en C₂-C₆ ;

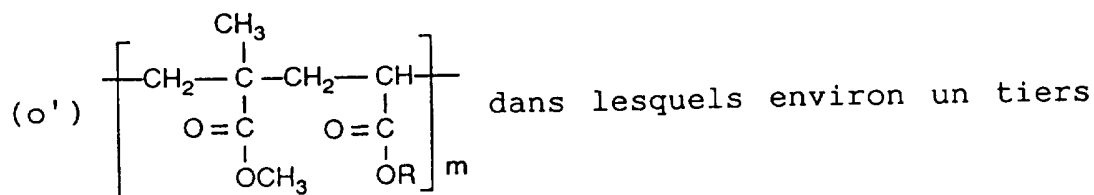
- (m') de composés de formule



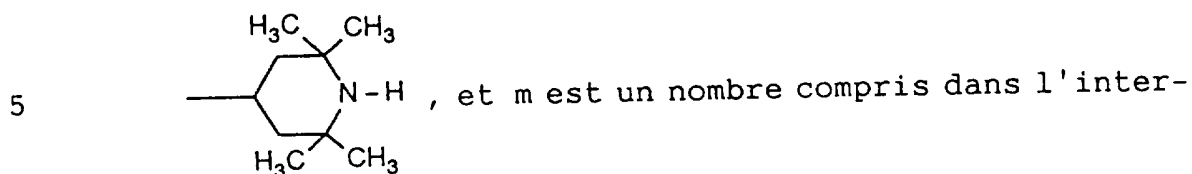
avec l'épichlorhydrine ;



et ceux de formule

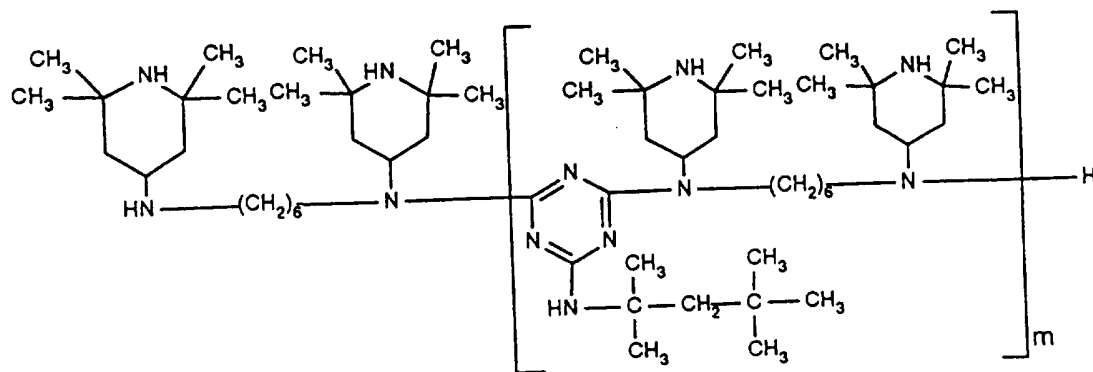
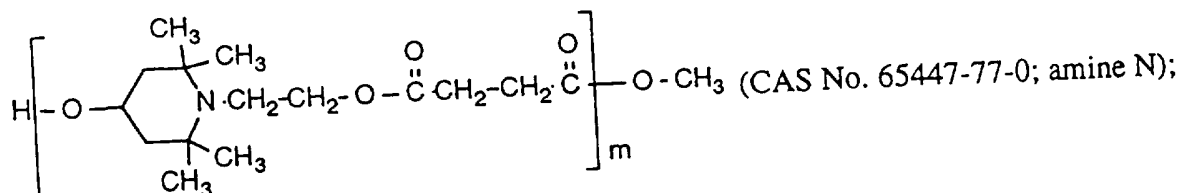


des radicaux R sont $-\text{C}_2\text{H}_5$ et les autres sont

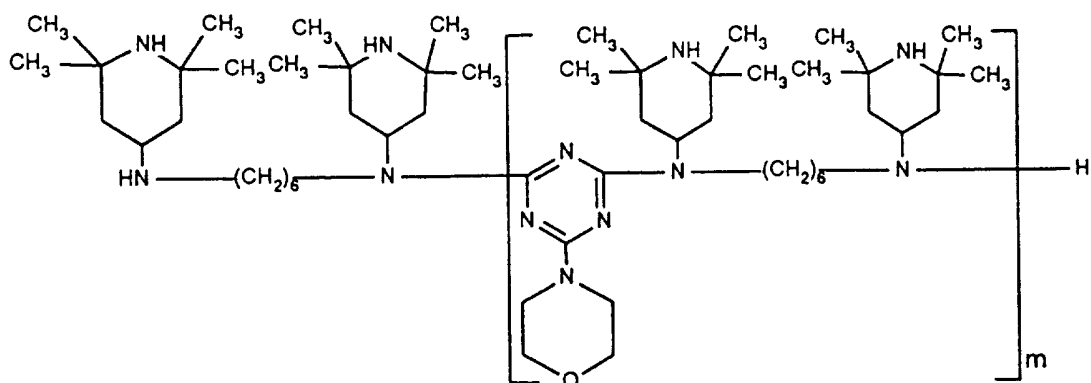


valle de 2 à 10 ;

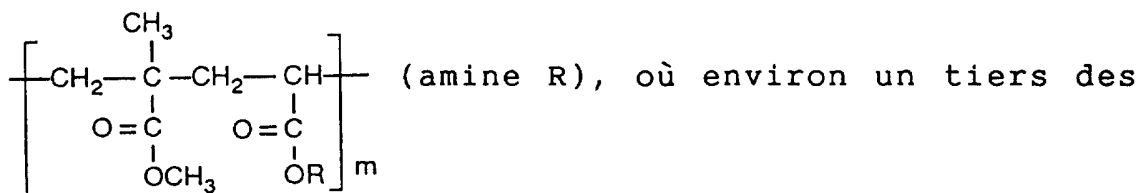
des amines oligomères d'un intérêt industriel particulier comprennent également celles de formules (m est ici encore un nombre compris dans l'intervalle de 2 à 10)



(CAS No. 70624-18-9; amine P);



(amine Q) ;



radicaux R sont $-C_2H_5$ et les autres sont

un polyester linéaire contenant 2 à 10 motifs récurrents
5 préparé à partir d'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique et

d'un dialcool de formule

dans lequel les groupes terminaux et les chaînes latérales
sont formés par estérification des groupes carboxyle libres
en utilisant la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine

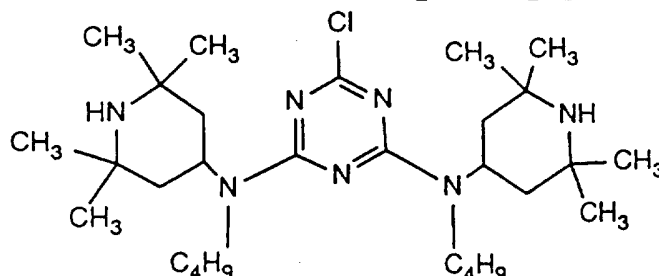
10 (amine S) ;

un copolymère dont le motif récurrent est formé à partir de

2 motifs et de 1 motif et

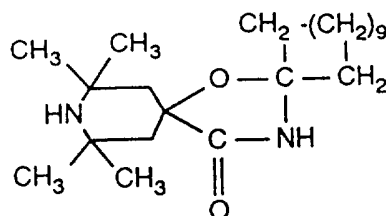
1 motif (amine T) ;

le produit de la réaction de $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ avec



et $\text{Br}-(\text{CH}_2)_2-\text{Br}$ (amine U) ;

et le produit de la réaction du composé de formule



avec l'épichlorhydrine (amine W).

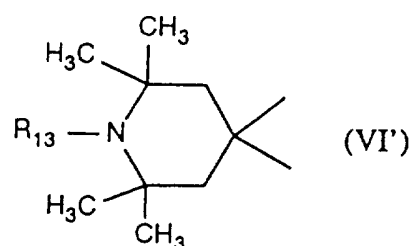
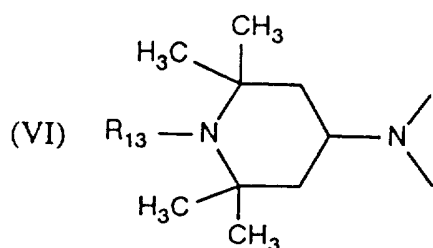
5 Les amines oligomères sont souvent des mélanges de composés différant entre eux par leur longueur de chaîne.

Une importance particulière est placée sur l'utilisation des amines A, B, C, D, E, F, g, H, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V et W spécifiées ci-dessus.

10 Pour les nouvelles compositions, on donne une préférence particulière à l'addition d'amines à empêchement stérique dont le poids moléculaire ou le poids moléculaire moyen \bar{M}_n se situe dans l'intervalle de 500 à 10 000, en particulier dans l'intervalle de 1000 à 10 000. Parmi
15 celles-ci, il faut encore retenir particulièrement les amines à empêchement stérique dont le poids moléculaire ou le poids moléculaire moyen \bar{M}_n se situe dans l'intervalle de 1500 à 10 000, par exemple dans l'intervalle de 2000 à 7500.

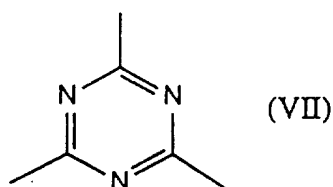
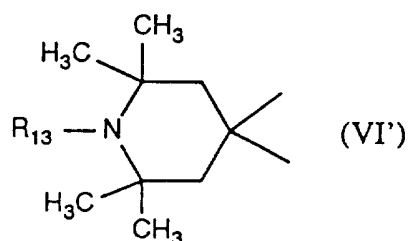
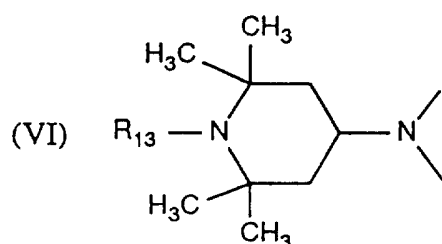
Il faut retenir particulièrement les nouvelles
20 compositions dans lesquelles le composant (c)(ii) ou le composant (c)(iii)(y) consiste en deux ou plusieurs composés du type amine à empêchement stérique.

On donne une préférence spéciale aux compositions qui comprennent comme composant (c)(ii) ou comme composant
25 (c)(iii)(y) un composé choisi parmi les amines à empêchement stérique dont le poids moléculaire est supérieur à 1000 et qui contient au moins un radical de formule VI ou VI'



où R^{13} est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

On donne une préférence très spéciale aux compositions qui comprennent comme composant (c)(ii) ou comme composant (c)(iii)(y) un composé choisi parmi les amines à 5 empêchement stérique dont le poids moléculaire est supérieur à 1000 et qui contient au moins un radical de formule VI ou VI' et un radical de formule VII

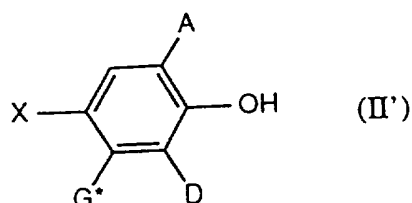


où R_{13} est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

Des compositions tout particulièrement intéressantes 10 sont celles qui comprennent comme composant (c)(ii) ou comme composant (c)(iii)(y) un produit de condensation linéaire ou cyclique préparé à partir de N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine [Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy), 15 amine P dans la description ci-dessus] ; ou un produit de condensation préparé à partir de 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et de 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane [Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy), composé N° 76].

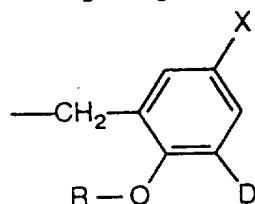
Les amines à empêchement stérique mentionnées sont des composés connus et beaucoup de ces composés sont disponibles dans le commerce.

Des compositions intéressantes sont celles qui
5 comprennent comme composant (c)(iii)(x) un antioxydant phénolique de formule II'

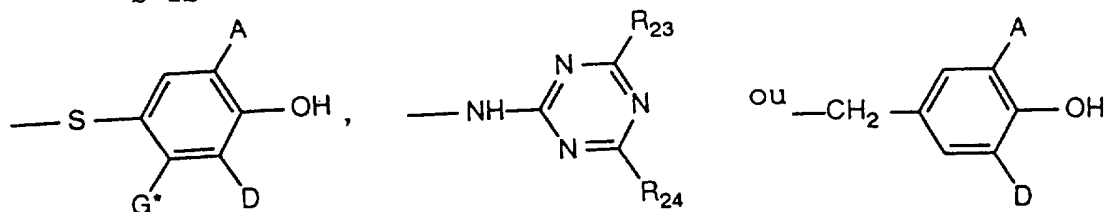


dans laquelle

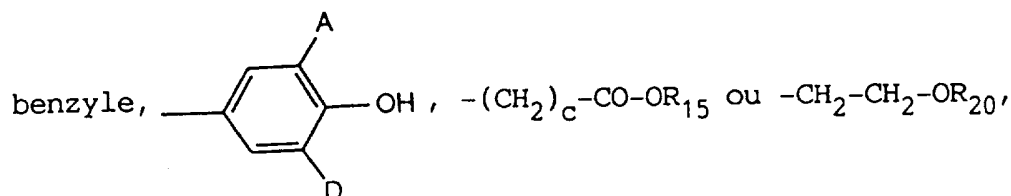
A est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₂₄, cyclo-
alkyle en C₅-C₁₂, phényl(alkyle en C₁-C₄), phényle,
10 -CH₂-S-R₁₂ ou un groupe



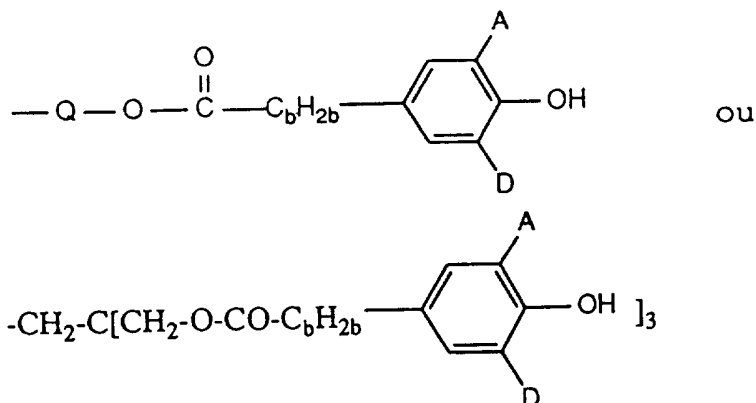
D est un groupe alkyle en C₁-C₂₄, cycloalkyle en C₅-C₁₂,
phényl(alkyle en C₁-C₄), phényle ou -CH₂-S-R₁₂,
X est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈ ou l'un
des groupes -C_aH_{2a}-S_q-R₁₃, -C_bH_{2b}-CO-OR₁₄,
15 -C_bH_{2b}-CO-N(R₁₆)(R₁₇), -CH₂N(R₂₁)(R₂₂),



R est l'hydrogène ou un groupe de formule -CO-CH=CH₂,
G* est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₂,
R₁₂ est un groupe alkyle en C₁-C₁₈, phényle,
20 -(CH₂)_c-CO-OR₁₅ ou -CH₂CH₂OR₂₀,
R₁₃ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈, phényle,



R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_{30} ou l'un des groupes
 $-CHR_{18}-CH_2-S-R_{19}$,

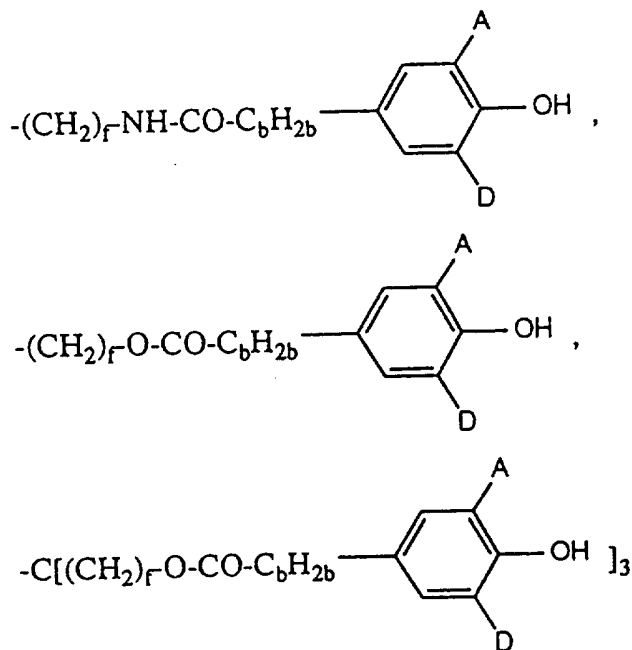


5 où Q est un groupe alkylène en C_2-C_8 , thia-alkylène en C_4-C_6 ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-$,

R_{15} est un groupe alkyle en C_1-C_{24} ,

R_{16} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou cyclohexyle,

10 R_{17} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cyclohexyle, phényle, phényle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_{18} , ou l'un des groupes

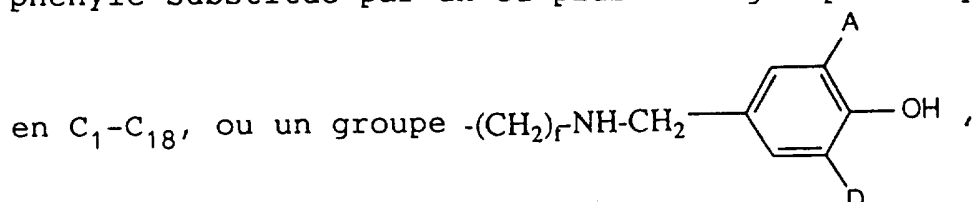


ou bien R_{16} et R_{17} forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_8 , qui peut être interrompu par $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$,
 R_{18} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou phényle,

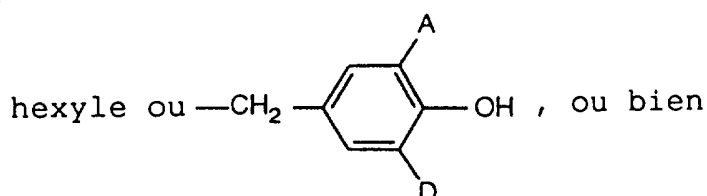
R_{19} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ,

R_{20} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{24} , phényle, alcanoyle en C_2-C_{18} ou benzoyle,

5 R_{21} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cyclohexyle, phényle, phényle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle



R_{22} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cyclo-



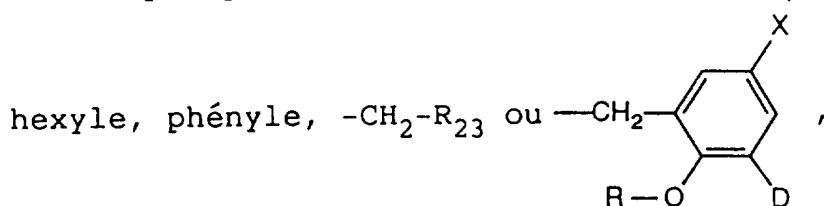
10 R_{21} et R_{22} forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_8 qui peut être interrompu par $-O-$ ou $-NH-$,

R_{23} et R_{24} sont chacun un groupe $-S-$ alkyle en C_1-C_{18} ,

a est 0, 1, 2 ou 3, b est 1, 2 ou 3, c est 1 ou 2, d est de 1 à 5, f est de 2 à 8 et q est 1, 2, 3 ou 4.

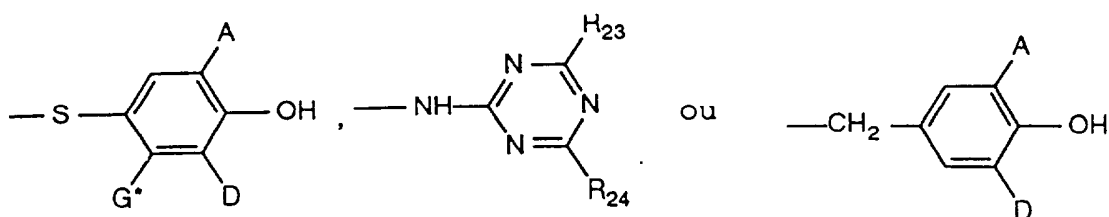
15 Le composant (c)(iii)(x) est, avec une préférence particulière, un composé de formule II' dans lequel

A est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 , cyclo-



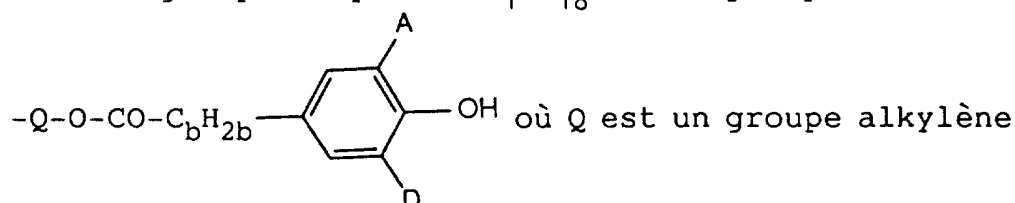
D est un groupe alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle, phényle ou $-CH_2-R_{24}$,

20 X est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 ou l'un des groupes $-C_aH_{2a}-S_q-R_{13}$, $-C_bH_{2b}-CO-OR_{14}$, $-CH_2N(R_{21})(R_{22})$,



R_{13} est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , phényle ou $-(CH_2)_c-CO-OR_{15}$,

R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ou un groupe



5 en C_2-C_8 , $-CH_2-CH_2-S-CH_2CH_2-$ ou $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_d-$,

R_{15} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} ,

R_{21} et R_{22} sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou bien

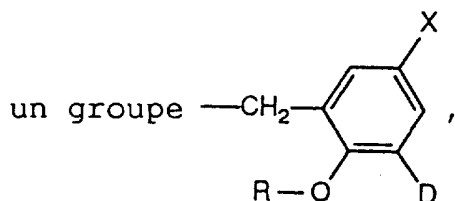
10 R_{21} et R_{22} forment ensemble un groupe alkylène en C_4-C_8 qui peut être interrompu par $-O-$ ou $-NH-$,

a est 1 ou 2, b est 1 ou 2, c est 1 ou 2 et d est 1, 2 ou 3, et

R_{23} et R_{24} sont chacun un groupe $-S$ -alkyle en C_1-C_{18} .

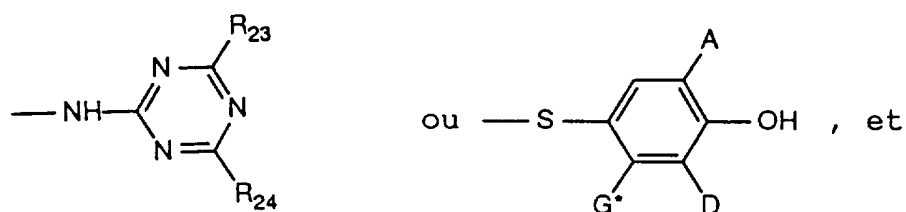
15 Le composant (c)(iii)(x) est tout particulièrement un composé de formule II' dans lequel

A est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 , $-CH_2-R_{23}$ ou



D est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} ,

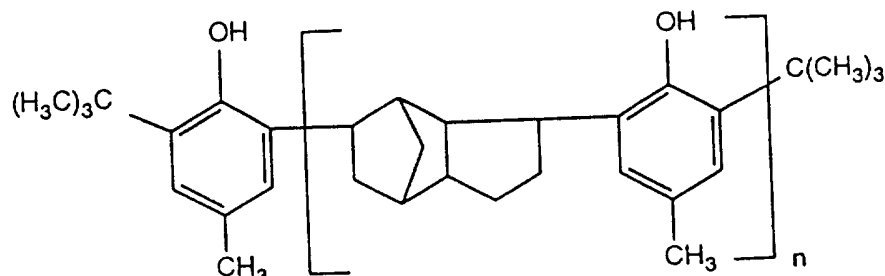
20 X est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , $-CH_2-R_{23}$ ou un groupe de formule



R_{23} et R_{24} sont chacun un groupe $-S$ -alkyle en C_1-C_{18} .

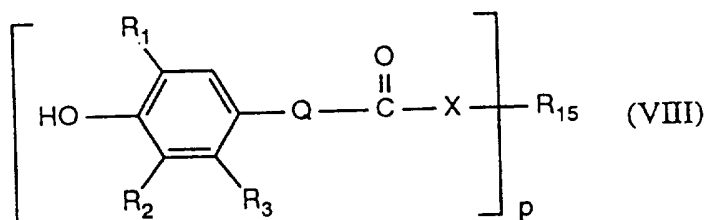
25 Le composant (c)(iii)(x) peut également être un tocophérol ou dérivé de vitamine E, par exemple le α -tocophérol, le β -tocophérol, le γ -tocophérol, le δ -tocophérol ou un mélange d'entre eux. On donne la préférence à la vitamine E elle-même (α -tocophérol).

Le composant (c)(iii)(x) peut également être un antioxydant phénolique oligomère du type suivant :



dont le poids moléculaire moyen est de 600 à 700.

On donne une préférence particulière aux nouvelles compositions qui comprennent comme composant (c)(iii)(x) un composé de formule VIII



dans laquelle

- R_1 est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou phénylalkyle en C_7-C_9 ,
- R_2 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou phénylalkyle en C_7-C_9 ,
- R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle,
- Q est C_mH_{2m} ou $-CH_2-\underset{\substack{| \\ R_{14}}}{CH}-$,
- R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_8 ,
- X est l'oxygène ou $-NH-$,
- m est le nombre 0, 1, 2 ou 3,
- p est le nombre 1, 2 ou 4, et si p est 1,
- R_{15} est un groupe alkyle en C_8-C_{20} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} , et si p est 2 et X est l'oxygène,
- R_{15} est un groupe alkylène en C_2-C_8 ou un groupe alkylène en C_4-C_8 qui est interrompu par l'oxygène ou le soufre ; et si p est 2 et X est $-NH-$,

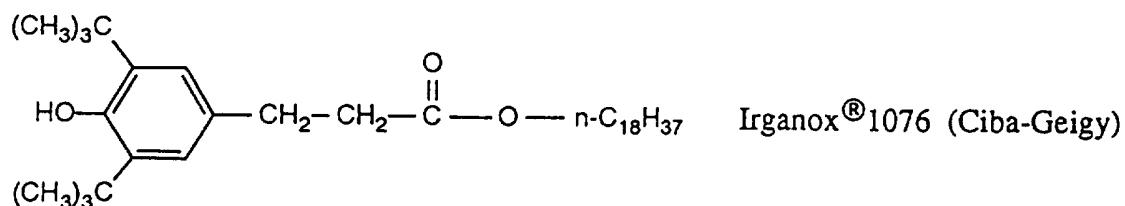
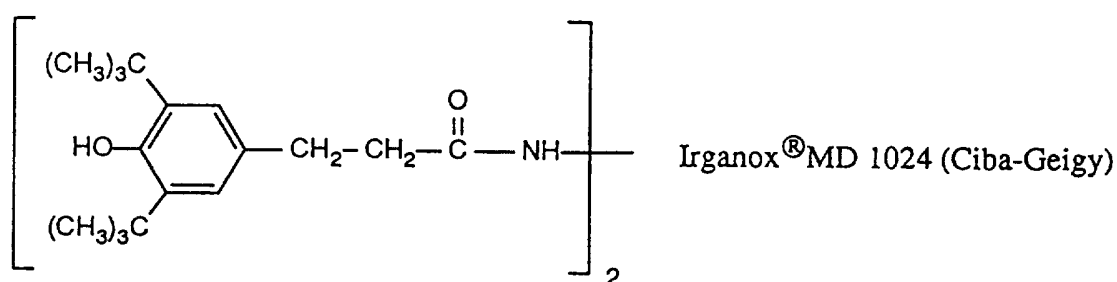
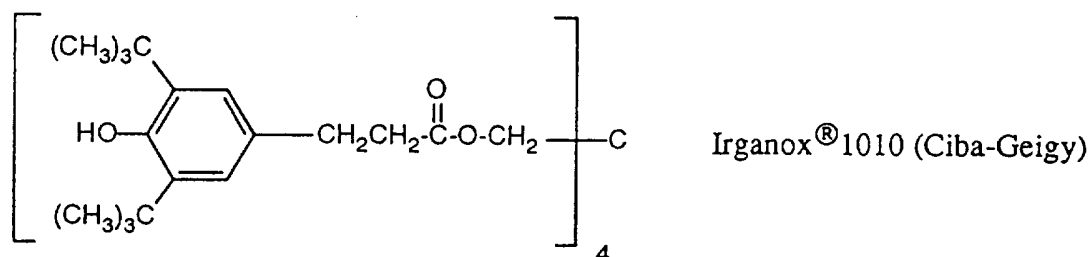
R_{15} est une liaison directe, un groupe alkylène en C_2-C_8 ou un groupe alkylène en C_4-C_8 qui est interrompu par l'oxygène ou le soufre ; et
si p est 4,

- 5 R_{15} est un groupe alcanetétrayle en C_4-C_{10} .

Des composés préférés de formule I ou II comme composant (c)(iii)(x) dans les nouvelles compositions sont les mêmes que pour le composant (c)(i).

- 10 On donne une préférence spéciale aux compositions qui comprennent comme composant (c)(iii)(x) un composé de formule I, II ou VIII dans lequel chacun de R_1 et R_2 est un groupe *tert*-butyle et m est 2.

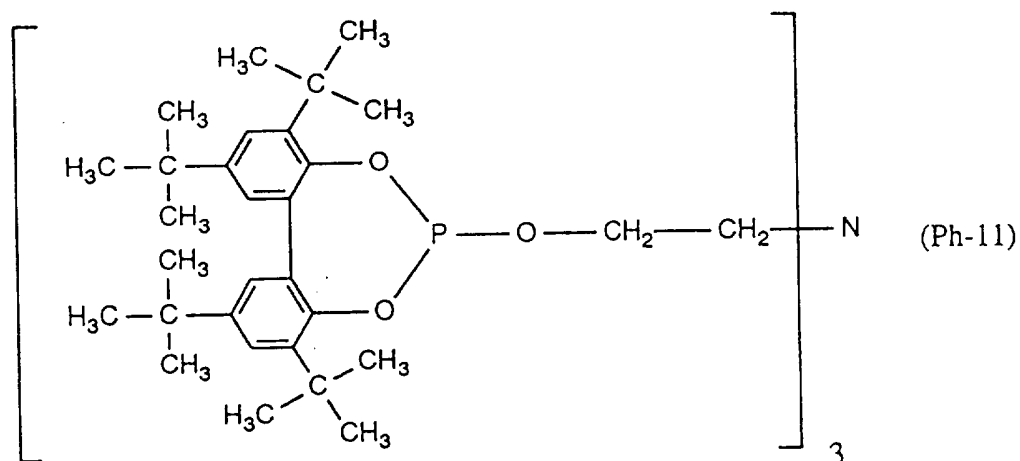
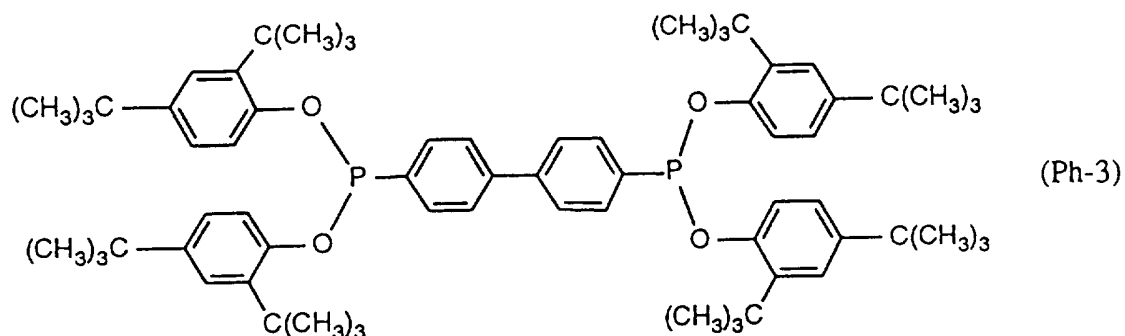
- Des compositions tout particulièrement intéressantes sont celles qui comprennent comme composant (c)(iii)(x)
15 Irganox®1010 (Ciba-Geigy), Irganox®MD 1024 (Ciba-Geigy) et Irganox®1076 (Ciba-Geigy).



On donne en outre une préférence aux compositions qui comprennent, comme composant (c), un composant (i) ou un composant (iii).

Des compositions tout particulièrement intéressantes sont celles qui comprennent, comme composant (b), le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), le phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthyle) et d'éthyle ou un composé

5 de formule Ph-3 ou Ph-11

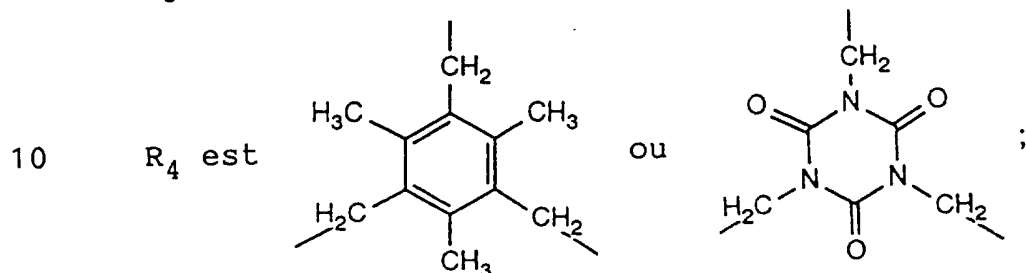


comme composant (c)(i), un composé de formule I dans lequel

n est 3,

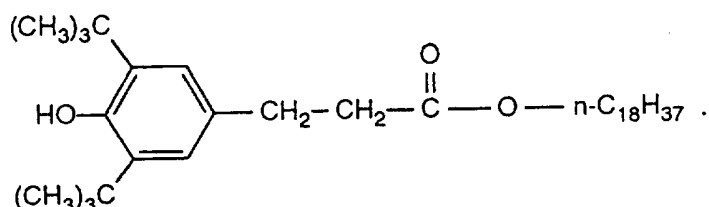
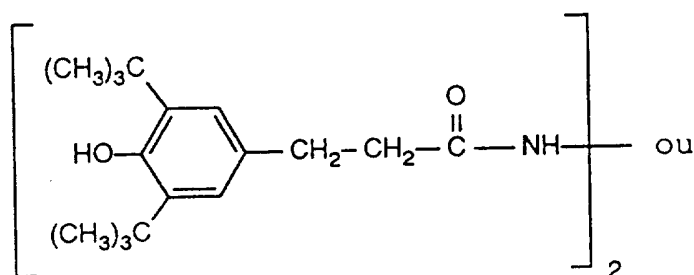
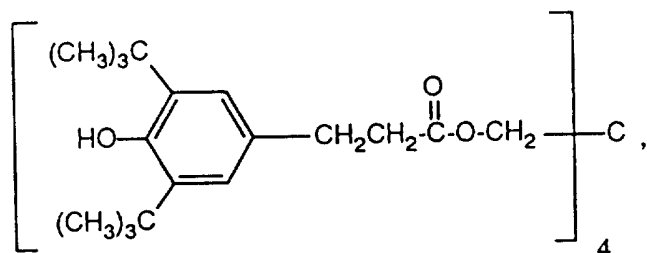
R_1 et R_2 sont chacun un groupe *tert*-butyle,

R_3 est l'hydrogène, et



comme composants (c)(ii) et (c)(iii)(y), des produits de condensation linéaires ou cycliques préparés à partir de N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-

diamine et de 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine ;
 ou un produit de condensation préparé à partir de 2-chloro-
 4,6-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-
 triazine et de 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane ; et
 5 comme composant (c)(iii)(x),



Les composants (b) et (c) conviennent pour stabiliser des polyoléfines qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive.

Des exemples de polyoléfines sont les suivants :

- 10 1. Polymères de monooléfines et dioléfines, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le polybut-1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfines telles que le cyclopentène ou le norbornène ; ainsi que
- 15 le polyéthylène (qui peut facultativement être réticulé), par exemple le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène haute densité de poids moléculaire élevé (PEHD-PME), le polyéthylène haute densité de poids moléculaire

ultra-élevé (PEHD-PMUE), le polyéthylène moyenne densité (PEMD), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polyéthylène très basse densité et le polyéthylène ultra-basse densité.

5 Les polyoléfines, c'est-à-dire les polymères de monooléfines tels que mentionnés à titre d'exemple dans le paragraphe précédent, en particulier le polyéthylène et le polypropylène, peuvent être préparées par divers procédés, et notamment par les techniques suivantes :

- 10 a) au moyen de radicaux libres (habituellement sous haute pression et haute température),
- b) au moyen d'un catalyseur, auquel cas le catalyseur contient habituellement un ou plusieurs métaux des Groupes IVb, Vb, VIb ou VIII. Ces
- 15 métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, tels que des oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryle qui peuvent être coordonnés par des liaisons π ou σ .
- 20 Ces complexes métalliques peuvent être sous la forme libre ou être fixés à des supports, par exemple à une forme activée de chlorure de magnésium, chlorure de titane-III, oxyde d'aluminium ou oxyde de silicium. Ces catalyseurs
- 25 peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être actifs comme tels dans la polymérisation ou bien d'autres activateurs peuvent être utilisés, par exemple des alkylmétaux, des
- 30 hydrures métalliques, des halogénures d'alkylmétaux, des oxydes d'alkylmétaux ou des alkylmétaloxanes, dans lesquels les métaux sont des éléments des Groupes Ia, IIa et/ou IIIa. Les activateurs peuvent avoir été modifiés, par
- 35 exemple avec des groupes supplémentaires ester, éther, amine ou éther silylique. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés

Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta),
TNZ (Du Pont), métallocènes ou catalyseurs
monosites (SSC).

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

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

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

Des polyoléfines préférées sont le polyéthylène,
le polypropylène et leurs copolymères avec des monooléfines
et dioléfines.

Il faut mentionner en particulier l'action du mélange de stabilisants comprenant un composant (b) et un composant (c) contre la dégradation des polyoléfines par l'oxydation et la chaleur, qui apparaît notamment pendant
5 la mise en oeuvre des matières thermoplastiques. Les polyoléfines stabilisées de cette manière se distinguent en outre par une excellente résistance chimique aux milieux à action extractive avec lesquels elles sont en contact permanent.

Le composant (b) est de préférence ajouté à la
10 polyoléfine à stabiliser en une quantité de 0,02 à 0,6 %, en particulier de 0,05 à 0,2 %, et le composant (c) est ajouté de préférence en une quantité de 0,02 à 1,0 %, en particulier 0,05 à 0,3 %, par rapport au poids de la polyoléfine à stabiliser.

Si le composant (c) est un mélange de composants (c)(iii), le composant (c)(iii)(x) est de préférence ajouté à la polyoléfine à stabiliser en une quantité de 0,02 à 0,5 %, en particulier de 0,05 à 0,2 %, et le composant (c)(iii)(y) est de préférence ajouté en une quantité de
20 0,02 à 1,0 %, en particulier de 0,05 à 0,3 %, par rapport au poids de la polyoléfine à stabiliser.

En plus des composants (b) et (c), les nouvelles compositions peuvent contenir d'autres co-stabilisants (additifs), par exemple ceux qui suivent :

25 1. Antioxydants

1.1. Monophénols alkylés, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, 2-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-
30 4-méthylphénol, 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, nonylphénols linéaires ou ramifiés à chaînes latérales, par exemple 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-
35 1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)-phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et leurs mélanges.

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

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

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

- 1.5. Thioéthers de diphényle hydroxylés, par exemple :
15 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis(4-octylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis(3,6-di-*sec*-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

- 20 1.6. Alkylidène-bisphénols, par exemple : 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthyl-
25 phénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-
30 bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-
35 4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptobutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthyl-

phényl)dicyclopentadiène, téréphtalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthylphényle], 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propane, 2,2-bis-
 5 (5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-*n*-dodécylmercapto-butane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

1.7. Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple : 3,5,3',5'-tétra-*tert*-butyl-4,4'-dihydroxy(oxyde de dibenzyle),
 10 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylthioglycolate d'octadécyle, 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylthioglycolate de tridécyle, tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, dithiotéréphtalate de bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), sulfure de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), 3,5-di-
 15 *tert*-butyl-4-hydroxybenzylthioglycolate d'isooctyle.

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

1.9. Composés hydroxybenzylés aromatiques, par exemple : 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène, 1,4-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-
 25 2,3,5,6-tétraméthylbenzène, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.

1.10. Composés triaziniques, par exemple : 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-isocyanurate de tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), 1,3,5-isocyanurate de tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényléthyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-
 35

4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-isocyanurate de tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).

1.11. Benzylphosphonates, par exemple : 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, 5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, sel de calcium du 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de monoéthyle.

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

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

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

1.15. Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol,

le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle),
 5 le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octane.

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

1.17. Amides de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-
 20 phényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triméthylènediamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-
 25 4-hydroxyphényl]propionyloxy)éthyl]oxamide.

1.18. Acide ascorbique (vitamine C).

1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-di-sec-butyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis-
 30 (1-éthyl-3-méthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1-méthylheptyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-dicyclohexyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-diphényl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(2-naphtyl)-*p*-phénylènediamine, N-isopropyl-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1,3-diméthylbutyl)-
 35 N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, 4-(*p*-toluène-sulfonamido)diphénylamine, N,N'-diméthyl-N,N'-di-sec-butyl-*p*-phénylènediamine, diphénylamine,

N-allyldiphénylamine, 4-isopropoxydiphénylamine, N-phényl-1-naphtylamine, N-(4-*tert*-octylphényl)-1-naphtylamine, N-phényl-2-naphtylamine, diphénylamine octylée, par exemple la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol, 4-butylaminophénol, 4-nonanoylaminophénol, 4-dodécanoylaminophénol, 4-octadécanoylaminophénol, di(4-méthoxyphényl)-amine, 2,6-di-*tert*-butyl-4-diméthylaminométhylphénol, 2,4'-diaminodiphénylméthane, 4,4'-diaminodiphénylméthane, N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 1,2-bis-
 10 [(2-méthylphényl)amino]éthane, 1,2-di(phénylamino)propane, (o-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-diméthylbutyl)phényl]amine, N-phényl-1-naphtylamine *tert*-octylée, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyl-
 15 diphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/isohexyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-butyldiphénylamines mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-4H-1,4-benzothiazine, phénothiazine, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées,
 20 mélange de *tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-diaminobut-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one,
 25 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.

2. Absorbants de lumière UV et stabilisants à la lumière

2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :
 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*sec*-butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,
 30 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, mélange
 35

de 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)-
phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-
éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-
benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxy-
5 carbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-
butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzo-
triazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-
éthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthyl-
hexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,
10 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et
2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)-
phényl)benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétra-
méthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-
estérification du 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyl-
15 éthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le poly-
éthylène-glycol 300 ; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_{\frac{1}{2}}$ où R = 3'-*tert*-
butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle.

2.2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant
des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octoxy, 4-décyloxy,
20 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-
4,4'-diméthoxy.

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

30 2.4. Acrylates, par exemple : α -cyano- β,β -diphénylacrylates
d'éthyle et d'isooctyle, α -carbométhoxycinnamate de méthyle,
 α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamates de méthyle et de
butyle, α -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et
N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

35 2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel
avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol]
tels que les complexes à 1:1 et 1:2, avec éventuellement

des ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques, par exemple de l'ester méthylique ou éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes du nickel avec des cétoximes, telles que la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime et complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, facultativement avec des ligands supplémentaires.

- 10 2.6. Amines à empêchement stérique, par exemple : sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yle), sébacate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridine-4-yle), sébacate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yle), *n*-butyl-
15 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine
20 et de la 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-*s*-triazine, nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthyl-
25 pipéridine, 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 2-*n*-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), 3-*n*-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate
30 de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), 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, 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, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-bis(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du

1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-pyrrolidine-2,5-dione, mélange de 4-hexadécyloxy- et 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridines, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, produit de condensation du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane et de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine et aussi de la 4-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (CAS Reg. N° [136504-96-6]), N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-n-dodécylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-n-dodécylsuccinimide, 2-undécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane, et produit réactionnel du 7,7,9,9-tétraméthyl-2-cycloundécyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane et de l'épi-chlorhydrine.

2.7. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthoxanilide et ses mélanges avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilide et mélanges de o- et p-méthoxy-oxanilides et de o- et p-éthoxy-oxanilides disubstitués.

2.8. 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple : 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propoxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butoxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-

1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-
 5 hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-
 10 triazine, 2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-1,3,5-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényloxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole,
 15 bis(benzylidène)oxalodihydrazide, oxanilide, isophtalodihydrazide, bisphénylsébacohydrazide, N,N'-diacétyladipodihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalodihydrazide et N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionodihydrazide.

20 4. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyle, phosphites de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, phosphite de
 25 tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-
 30 *tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, triphosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-diphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenzo[d,g]-
 35 1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyldibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et de méthyle,

phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle.

5. Hydroxylamines, par exemple : N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditétradécylhydroxylamine, N,N-dihexadécylhydroxylamine, N,N-dioctadécylhydroxylamine, N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamines préparées à partir d'amines grasses de suif hydrogéné.
- 10 6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitron, N-éthyl-alpha-méthylnitron, N-octyl-alpha-heptylnitron, N-lauryl-alpha-undécylnitron, N-tétradécyl-alpha-tridécylnitron, N-hexadécyl-alpha-pentadécylnitron, N-octadécyl-alpha-heptadécylnitron, N-hexadécyl-alpha-heptadécylnitron, N-octadécyl-alpha-pentadécylnitron, N-heptadécyl-alpha-heptadécylnitron, N-octadécyl-alpha-hexadécylnitron, nitrones dérivées de N,N-dialkylhydroxylamines préparées à partir d'amines grasses de suif hydrogéné.
- 15 7. Agents de synergie sulfurés, par exemple : thiodipropionate de dilauryle et thiodipropionate de distéaryle.
- 20 8. Composés éliminant les peroxydes, par exemple : esters d'acide β -thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle et tridécyle, mercaptobenzimidazole, sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle et tétrakis(β -dodécylmercapto)propionate de pentaérythritol.
- 25 9. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.
- 30 10. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, cyanurate de triallyle, dérivés d'urée, dérivés d'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthanes, sels de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le béhénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatécholates d'antimoine et pyrocatécholates d'étain.
- 35

11. Agents de nucléation, par exemple : substances minérales telles que le talc, des oxydes métalliques tels que le bioxyde de titane ou l'oxyde de magnésium, des phosphates, carbonates ou sulfates, de préférence de métaux alcalino-
5 terreux ; composés organiques tels que des acides mono- ou polycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide 4-*tert*-butylbenzoïque, l'acide adipique et l'acide diphénylacétique, le succinate de sodium ou le benzoate de sodium ; composés polymères tels que des copolymères ioniques
10 ("ionomères").

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

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

14. Benzofurannones et indolinones telles que décrites, par exemple, dans les documents US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 et EP-A-
25 0 591 102, ou 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 5,7-di-*tert*-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)phényl]benzofuranne-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)benzofuranne-2-one], 5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-éthoxyphényl)benzofuranne-2-one,
30 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one et 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one.

A l'exception des charges et agents de renforcement (section 12 de la liste), les co-stabilisants sont ajoutés
35 à la polyoléfine en des concentrations, par exemple, de 0,01 à 10 %, par rapport au poids total de la polyoléfine à stabiliser.

Les charges et agents de renforcement (section 12 de la liste) tels que le talc, le carbonate de calcium, le mica ou le kaolin, sont ajoutés à la polyoléfine en des concentrations, par exemple, de 0,01 à 40 %, par rapport au poids total de la polyoléfine à stabiliser.

Les charges et agents de renforcement (section 12 de la liste) tels que les hydroxydes métalliques, en particulier l'hydroxyde d'aluminium ou l'hydroxyde de magnésium, sont ajoutés à la polyoléfine en des concentrations, par exemple, de 0,01 à 60 %, par rapport au poids total de la polyoléfine à stabiliser.

Le noir de carbone est convenablement ajouté comme charge à la polyoléfine en des concentrations de 0,01 à 5 %, par rapport au poids total de la polyoléfine à stabiliser.

Les fibres de verre utilisées comme agents de renforcement sont convenablement ajoutées à la polyoléfine en des concentrations de 0,01 à 20 %, par rapport au poids total de la polyoléfine à stabiliser.

En plus des composants (a), (b) et (c), des compositions encore préférées comprennent également d'autres additifs, en particulier des absorbants d'UV et stabilisants à la lumière (section 2 de la liste) ; des amides tels que l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique (désactivateurs de métaux, section 1.17 de la liste) ; des agents de nucléation (section 11 de la liste) et/ou des charges et agents de renforcement (section 12 de la liste).

Des additifs supplémentaires particulièrement intéressants sont les désactivateurs de métaux, par exemple la N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hydrazine [Irganox[®]MD1024 (Ciba-Geigy)] ou le N,N'-bis-[2-(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl]propionyloxy)-éthyl]oxamide [Naugard[®]XL-1 (Uniroyal)].

Les composants (b) et (c) et tous les autres additifs éventuellement utilisés sont incorporés à la polyoléfine par des procédés connus, par exemple avant ou pendant la mise en forme ou, comme autre possibilité, en appliquant le mélange de stabilisants dissous ou dispersé

à la polyoléfine, si nécessaire avec évaporation subséquente du solvant. Le mélange de stabilisants constitué des composants (b) et (c) peut également être ajouté aux polyoléfines à stabiliser sous la forme d'un mélange-maître
5 dans lequel ces composants sont présents à une concentration de 2,5 à 25 % en poids.

Les mélanges de stabilisants comprenant les composants (b) et (c) peuvent également être ajoutés avant ou pendant la polymérisation ou avant la réticulation.

10 Les mélanges de stabilisants comprenant les composants (b) et (c) peuvent être incorporés dans la polyoléfine à stabiliser sous forme pure ou sous forme encapsulée dans des cires, huiles ou polymères.

Les composants (b) et (c), ou leurs mélanges,
15 peuvent également être pulvérisés sur la polyoléfine à stabiliser. Ils sont capables de diluer d'autres additifs (par exemple les additifs classiques susmentionnés) ou leurs masses fondues, ce qui permet de les pulvériser conjointement à ces additifs sur la polyoléfine à stabiliser. Une
20 méthode particulièrement avantageuse est l'addition avant pulvérisation, pendant la désactivation des catalyseurs de polymérisation, auquel cas la vapeur d'eau de désactivation, par exemple, peut être utilisée pour la pulvérisation.

Dans le cas de polyoléfines polymérisées sous forme
25 sphérique, il peut être avantageux, par exemple, d'appliquer les composants (b) et (c) par pulvérisation, facultativement avec d'autres additifs.

Les polyoléfines stabilisées de cette manière peuvent être utilisées sous une grande diversité de formes,
30 en particulier sous forme d'articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse, qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive, par exemple des canalisations pour liquides ou gaz, des feuilles, des géomembranes, des rubans, des profilés ou des réservoirs.

35 La présente invention concerne également un procédé pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse qui sont en contact permanent avec des milieux

à action extractive, qui consiste à incorporer ou appliquer à ces articles moulés un mélange comprenant un composant (b) et un composant (c).

On donne la préférence à un procédé pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive, dans lequel les articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse ont une épaisseur de paroi de 1 à 50 mm, en particulier de 1 à 30 mm, par exemple de 2 à 10 mm.

Un procédé particulièrement intéressant également est un procédé pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive, dans lequel les articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse sont des canalisations ou des géomembranes.

Le terme "géomembrane" désigne une feuille qui est utilisée, par exemple, dans des sites d'enfouissement et qui doit avoir, par exemple, une vie allant jusqu'à 300 ans.

Des milieux à action extractive sont, par exemple, des matières organiques ou minérales, liquides ou gazeuses.

Des exemples de matières minérales gazeuses sont l'oxygène ; l'azote ; des oxydes d'azote tels que NO, l'oxyde azoteux ou NO₂ ; des oxydes de soufre tels que l'anhydride sulfureux ; des halogènes tels que le fluor ou le chlore ; des acides de Brönsted tels que l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique ou l'acide cyanhydrique ; et des bases de Brönsted telles que l'ammoniac.

Des exemples de matières organiques gazeuses sont les alcanes en C₁-C₄ tels que le méthane, l'éthane, le propane ou le butane ; l'oxyde de carbone ; l'anhydride carbonique ; et le phosgène.

Des exemples de matières minérales liquides sont l'eau, l'eau de boisson chlorée et des solutions salines aqueuses telles qu'une solution de chlorure de sodium (saumure) ou une solution de sulfate de sodium ; le brome ; des halogénures d'acide tels que le tétrachlorure de titane,

le chlorure de thionyle, le chlorure de nitrosyle ou le chlorure de triméthylsilyle ; des lessives caustiques telles qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH), une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH),
5 une solution aqueuse d'ammoniac, une solution aqueuse de bicarbonate de sodium ou une solution aqueuse de soude.

Des exemples de matières organiques liquides sont des solvants organiques et des réactifs organiques liquides.

Des exemples de solvants organiques sont des
10 hydrocarbures aliphatiques tels que le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, l'essence, le nonane ou le décane ; des alcools tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, le pentanol, l'alcool amylique, le cyclohexanol, le pentaérythritol, l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol,
15 le méthylcellosolve, le polyéthylène-glycol ou le glycérol ; des cétones telles que l'acétone, la diéthylcétone, la méthyléthylcétone, la diphénylcétone ou la cyclohexanone ; des éthers tels que l'éther de diéthyle, l'éther de dibutyle, le tétrahydrofuranne ou le dioxanne ; des hydrocarbures
20 aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène ; des solvants hétérocycliques tels que le furanne, la pyridine, la 2,6-lutidine ou le thiophène ; des solvants aprotiques dipolaires tels que le diméthylformamide, le diéthylacétamide ou l'acétonitrile ; ou des agents
25 tensio-actifs.

D'autres milieux à action extractive au sens de la présente invention sont des mélanges et des solutions, en particulier des mélanges, émulsions ou solutions aqueuses des matières organiques ou minérales liquides ou gazeuses
30 énumérées ci-dessus.

Des milieux à action extractive à considérer en particulier sont ceux qui ont de l'importance dans l'industrie chimique ou dans des sites d'enfouissement.

Une forme de réalisation préférée de la présente
35 invention réside donc dans l'utilisation d'un mélange comprenant un composant (b) et un composant (c) pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention plus en détail. Les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

Exemple 1 : Stabilité de polyéthylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(i).

Le polyéthylène moyenne densité (PEMD) non stabilisé utilisé a les propriétés de matière résumées au Tableau 1.

TABLEAU 1

Propriétés de matière du polyéthylène à 23°C

Propriété	Valeur	Unité	Méthode d'essai
Masse volumique	0,934	g/cm ³	ISO 1872
I.F. 190°C/2,16 kg I.F. 190°C/5,00 kg	0,15 0,55	g/10 min g/10 min	ISO 1133
Contrainte à la limite élastique σ_s	18	N/mm ²	ISO 6259
Allongement ϵ_s	9	%	ISO 6259
Allongement à la rupture ϵ_r	>600	%	ISO 6259
Module tangentiel	550	N/mm ²	ISO 6259
Dureté	58	Shore D	ISO 868
Point de ramollissement Vicat	118	°C	ISO 306 A-50
Point de fusion cristalline	123-127	°C	Calorimétrie différentielle à balayage

Du stéarate de calcium en un taux de 0,1 % en poids et les stabilisants énumérés au Tableau 2 sont ajoutés sous forme sèche au polyéthylène retiré directement du réacteur et sont incorporés pendant 2 minutes dans un mélangeur Pappenmaier (type 20) (Exemples 1a, 1b et 1c).

TABLEAU 2

Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 1a	Irgafos 168 ^{a)}	0,1	647	180-185
	Irganox 1010 ^{b)}	0,1	1178	110-125
Exemple 1b	Irgafos 168 ^{a)}	0,1	647	180-185
	Irganox 1330 ^{c)}	0,1	775	241-245
5 Exemple 1c	Irgafos 168 ^{a)}	0,1	647	180-185
	Irganox 3114 ^{d)}	0,1	784	218-223

a) Irgafos®168 (Ciba-Geigy) est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle) (formule Ph-2).

b) Irganox®1010 (Ciba-Geigy) est l'ester de pentaérythritol de l'acide 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique.

c) Irganox®1330 (Ciba-Geigy) est le 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène.

d) Irganox®3114 (Ciba-Geigy) est l'isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle).

15 Dans une extrudeuse de Dolci, Milan [géométrie de vis (L/D) = 35, vitesse de vis = 55 tours/minute, température maximale de la filière = 190°C, refroidissement de la zone d'alimentation], la polyoléfine stabilisée est homogénéisée et convertie en environ 60 kg de granulés par lot

20 de formulation. Pour les expériences d'extraction dans l'eau, des feuilles d'essai mesurant 200 mm × 150 mm × 2 mm sont formées par pressage des granulés des formulations individuelles (Exemples 1a, 1b et 1c) en utilisant une presse de paille avec les paramètres machine mentionnés

25 au Tableau 3.

TABLEAU 3

Paramètres machine pour les feuilles d'essai

5	Temps de fusion (min)	4
	Température de pressage (°C)	180
	Force de pressage (kN)	100
	Temps de pressage (min)	4
	Temps de refroidissement (min)	5
	Milieu de refroidissement	eau

Pour faciliter le démoulage des feuilles d'essai,
 10 l'opération de pressage est exécutée entre deux feuilles d'aluminium.

Les expériences d'extraction des stabilisants sont effectuées en utilisant de l'eau désionisée. Le récipient d'extraction est traité dans une étuve avec ventilateur
 15 d'appoint de Heraeus (Hanau, Allemagne) à un écart de température maximal de 1,5°C. Pour les expériences d'extraction au-dessous du point d'ébullition de l'eau, on utilise des récipients en verre. A la température d'eau de 105°C, on utilise des récipients sous pression en acier inoxydable.
 20 Considérant le risque de sursaturation de l'eau par le stabilisant, la quantité de liquide pour les expériences est fixée à environ 400 ml pour environ 70 g de polymère et l'eau est remplacée par de l'eau nouvelle à intervalles réguliers, c'est-à-dire après chaque prélèvement d'échantillon.

25 Les feuilles d'essai sont soumises aux conditions expérimentales décrites ci-dessus pendant un maximum de 16 032 heures (668 jours). Lorsque les expériences d'extraction sont terminées, on détermine la température d'oxydation (T_{ox}) des feuilles d'essai. La détermination de la température d'oxydation est effectuée au moyen d'un calorimètre différentiel à balayage DuPont 910 de TA Instruments
 30 (Alzenau, Allemagne) et en utilisant 5 à 10 mg d'échantillon et indique le début de la décomposition thermique de l'échantillon de polyoléfine dans une expérience dynamique.

Ces expériences dynamiques sont conduites dans des creusets en aluminium ouverts à une vitesse d'élévation de température de 10°C/min et à une température initiale de 30°C dans une atmosphère normale. Pour l'intervalle de température allant jusqu'à 260°C, l'étalon de référence utilisé est l'indium (point de fusion $T_g = 156,8^\circ\text{C}$; enthalpie de fusion $\Delta H_g = 26,8 \text{ J/g}$). Plus la température d'oxydation (T_{ox}) est élevée, mieux les polyoléfines sont stabilisées et plus les oléfines sont stables vis-à-vis de l'eau à action extractive qui est en contact permanent avec les polyoléfines. Les résultats sont résumés dans les Tableaux 4 et 5.

TABLEAU 4
Expériences d'extraction par l'eau à 95°C

Durée de l'extraction (heures)	Température d'oxydation (T_{ox}) en °C		
	Exemple 1a	Exemple 1b	Exemple 1c
0	256,9	255,1	247,4
2112	231,9	247,3	242,7
4272	223,5	245,6	241,1
7488	220,1	243,1	235,2
16 032	214,4	236,2	227,2

TABLEAU 5
Expériences d'extraction par l'eau à 105°C

Durée de l'extraction (heures)	Température d'oxydation (T_{ox}) en °C		
	Exemple 1a	Exemple 1b	Exemple 1c
0	256,9	255,1	247,4
1915	237,4	240,9	238,1
4080	216,8	231,5	234,5
6000	216,5	222,2	230,5

Exemple 2 : Stabilité de polyéthylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(iii).

- 5 Les stabilisants mentionnés au Tableau 6 sont incorporés au polyéthylène moyenne densité (PEMD) de la même manière qu'à l'Exemple 1 (Exemples 2a, 2c et 2c).

TABLEAU 6

Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
10 Exemple 2a	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 ^{b)}	0,10	1178	110-125
Exemple 2b	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 944LD ^{c)}	0,20	>2500	120-150
15 Exemple 2c	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119FL/10 ^{d)}	0,20	2286	115-150

a) Irgafos®168 (Ciba-Geigy) est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle).

b) Irganox®1010 (Ciba-Geigy) est l'ester de pentaérythritol de l'acide 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique.

c) Chimassorb®944LD (Ciba-Geigy) désigne les produits de condensation linéaires ou cycliques préparés à partir de N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-diamine et de 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine.

d) Chimassorb®119FL/10 (Ciba-Geigy) désigne un produit de condensation préparé à partir de 2-chloro-4,6-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et de 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane.

Les feuilles d'essai en polyéthylène stabilisé sont soumises de la même manière qu'à l'Exemple 1 aux conditions d'extraction par l'eau décrites dans l'Exemple 1, à 95°C pendant une période allant jusqu'à 16 030 heures (668 jours).

- 5 Lorsque les expériences d'extraction sont terminées, on détermine la résistance à la déchirure en mégapascals (MPa) des feuilles d'essai. La résistance à la déchirure est mesurée selon la norme DIN 53504 en utilisant un barreau normalisé S2. Les essais en traction sont effectués à la
- 10 température ambiante dans les premières 24 heures après que l'échantillon respectif a été retiré du bain d'eau. La vitesse de tirage est de 200 mm/minute. Plus la valeur de résistance à la déchirure est grande, mieux les polyoléfines sont stabilisées et plus les polyoléfines sont stables
- 15 vis-à-vis de l'eau à action extractive qui est en contact permanent avec les polyoléfines. Les résultats sont résumés au Tableau 7.

TABLEAU 7

Expériences d'extraction par l'eau à 95°C

Durée de l'extraction (heures)	Résistance à la déchirure en MPa		
	Exemple 2a	Exemple 2b	Exemple 2c
0	36,3	38,8	35,5
2034	24,6	37,1	33,0
25 5708	20,3	35,2	30,2
7487	18,6	30,7	28,4
16 030	16,9	27,7	19,9

- Exemple 3 : Stabilité de polyéthylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé
- 30 au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(iii).

Les stabilisants mentionnés au Tableau 8 sont incorporés au polyéthylène moyenne densité de la même manière qu'à l'Exemple 1.

TABLEAU 8

	Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
5	Exemple 3a	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,10	1178	110-125
	Exemple 3b	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)} Tinuvin 622 ^{c)}	0,05 0,20	1178 >2500	110-125 55-70
10	Exemple 3c	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Cyasorb 3346 ^{d)}	0,20	1500-1800	110-130
	Exemple 3d	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Hostavin N30 ^{e)}	0,20	>1500	100-130
15	Exemple 3e	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Uvasorb HA 88 ^{f)}	0,20	3300	120-150
	Exemple 3f	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Dastib 1082 ^{g)}	0,20	2970	162-181
20	Exemple 3g	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Uvinul 5050 ^{h)}	0,20	3500	95-125
	Exemple 3h	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		MARK LA 63 ⁱ⁾	0,20	2000	80-90
20	Exemple 3i	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		MARK LA 68 ^{j)}	0,20	1900	70-80

TABLEAU 8 (suite)

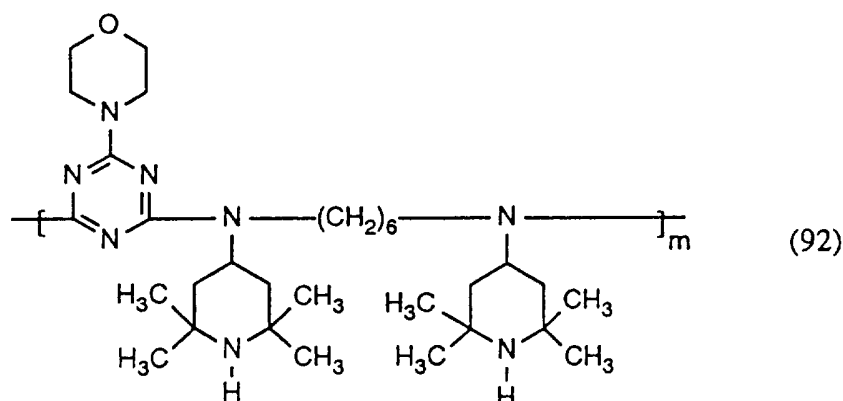
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)	
5	Exemple 3j	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Uvasil 299 ^{k)}	0,20	1100-2500	
	Exemple 3k	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
Lichtschtzstoff UV-31 ^{l)}		0,20	2580	100-125	
10	Exemple 3l	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 944 ^{m)}	0,20	2580	100-125
	Exemple 3m	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 ^{b)}	0,05	1178	110-125
Chimassorb 119 FL/10 ⁿ⁾		0,20	2580	100-125	

a) Irgafos®168 (Ciba-Geigy) est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle).

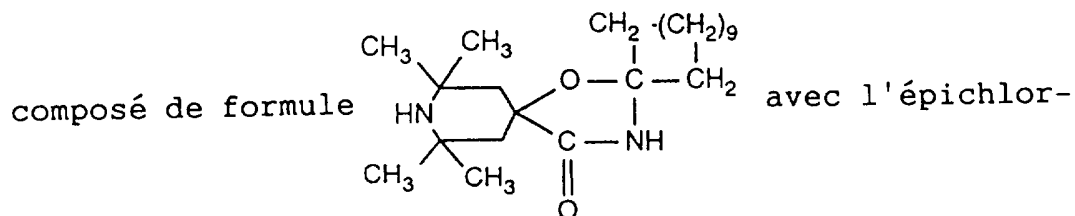
b) Irganox®1010 (Ciba-Geigy) est l'ester de pentaérythritol de l'acide 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique.

c) Tinuvin®622 (Ciba-Geigy) est le poly(succinate de N-β-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridyle).

d) Cyasorb®UV 3346 (Cytec) est un composé de formule 92.

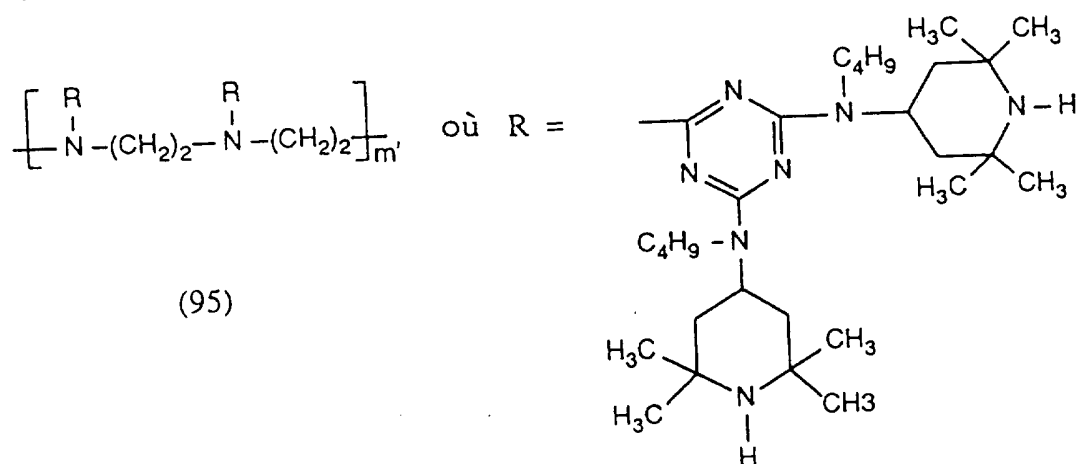


e) Hostavin®N30 (Hoechst) est un produit réactionnel du

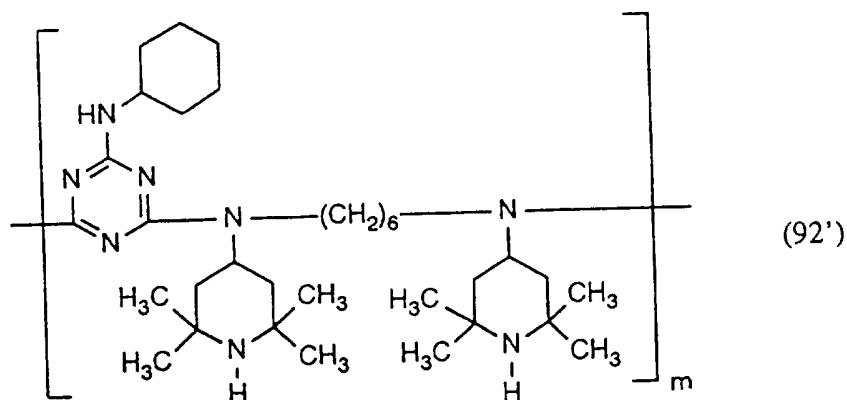


hydrine (amine W).

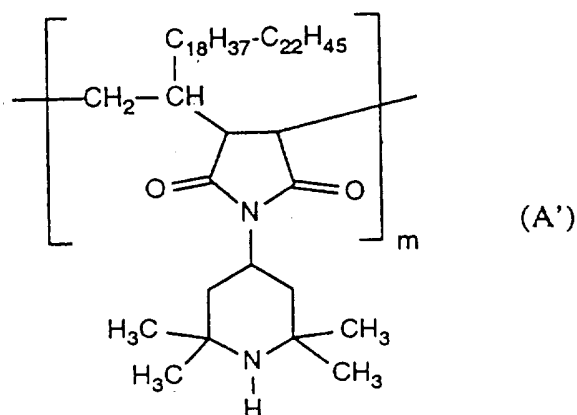
f) Uvasorb®HA 88 (Sigma) est un composé de formule 95.



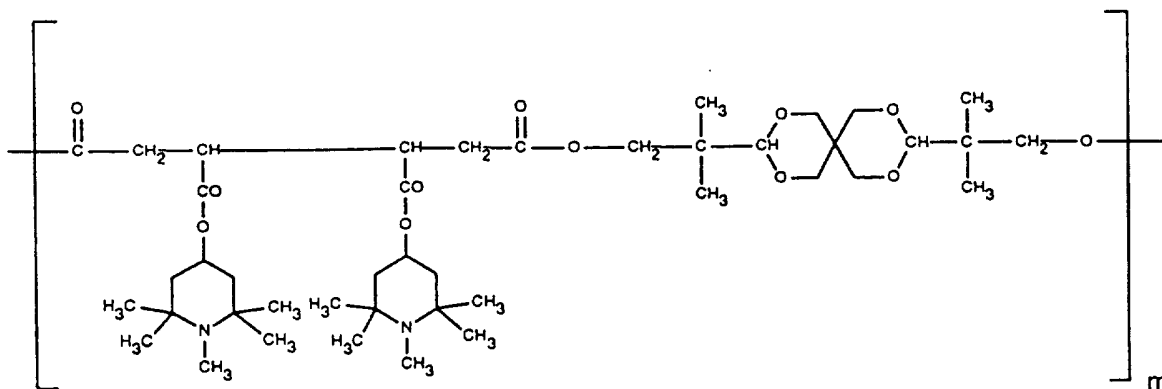
5 g) Dastib®1082 (Slovakia) est un composé de formule 92'.



h) Univul®5050 (BASF) est un composé de formule A'.

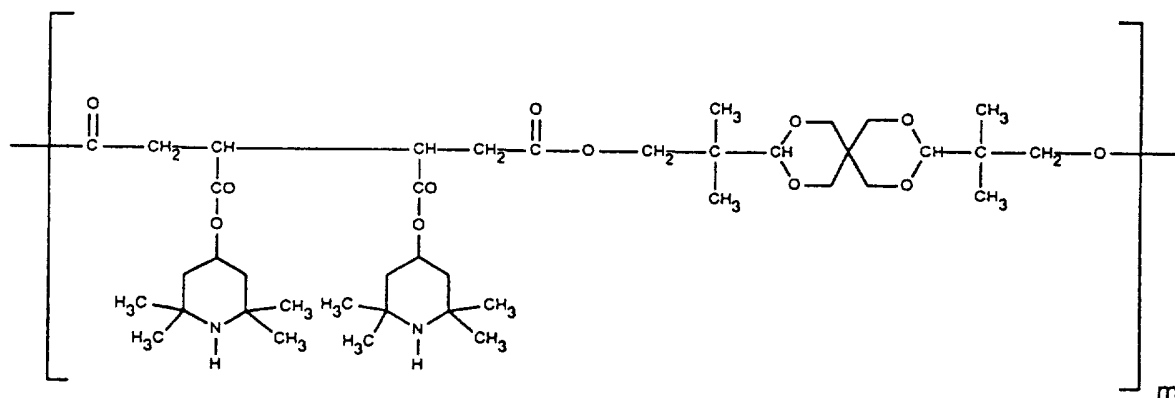


i) MARK[®]LA 63 (Asahi Denka) est un composé de formule B'.



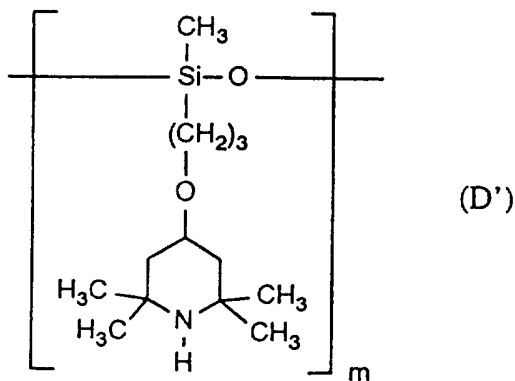
(B')

j) MARK[®]LA 68 (Asahi Denka) est un composé de formule C'.

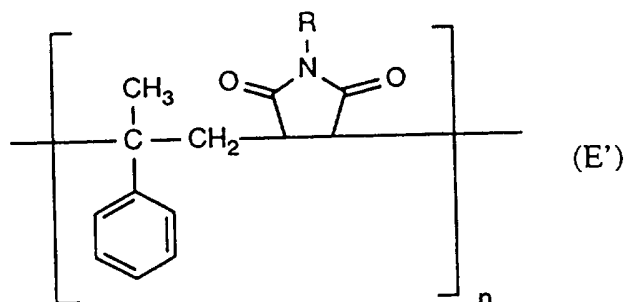


(C')

k) Uvasil®299 (Great Lakes Chemicals) est un composé de formule D'.



- 1) Lichtschutzstoff UV-31 (Leuna) est un composé de formule E'



où R est un groupe octadécyle ou 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle.

- 5 m) Chimassorb®944LD (Ciba-Geigy) désigne les produits de condensation linéaires ou cycliques préparés à partir de N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-diamine et de 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine.
- 10 n) Chimassorb®119FL/10 (Ciba-Geigy) désigne un produit de condensation préparé à partir de 2-chloro-4,6-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et de 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane.

Les feuilles d'essai en polyéthylène stabilisé sont
 15 soumises de la même manière qu'à l'Exemple 1 aux conditions d'extraction par l'eau décrites dans l'Exemple 1, à 95°C pendant une période allant jusqu'à 16 030 heures (668 jours). Lorsque les expériences d'extraction sont terminées, on détermine la résistance à la déchirure des feuilles d'essai
 20 en pourcentage. La résistance à la déchirure est mesurée selon la norme DIN 53504 en utilisant un barreau normalisé S2. Les essais en traction sont effectués à la température ambiante dans les premières 24 heures après que l'échantillon respectif a été retiré du bain d'eau. La vitesse de
 25 tirage est de 200 mm/minute. Plus la valeur de résistance à la déchirure est grande, mieux les polyoléfines sont stabilisées et plus les polyoléfines sont stables vis-à-vis de l'eau à action extractive qui est en contact permanent avec les polyoléfines. Les résultats sont résumés au Tableau 9.

TABLEAU 9
Expériences d'extraction par l'eau à 95°C

Exemples		Résistance à la déchirure en pourcentage après x heures d'extraction				
		0 heure	2034 heures	5708 heures	7487 heures	16 030 heures
5	Exemple 3a	840	651	592	598	581
	Exemple 3b	845	675	642	601	601
	Exemple 3c	841	762	678	685	620
	Exemple 3d	835	775	766	671	615
	Exemple 3e	836	681	634	645	617
10	Exemple 3f	840	721	635	631	618
	Exemple 3g	842	702	688	679	619
	Exemple 3h	839	684	627	623	621
	Exemple 3i	838	681	679	595	619
	Exemple 3j	846	709	635	625	624
15	Exemple 3k	850	711	630	576	622
	Exemple 3l	851	842	805	801	723
	Exemple 3m	849	815	733	702	675

Exemple 4 : Stabilité de polyéthylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(iii).

Les stabilisants mentionnés au Tableau 10 sont incorporés au polyéthylène moyenne densité de la même manière qu'à l'Exemple 1.

TABLEAU 10

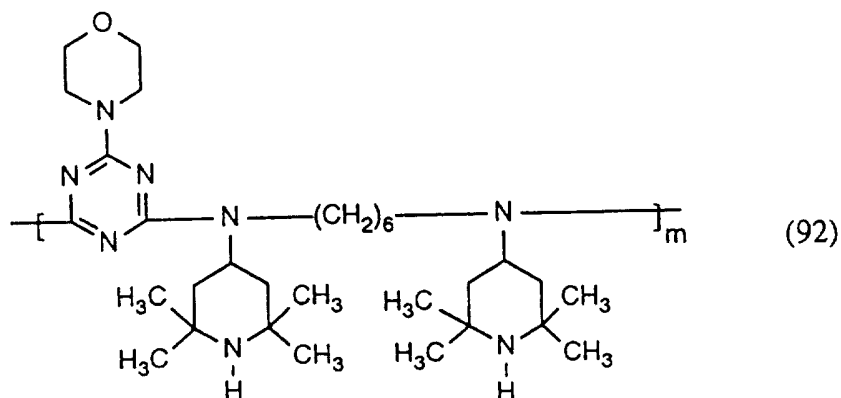
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 4a	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 ^{b)}	0,10	1178	110-125

TABLEAU 10 (suite)

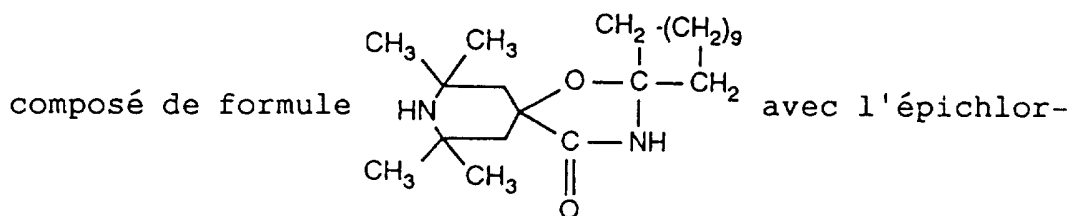
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)	
5	Exemple 4b	Irgafos 168 ^{a)} Irganox 1010 ^{b)} Chimassorb 944 ^{c)}	0,10 0,05 0,20	647 1178 2580	180-185 110-125 100-125
	Exemple 4c	Irgafos 168 ^{a)} Irganox 1010 ^{b)} Cyasorb 3346 ^{d)}	0,10 0,05 0,20	647 1178 1500-1800	180-185 110-125 110-130
	Exemple 4d	Irgafos 168 ^{a)} Irganox 1010 ^{b)} Uvasorb HA 88 ^{e)}	0,10 0,05 0,20	647 1178 3300	180-185 110-125 120-150
	Exemple 4e	Irgafos 168 ^{a)} Irganox 1010 ^{b)} Hostavin N30 ^{f)}	0,10 0,05 0,20	647 1178 >1500	180-185 110-125 100-130
	Exemple 4f	Irgafos 168 ^{a)} Irganox 1010 ^{b)} Uvinul 5050 ^{g)}	0,10 0,05 0,20	647 1178 3500	180-185 110-125 95-125
	Exemple 4g	Irgafos 168 ^{a)} Irganox 1010 ^{b)} Chimassorb 119FL/10 ^{h)}	0,10 0,05 0,20	647 1178 2580	180-185 110-125 100-125

- 15 a) Irgafos®168 (Ciba-Geigy) est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butyl-phényle).
- b) Irganox®1010 (Ciba-Geigy) est l'ester de pentaérythritol de l'acide 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique.
- 20 c) Chimassorb®944 (Ciba-Geigy) désigne les produits de condensation linéaires ou cycliques préparés à partir de N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-diamine et de 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine.

d) Cyasorb®UV 3346 (Cytec) est un composé de formule 92.

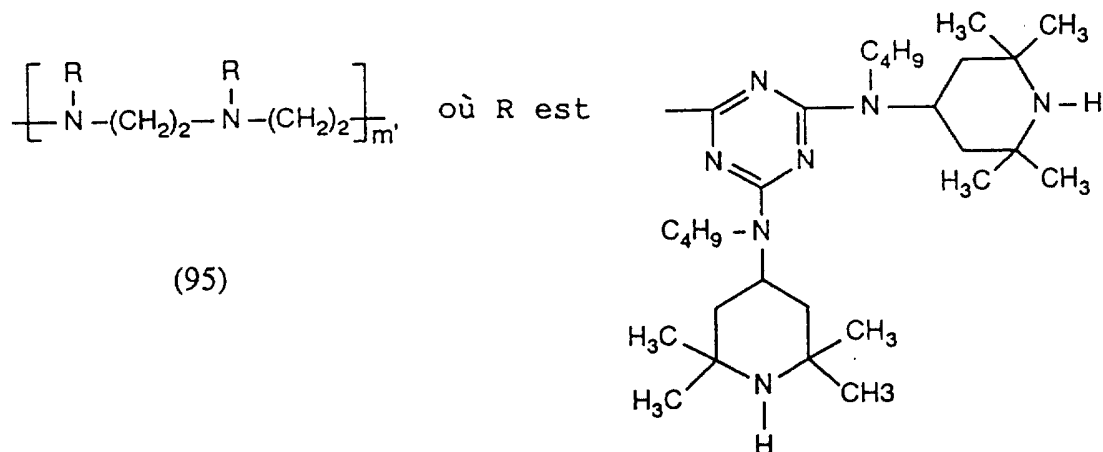


e) Hostavin®N30 (Hoechst) est un produit réactionnel du

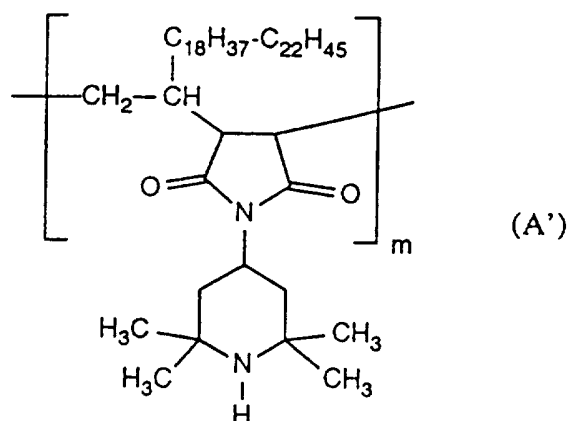


hydrique (amine W).

5 f) Uvasorb®HA 88 (Sigma) est un composé de formule 95.



g) Univul®5050 (BASF) est un composé de formule A'.



h) Chimassorb®119FL/10 (Ciba-Geigy) désigne un produit de condensation préparé à partir de 2-chloro-4,6-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et de 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane.

5 Le polyéthylène a été extrudé au moyen d'une extrudeuse du type Maillefer pour former des tuyaux ayant un diamètre externe de 20 mm et une épaisseur de paroi de 2 mm. Les paramètres machine pour la fabrication des tuyaux sont résumés au Tableau 11.

10

TABLEAU 11

Paramètres machine pour la fabrication de tuyaux

15	Température du cylindre	185, 195, 210 et 220°C
	Température de filière	220, 200 et 190°C
	Configuration de vis	L/D = 25, D = 60 mm
	Vitesse de vis	56 tr/min
	Agent de refroidissement	Eau
	Vitesse de tirage	6 m/minute

La stabilité des tuyaux en polyéthylène est mesurée à 105°C (eau à l'intérieur du tuyau, air à l'extérieur du tuyau) et une contrainte tangentielle de 1,5 MPa dans l'essai de fluage sous compression interne selon la norme DIN 53759. Sous cette faible contrainte tangentielle, un tuyau en polyéthylène est décomposé par dégradation thermique-oxydante. Plus le temps de rétention est long, mieux les polyoléfines sont stabilisées et plus les polyoléfines sont stables vis-à-vis de l'eau à action extractive qui est en contact permanent avec les polyoléfines. Les résultats sont résumés au Tableau 12.

TABLEAU 12

Stabilité de tuyaux (eau dedans, air dehors)

	Exemples	Temps de rétention en heures à une contrainte tangentielle de 1,5 MPa
5	Exemple 4a	10 005
	Exemple 4b	13 245
	Exemple 4c	11 968
	Exemple 4d	11 902
	Exemple 4e	11 858
10	Exemple 4f	12 012
	Exemple 4g	15 521

Exemple 5 : Stabilité de polyéthylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(iii).

15 Les stabilisants mentionnés au Tableau 13 sont incorporés au polyéthylène moyenne densité (PE-BDL, I.F. à 230°C/2,16 kg = 1,0 g/10 minutes, masse volumique = 0,937 g/cm³) de la même manière qu'à l'Exemple 1.

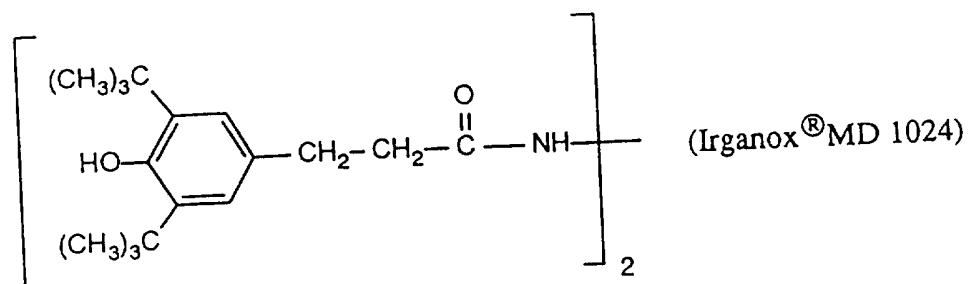
TABLEAU 13

20

Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 5a	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox MD1024 ^{b)}	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 ^{a)}	0,20	775	241-245
Exemple 5b	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox MD1024 ^{b)}	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 ^{a)}	0,10	775	241-245
	Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
Exemple 5c	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox MD1024 ^{b)}	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 ^{a)}	0,10	775	241-245
	Chimassorb 119FL/10 ^{a)}	0,10	2580	100-125

25

- a) Les structures chimiques de Irgafos®168, Irganox®1330, Chimassorb®944 et Chimassorb®119 FL/10 sont données dans les Exemples 1, 2, 3 et 4.
- b) Irganox®MD 1024 (Ciba-Geigy) est un composé de formule



- 5 Les feuilles d'essai en polyéthylène stabilisé sont soumises de la même manière qu'à l'Exemple 1 aux conditions d'extraction par l'eau décrites dans l'Exemple 1, à 90°C pendant une période allant jusqu'à 12 mois. Lorsque les expériences d'extraction sont terminées, les feuilles sont
- 10 soumises à un vieillissement dans une étuve à circulation d'air à 110°C. On mesure le temps mis pour que les polyoléfines soient fragilisées. Plus le temps de fragilisation des polyoléfines est long, mieux les polyoléfines sont stabilisées et plus les polyoléfines sont stables vis-à-vis
- 15 de l'eau à action extractive qui est en contact permanent avec les polyoléfines. Les résultats sont résumés au Tableau 14.

TABLEAU 14
Vieillissement en étuve

Exemples	Temps de fragilisation, en jours
Exemple 5a	10
Exemple 5b	1071
Exemple 5c	1255

Exemple 6 : Stabilité de polypropylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(iii).

- 5 Les stabilisants mentionnés au Tableau 15 sont incorporés au polypropylène rPP (copolymère de polypropylène statistique, I.F. à 230°C/2,16 kg = 0,8 g/10 minutes, masse volumique = 0,910 g/cm³) de la même manière qu'à l'Exemple 1.

10

TABLEAU 15

15

20

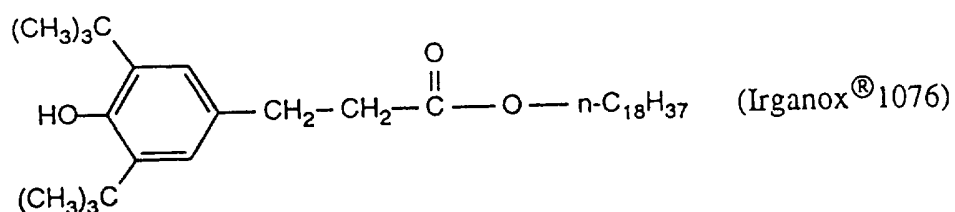
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 6a	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
Exemple 6b	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
Exemple 6c	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
Exemple 6d	Irgafos PEPQ ^{c)}	0,10	991	85-110
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
Exemple 6e	Irgafos PEPQ ^{c)}	0,10	991	85-110
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
Exemple 6f	Irgafos 38 ^{d)}	0,10	514	89-92
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125

TABLEAU 15 (suite)

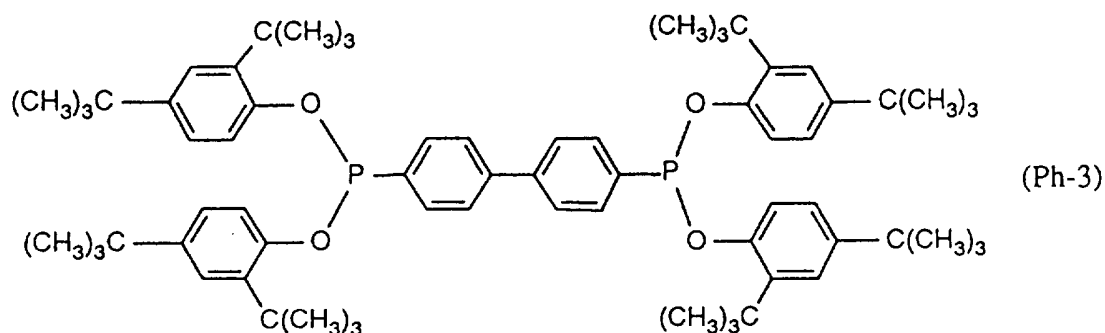
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 6g	Irgafos 38 ^{d)}	0,10	514	89-92
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130
Exemple 6h	Irgafos 12 ^{e)}	0,10	1465	205
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 ^{a)}	0,10	2580	100-125
Exemple 6i	Irgafos 12 ^{e)}	0,10	1465	205
	Irganox 1076 ^{b)}	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 ^{a)}	0,10	1500-1800	110-130

a) Les structures chimiques de Irgafos[®]168, Chimassorb[®]944 et Cyasorb[®]3346 sont données dans les Exemples 1, 2, 3, 4 et 5.

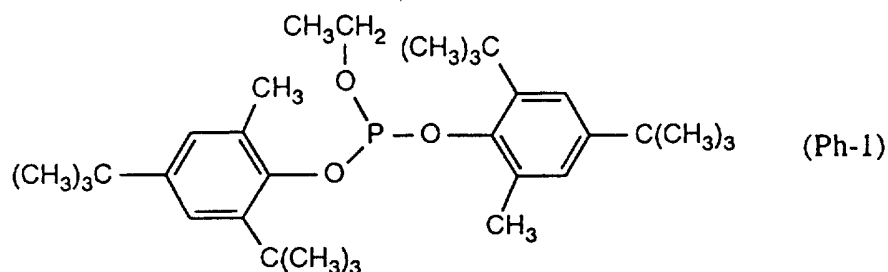
b) Irganox[®]1076 (Ciba-Geigy) est un composé de formule



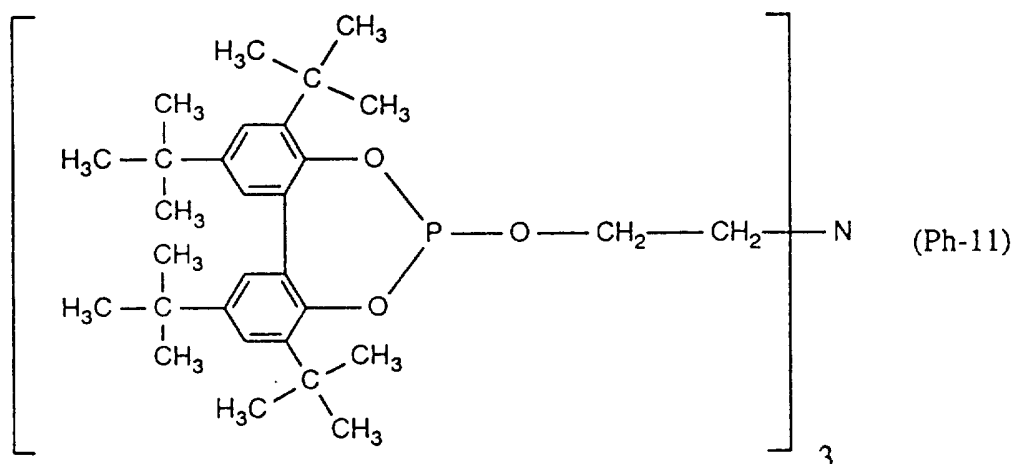
c) Irgafos[®]PEPQ (Ciba-Geigy) est un composé de formule Ph-3



d) Irgafos®38 (Ciba-Geigy) est un composé de formule Ph-1



e) Irgafos®12 (Ciba-Geigy) est un composé de formule Ph-11



Les feuilles d'essai en polypropylène stabilisé sont
soumises de la même manière qu'à l'Exemple 1 aux conditions
5 d'extraction par l'eau décrites dans l'Exemple 1, à 98°C
pendant une période allant jusqu'à 6 mois. Lorsque les
expériences d'extraction sont terminées, les feuilles sont
soumises à un vieillissement dans une étuve à circulation
d'air à 135°C. On mesure le temps mis pour que les poly-
10 oléfines soient fragilisées. Plus le temps de fragilisation
des polyoléfines est long, mieux les polyoléfines sont
stabilisées et plus les polyoléfines sont stables vis-à-vis
de l'eau à action extractive qui est en contact permanent
avec les polyoléfines. Les résultats sont résumés au
15 Tableau 16.

TABLEAU 16
Vieillissement en étuve

Exemples	Temps de fragilisation, en jours
Exemple 6a	5
Exemple 6b	33
Exemple 6c	36
Exemple 6d	32
Exemple 6e	36
Exemple 6f	38
Exemple 6g	42
Exemple 6h	35
Exemple 6i	34

Exemple 7 : Stabilité de polypropylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(iii).

Les stabilisants mentionnés au Tableau 17 sont incorporés au polypropylène (I.F. à 230°C/2,16 kg = 2,0 g/10 minutes, masse volumique = 0,905 g/cm³) de la même manière qu'à l'Exemple 1.

TABLEAU 17

Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 7a	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 ^{a)}	0,35	1178	110-125
Exemple 7b	Irgafos 168 ^{a)}	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 ^{a)}	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119 FL/10 ^{a)}	0,35	2580	100-125

a) Les structures chimiques de Irgafos®168, Irganox®1010 et Chimassorb®119 FL/10 sont données dans les Exemples 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

Les feuilles d'essai en polypropylène stabilisé sont soumises de la même manière qu'à l'Exemple 1 aux conditions d'extraction par l'eau décrites dans l'Exemple 1, à 98°C pendant une période allant jusqu'à 6 mois. Lorsque les expériences d'extraction sont terminées, les feuilles sont soumises à un vieillissement dans une étuve à circulation d'air à 120°C. On mesure le temps mis pour que les polyoléfines soient fragilisées. Plus le temps de fragilisation des polyoléfines est long, mieux les polyoléfines sont stabilisées et plus les polyoléfines sont stables vis-à-vis de l'eau à action extractive qui est en contact permanent avec les polyoléfines. Les résultats sont résumés au Tableau 18.

TABLEAU 18
Vieillissement en étuve

Exemples	Temps de fragilisation, en jours
Exemple 7a	215
Exemple 7b	504

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant

a) une polyoléfine qui est en contact permanent avec un milieu à action extractive,

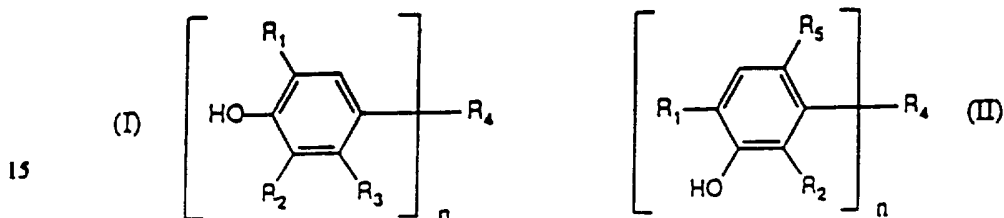
5 b) caractérisée en ce qu'elle comprend

b) au moins un composé choisi parmi les phosphites et les phosphonites organiques,

avec la condition que le tris[2-tert-butyl-4-(2-méthyl-4-hydroxy-5-tert-butylphénylthio)-5-méthyl]-phenyl phosphite est

10 exclu ;

c) (i) au moins un composé de formule I ou II



dans laquelle

n est le nombre 1 ou 3,

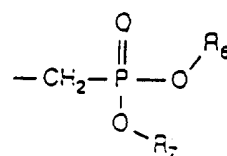
20 R₁ est un groupe alkyle en C₁-C₁₉, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényle ou phénylalkyle en C₇-C₉,

R₂ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₉, cycloalkyle en C₅-C₁₂, phényle ou phénylalkyle en C₇-C₉,

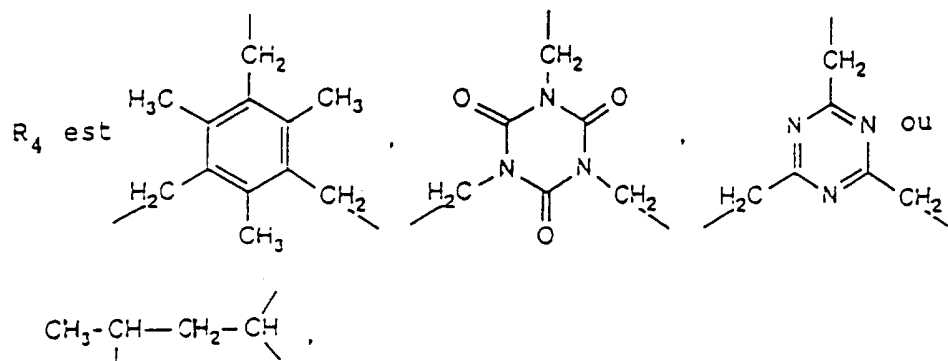
R₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

si n est 1,

25 R₄ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ ou



si n est 3,



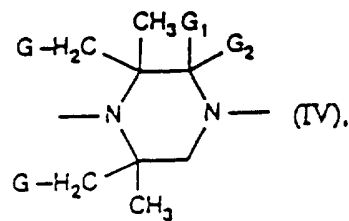
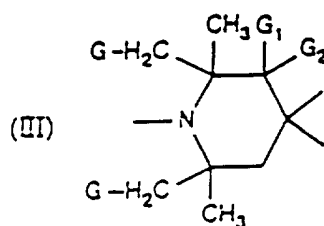
R_5 est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{20} , un groupe phényle ou naphtyle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , ou $\frac{M^{r+}}{r}$,

5 R_7 est un groupe alkyle en C_1-C_{20} , ou un groupe phényle ou naphtyle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 ,

M^{r+} est un cation métallique de valence r , et r est 1, 2 ou 3 ; ou

10 (ii) au moins un composé choisi parmi les amines encombrées stériquement ayant un poids moléculaire supérieur à 500 et contenant au moins un radical de formule III ou IV



dans laquelle

G est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

15 G_1 et G_2 sont chacun un hydrogène ou un méthyle ou forment ensemble =0 ; ou

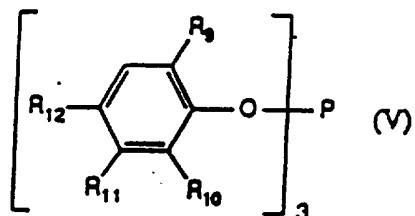
(iii) (x) au moins un composé choisi parmi les antioxydants phénoliques, et (y) au moins un composé choisi parmi les amines encombrées stériquement ayant un poids moléculaire supérieur à 500 et contenant au moins un radical de formule III ou IV,

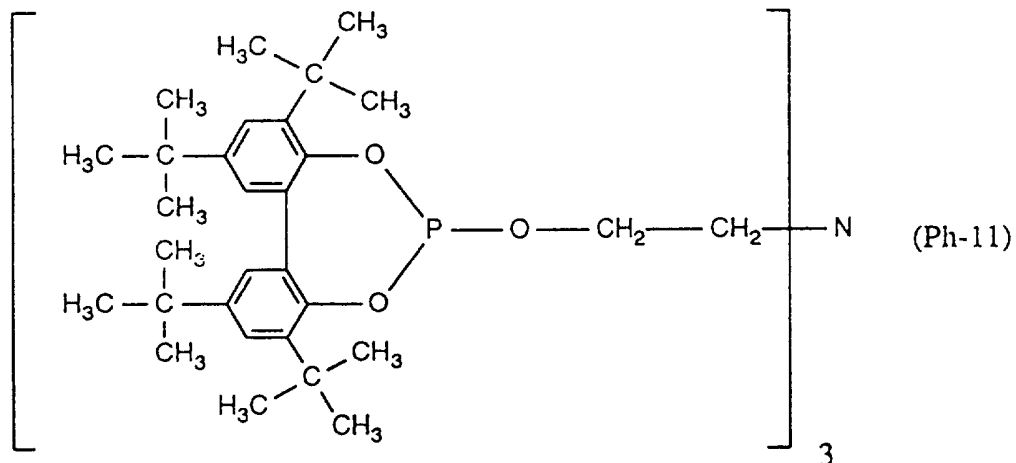
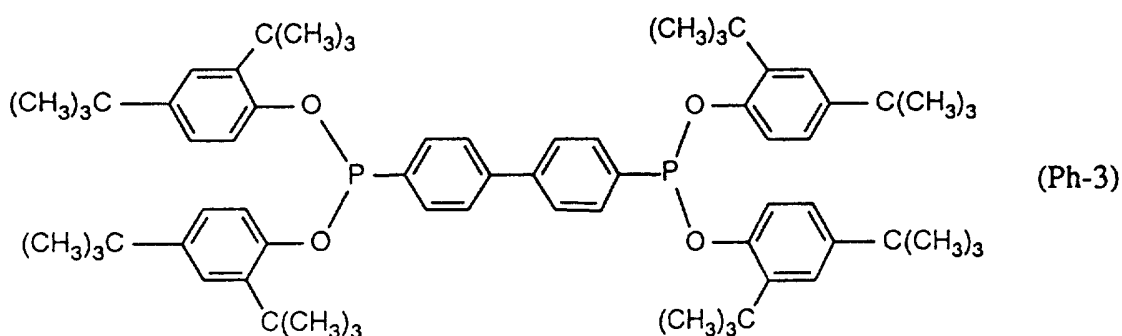
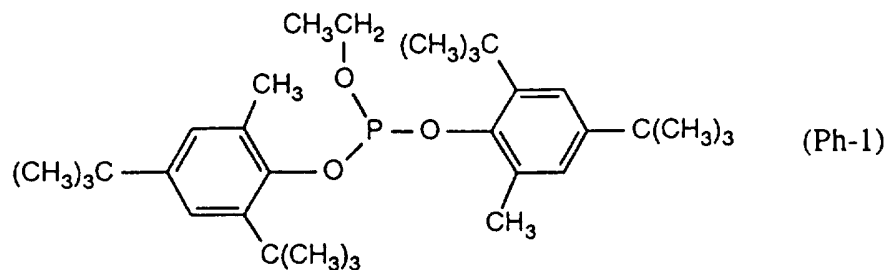
20 avec la condition que, si le composant (a) est le poly-1-butène et le composant (c) (i) est le 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthyl-benzène, 25 le composé (b) n'est pas le tris(2,4-di-tert-butyl-phényl) phosphite.

09600441

96a

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (b) est un composé de formule V, Ph-1, Ph-3 ou Ph-11





où

R_9 et R_{12} sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 , cyclohexyle ou phényle, et

5 R_{10} et R_{11} sont chacun, indépendamment l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 .

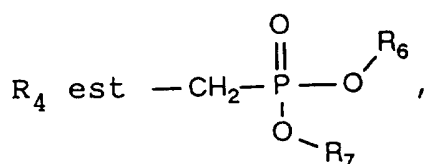
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c)(i) est un composé de formule I ou II dans lequel

10 n est le nombre 1 ou 3,

R_1 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_8 ,
phényle ou benzyle,

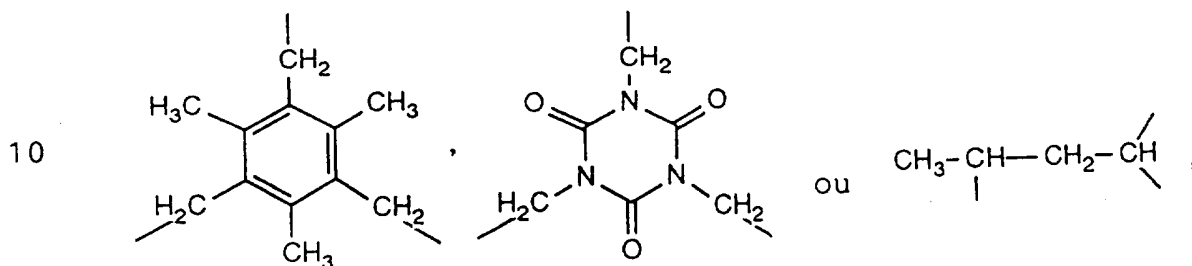
R_2 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cyclo-
alkyle en C_5-C_8 , phényle ou benzyle,

5 R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle,
si n est 1,



si n est 3,

R_4 est



R_5 est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou $\frac{M^{r+}}{r}$,

R_7 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

M^{r+} est un cation métallique de valence r , et

15 r est 1, 2 ou 3.

4. Composition selon la revendication 1, caracté-
risée en ce que le composant (c)(i) est un composé de
formule I dans lequel

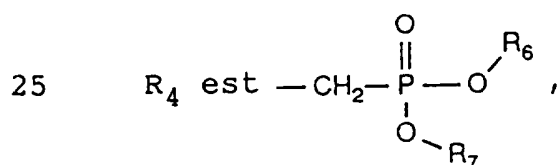
n est le nombre 1 ou 3,

20 R_1 est un groupe *tert*-butyle, cyclohexyle ou phényle,

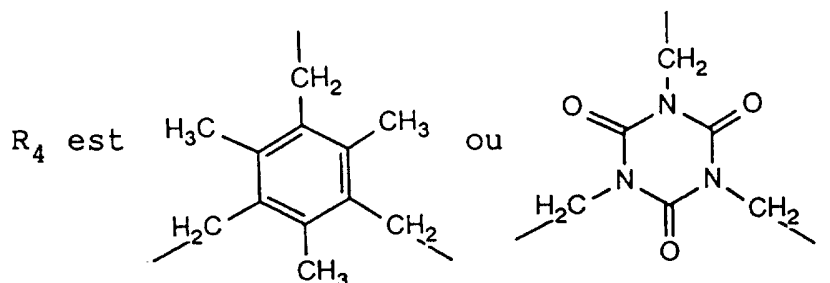
R_2 est l'hydrogène ou un groupe *tert*-butyle, cyclohexyle
ou phényle,

R_3 est l'hydrogène,

si n est 1,



si n est 3,



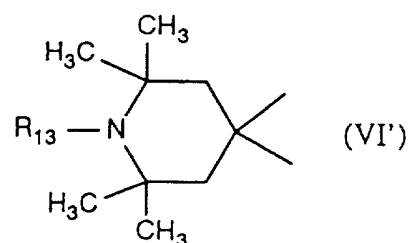
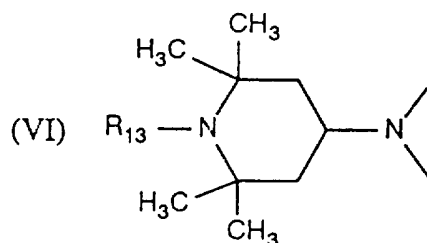
R_6 est un groupe alkyle en C_1-C_4 ou $\frac{M^{r+}}{r}$,

R_7 est un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

5 M^{r+} est le calcium, et

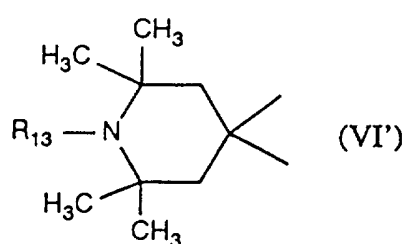
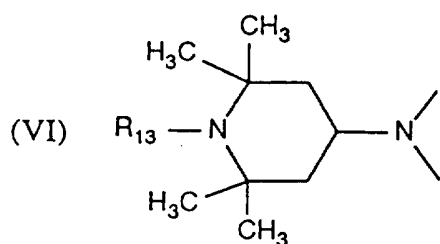
r est 2.

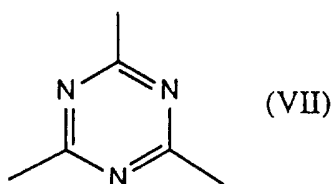
5. Composition selon la revendication 1, caracté-
risée en ce que le composant (c)(ii) ou le composant
(c)(iii)(y) est un composé choisi parmi les amines à
10 empêchement stérique dont le poids moléculaire est supérieur
à 1000 et qui contient au moins un radical de formule VI
ou VI'



où R^{13} est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

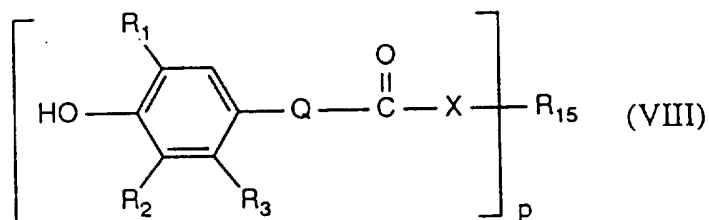
6. Composition selon la revendication 1, caracté-
15 risée en ce que le composant (c)(ii) ou comme composant
(c)(iii)(y) un composé choisi parmi les amines à empêchement
stérique dont le poids moléculaire est supérieur à 1000 et
qui contient au moins un radical de formule VI ou VI' et un
radical de formule VII





où R_{13} est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c)(iii)(x) est un composé de formule VIII



5 dans laquelle

R_1 est un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou phénylalkyle en C_7-C_9 ,

R_2 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , phényle ou phénylalkyle en C_7-C_9 ,

10 R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

Q est C_mH_{2m} ou $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_{14}}{\text{CH}}-$,

R_{14} est un groupe alkyle en C_1-C_8 ,

X est l'oxygène ou $-\text{NH}-$,

m est le nombre 0, 1, 2 ou 3,

15 p est le nombre 1, 2 ou 4, et

si p est 1,

R_{15} est un groupe alkyle en C_8-C_{20} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} , et

si p est 2 et X est l'oxygène,

20 R_{15} est un groupe alkylène en C_2-C_8 ou un groupe alkylène en C_4-C_8 qui est interrompu par l'oxygène ou le soufre ; et

si p est 2 et X est $-\text{NH}-$,

25 R_{15} est une liaison directe, un groupe alkylène en C_2-C_8 ou un groupe alkylène en C_4-C_8 qui est interrompu par l'oxygène ou le soufre ; et

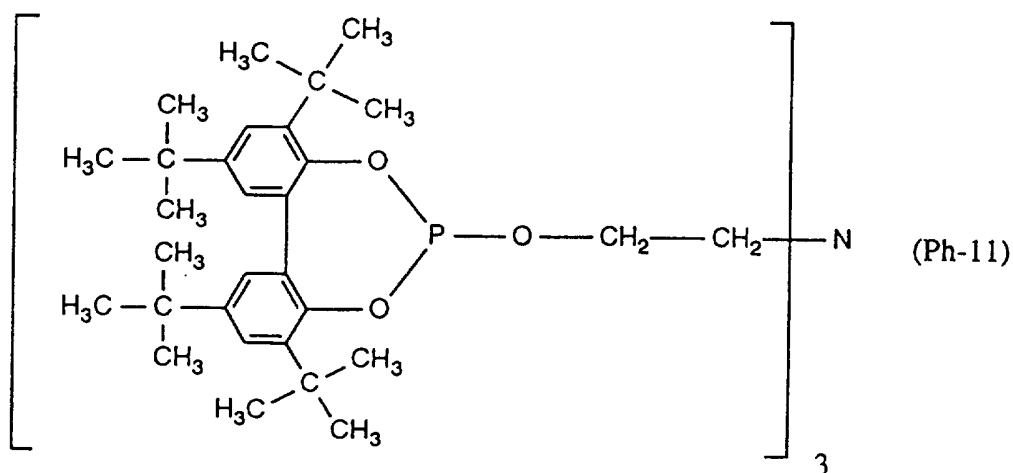
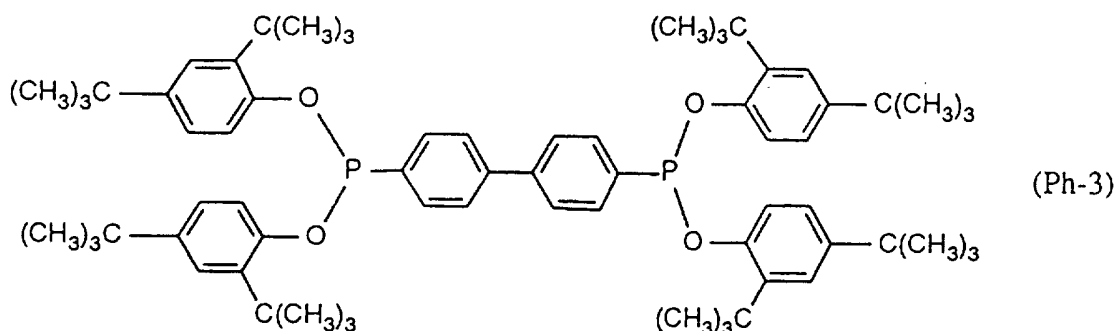
si p est 4,

R_{15} est un groupe alcanetétrayle en C_4-C_{10} .

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le composant (c)(iii)(x) est un composé de formule I, II, VIII dans lequel R_1 et R_2 sont chacun un groupe *tert*-butyle et m est 2.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c) est un composant (i) ou un composant (iii).

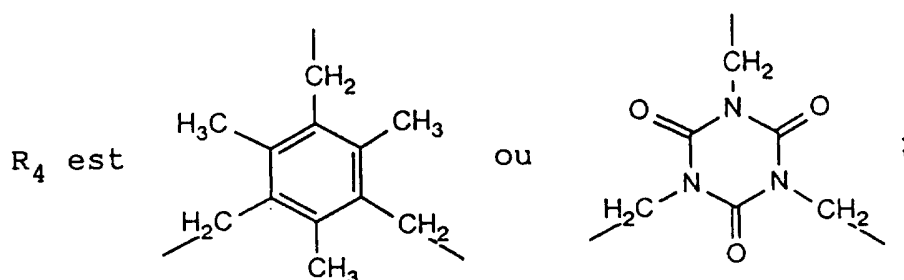
10 10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (b) est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), le phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthyle) et d'éthyle ou un composé de formule Ph-3 ou Ph-11



15 le composant (c)(i) est un composé de formule I dans lequel n est 3,

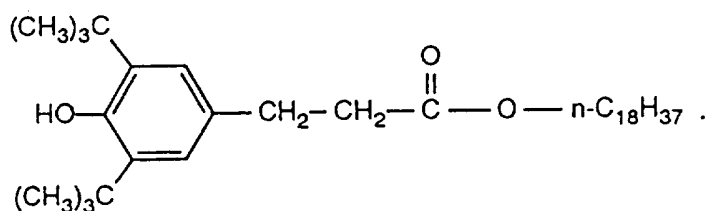
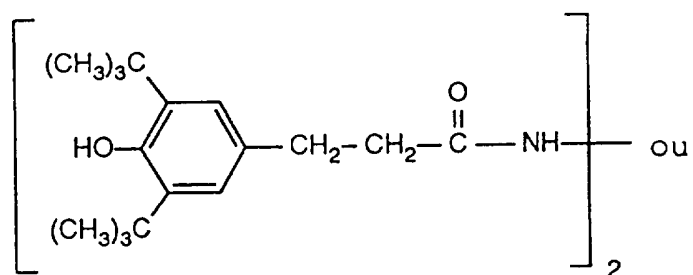
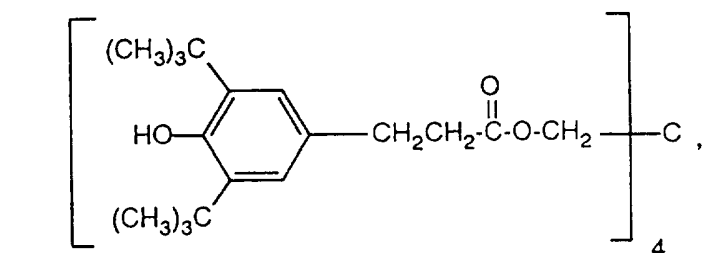
R_1 et R_2 sont chacun un groupe *tert*-butyle,

R_3 est l'hydrogène, et



les composants (c)(ii) et (c)(iii)(y) sont des produits de condensation linéaires ou cycliques préparés à partir de N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-diamine et de 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine ;

5 ou un produit de condensation préparé à partir de 2-chloro-4,6-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et de 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane ; et le composant (c)(iii)(x) est



12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend d'autres additifs, en plus des composants (b) et (c).

13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (a) est du polyéthylène ou du polypropylène ou un copolymère de l'un d'eux avec une monooléfine ou une dioléfine.

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (b) est présent en une quantité de 0,02 à 0,6 % et le composant (c) est présent en une quantité de 0,02 à 1,0 %, par rapport au poids du composant (a).

15. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c)(iii)(x) est présent en une quantité de 0,02 à 0,5 % et le composant (c)(iii)(y) est présent en une quantité de 0,02 à 1,0 %, par rapport au poids du composant (a).

16. Procédé pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer ou appliquer auxdits articles moulés au moins un mélange comprenant un composant (b) et un composant (c) selon la revendication 1.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'article moulé en polyoléfine a une épaisseur de paroi de 1 à 50 mm.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'article moulé en polyoléfine est un tuyau ou une géomembrane.

19. Utilisation d'un mélange comprenant un composant (b) et un composant (c) selon la revendication 1 pour stabiliser des articles moulés en polyoléfine à paroi épaisse qui sont en contact permanent avec des milieux à action extractive.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 6234
BE 9600771

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 324 106 A (HOECHST) * page 2, ligne 31 - ligne 34; revendications 1,3; exemple 1 * ---	1,7	C08K5/13 C08K5/134 C08K5/3435 C08K5/523 C08L23/02
X	US 4 532 165 A (HASHIMOTO ET AL.) * colonne 2, ligne 34 - colonne 4, ligne 42; revendications 1,5 * ---	1,2	
A,P	GB 2 293 827 A (SANDOZ) * revendications 1,10; exemple 1 * ---	1,3,5,7, 10	
A	DE 44 18 080 A (SANDOZ) * page 13, ligne 20 - ligne 62; exemples 4,ANWEND. * ---	1,5,10	
A	EP 0 659 750 A (SUMITOMO) * page 12; exemples REF2,6,10 * -----	1,2,6,7, 10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 décembre 1997		Engel, S	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

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

**B0 6234
BE 9600771**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-12-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 324106 A	19-07-89	DE 3742933 A	29-06-89
		AT 109812 T	15-08-94
		AU 629804 B	15-10-92
		AU 2695688 A	22-06-89
		CA 1330675 A	12-07-94
		DE 3851047 D	15-09-94
		ES 2060640 T	01-12-94
		JP 1201345 A	14-08-89

US 4532165 A	30-07-85	AUCUN	

GB 2293827 A	10-04-96	DE 19537140 A	11-04-96
		FR 2725451 A	12-04-96
		IT RM950655 A	09-04-96
		JP 8113672 A	07-05-96

DE 4418080 A	01-12-94	CH 686519 A	15-04-96
		FR 2705679 A	02-12-94
		GB 2278362 A,B	30-11-94
		IT 1272993 B	01-07-97
		JP 6329830 A	29-11-94

EP 659750 A	28-06-95	JP 7228696 A	29-08-95
		JP 8012756 A	16-01-96
		CA 2138926 A	25-06-95
		CN 1108251 A	13-09-95
