



## BREVET D'INVENTION

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 BRUGELÉTTE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DE POLYOLEFINE STABILISEE ET PROCÉDÉ 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) demandeur(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 5 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 15 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 20 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 25 à action extractive.

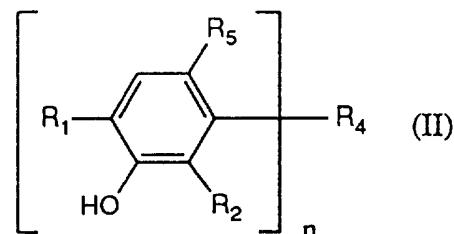
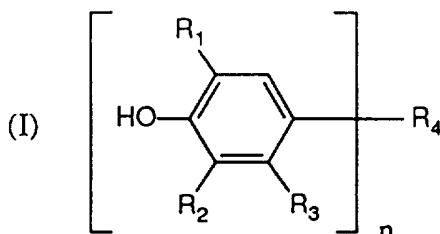
Le document EP-A-0 324 106 décrit une composition de polyoléfine à mouler qui possède une stabilité particulièrement bonne en contact permanent avec des milieux à action extractive. Le mélange de stabilisants utilisé est constitué 30 par un phosphite de triaryle symétrique et un ester d'acide 3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butanoïque.

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 35 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, 5 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.

10 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 15 phosphonites organiques ;
- c) (i) au moins un composé de formule I ou II



dans laquelle

n est le nombre 1 ou 3,

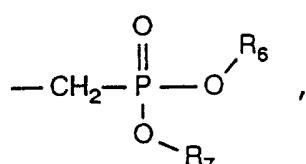
20  $R_1$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$ , phényle ou phénylalkyle en  $C_7-C_9$ ,

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

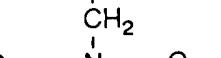
$R_3$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

si n est 1,

25  $R_4$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou



si n est 3,

$R_4$  est
 
 ,
 
 ,
 
 ,
 ou
 
 ,

$R_5$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

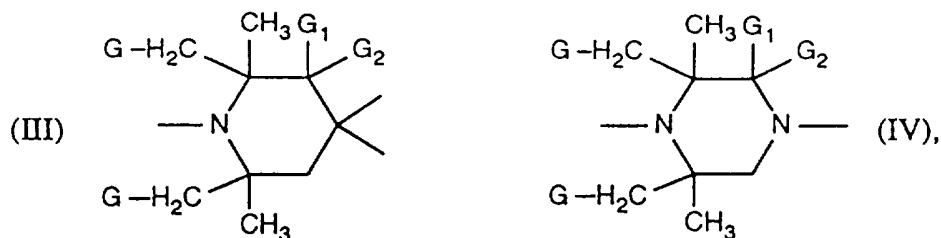
$R_6$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un groupe

5 phényle ou naphtyle non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , ou  $\frac{M^{r+}}{r}$ ,

$R_7$  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  $C_1-C_4$ ,

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

(ii) 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



15            dans laquelle

G est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

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

20 (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, iso-butyle, *tert*-butyle, 2-éthylbutyle, *n*-pentyle, isopentyle, 5 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, 1,1,3,3,5,5-10 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 15 en  $C_1-C_{12}$ , en particulier un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , par exemple un groupe alkyle en  $C_1-C_8$ .

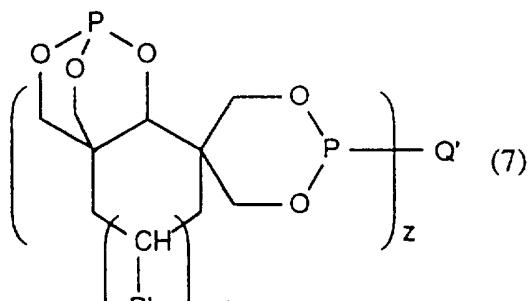
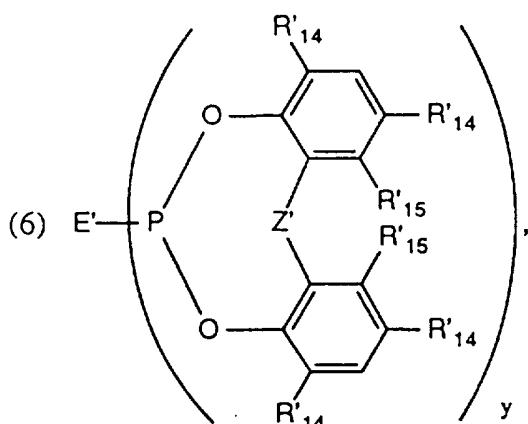
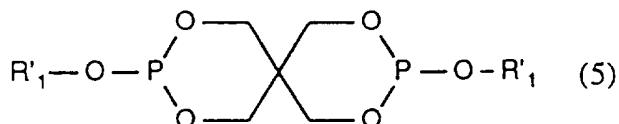
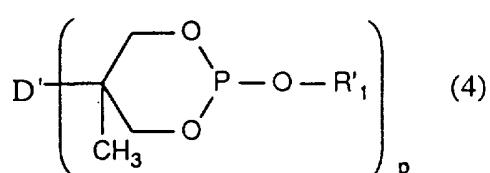
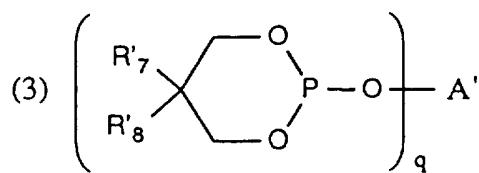
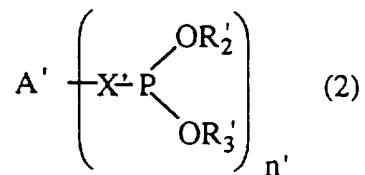
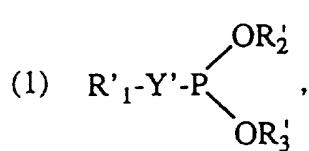
Un groupe cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$ , en particulier un groupe cycloalkyle en  $C_5-C_8$ , est par exemple un groupe cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle ou cyclooctyle. 20 Le groupe cyclohexyle est préféré.

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

Un groupe phényle ou naphtyle substitué par un ou 25 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-di-méthylphényle, 3,4-diméthylphényle, 3,5-diméthylphényle, 30 2-méthyl-6-éthylphényle, 4-*tert*-butylphényle, 2-éthylphényle, 2,6-diéthylphényle, 1-méthylnaphtyle, 2-méthylnaphtyle, 4-méthylnaphtyle, 1,6-diméthylnaphtyle ou 4-*tert*-butyl-naphtyle.

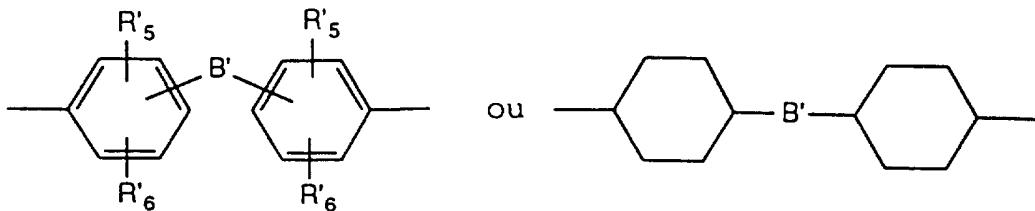
Un cation métallique monovalent, divalent ou 35 trivalent est de préférence un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, de métal lourd ou d'aluminium, par exemple  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Zn^{++}$  ou  $Al^{+++}$ .  $Ca^{++}$  est particulièrement préféré.

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  
10       $-NR'_4-$ , 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 cycloalkyli-  
dène 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 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  $R'_4C(CH_2O)_3$  ;

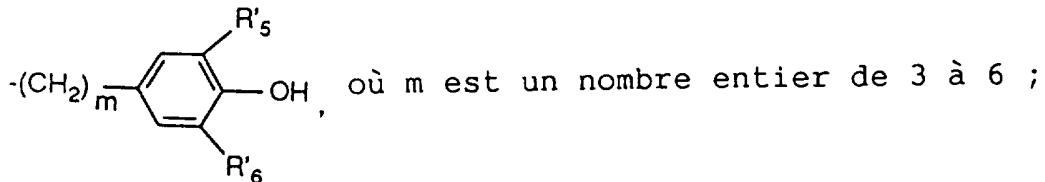
20 Q' est le radical d'un alcool ou phénol au moins z-valent, ce radical étant lié à l'atome ou aux atomes P par le ou les atomes O alcooliques ou phénoliques ;

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,  $-COOR'_4$ ,

25  $-CN$  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 cyclo-

alkyle 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

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 groupe cycloalkyle ayant 5 à 12 atomes de carbone ou un groupe phénylalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans le fragment alkyle ;

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

10  $R'_7$  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  $y = 1$ , est un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , -OR<sub>1</sub> ou le fluor ; et, dans le cas où  $y = 2$ , 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  $y$  est le nombre 1 ;

$A'$  est le radical *p*-diphénylène ;

$E'$  est un groupe alcoxy en  $C_1-C_{18}$  ou le fluor ;

25  $R'_1$ ,  $R'_2$  et  $R'_3$  sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, ou 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 ;

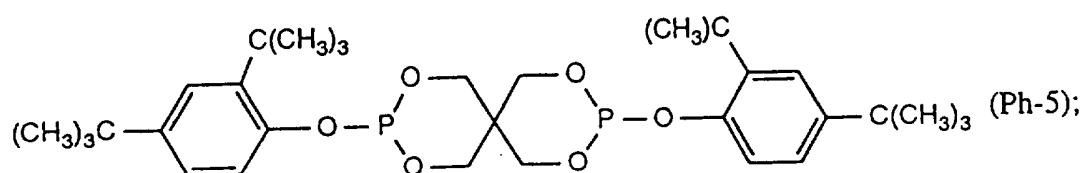
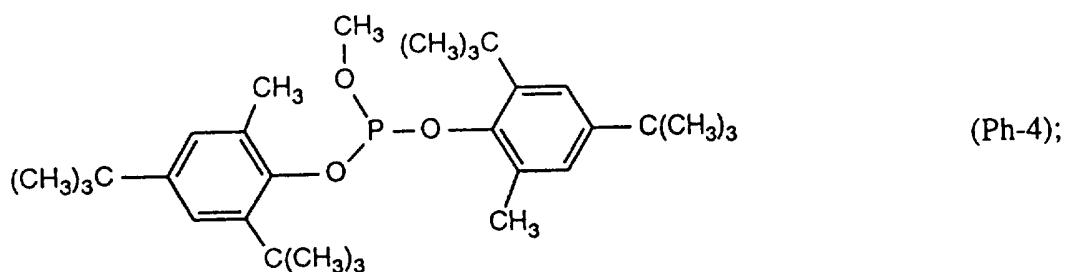
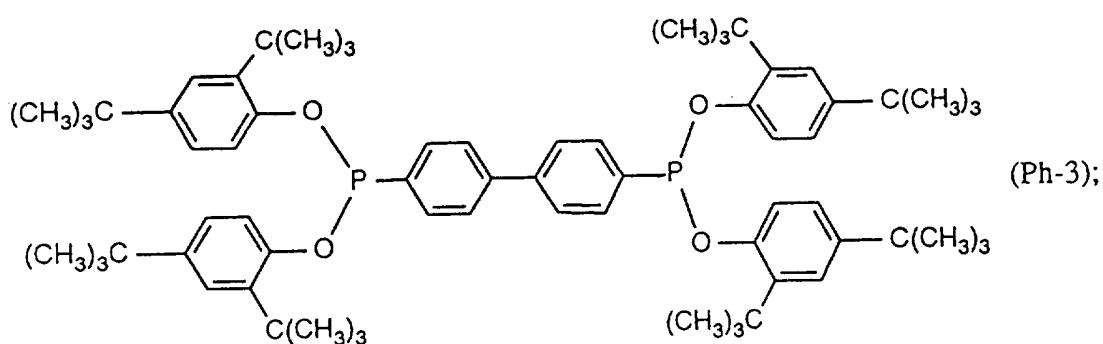
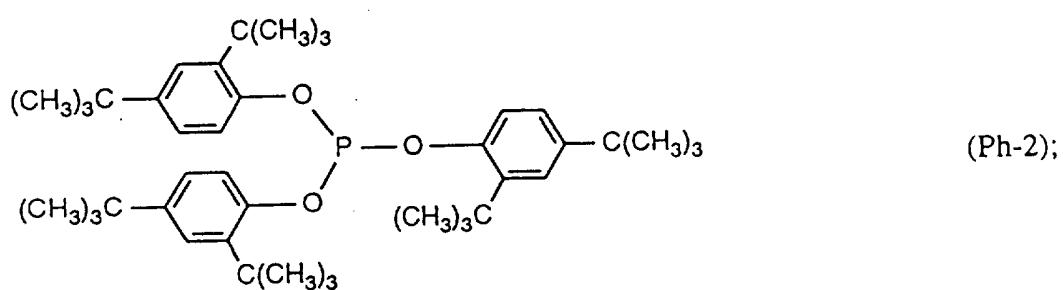
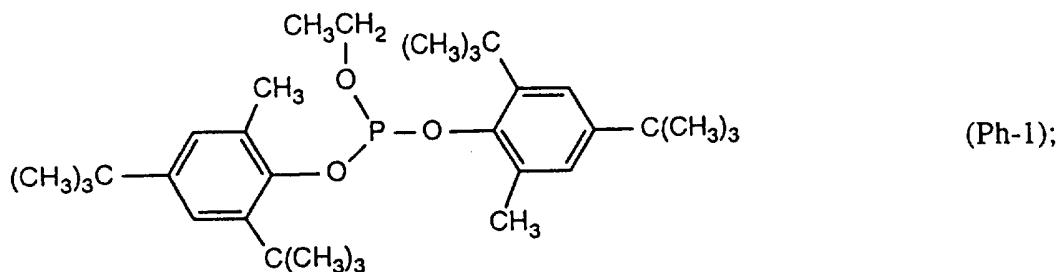
30  $X'$  est une liaison directe ;

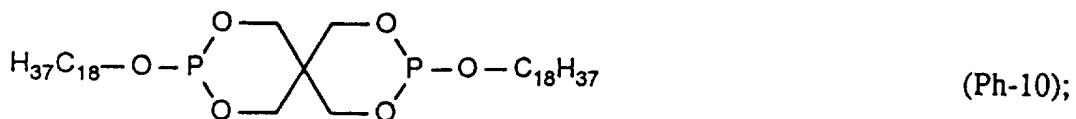
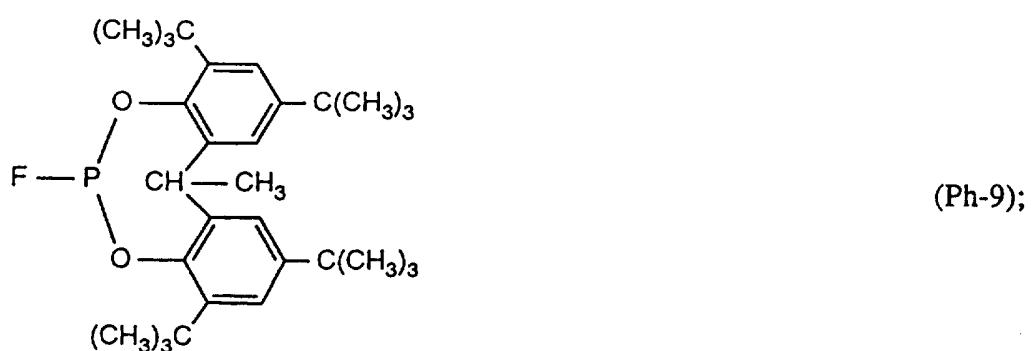
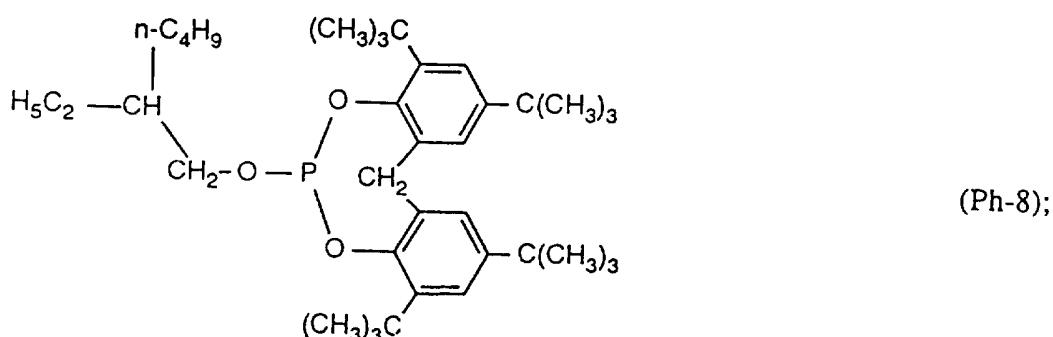
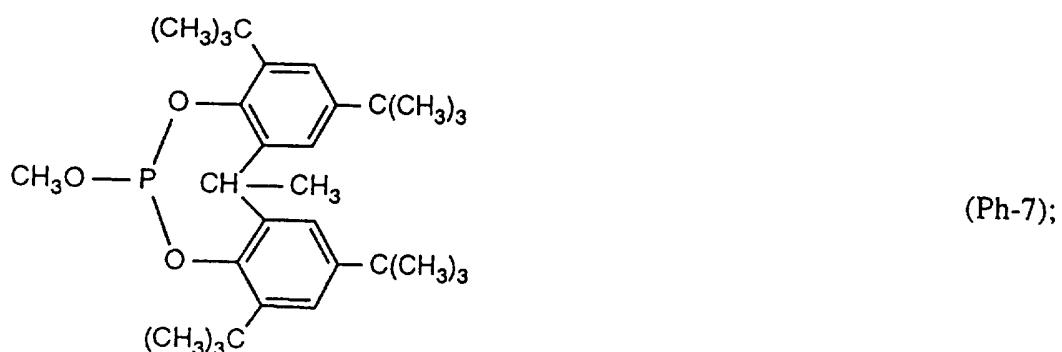
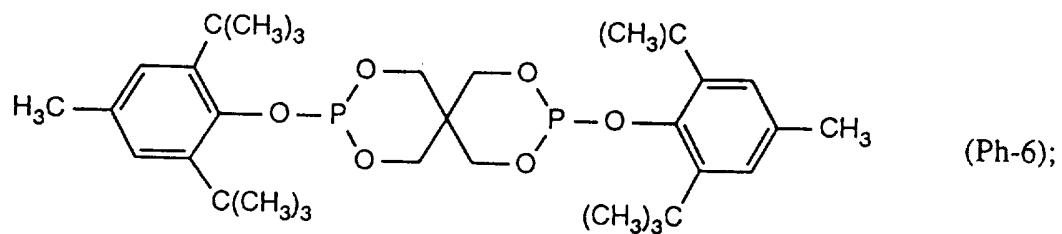
$Y'$  est -O- ; et

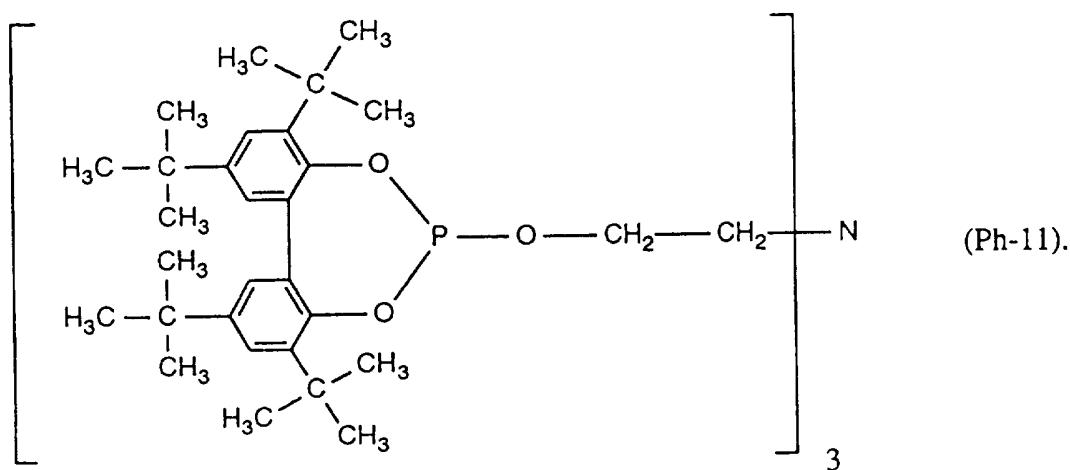
$Z'$  est une liaison directe,  $-CH_2-$  ou  $-CH(CH_3)-$ .

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

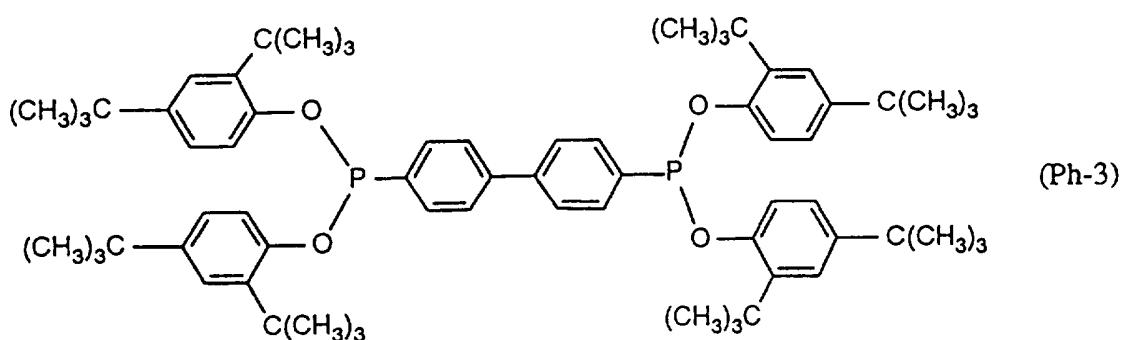
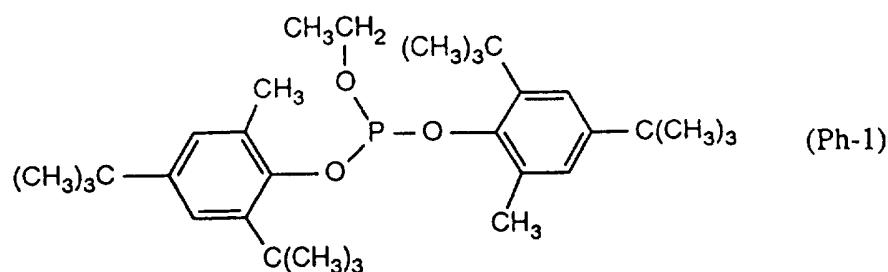
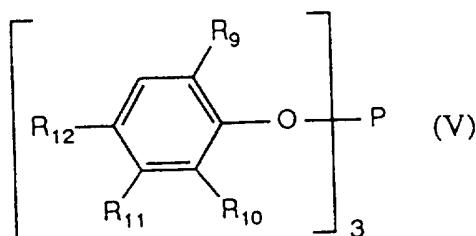


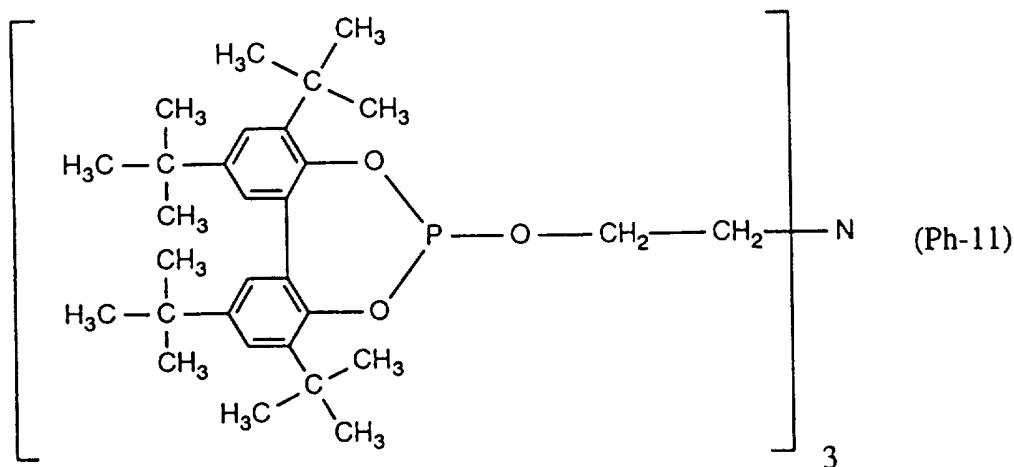




Ces phosphites et phosphonites sont des composés connus, et certains d'entre eux sont disponibles dans le commerce.

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

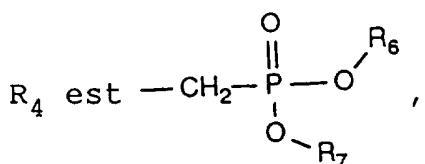
10  $n$  est le nombre 1 ou 3,

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

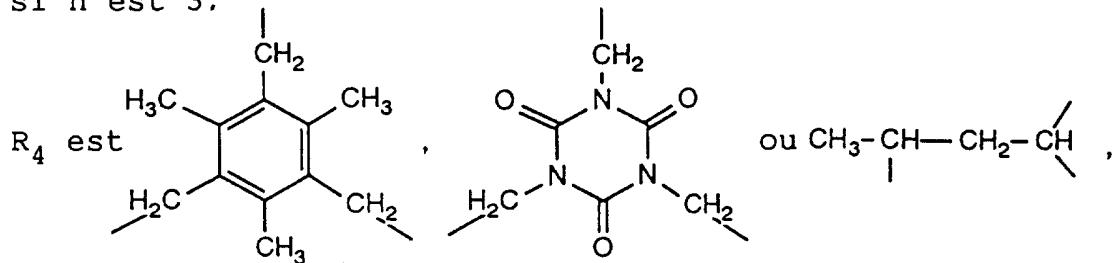
$R_2$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_8$ , phényle ou benzyle,

15  $R_3$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

si  $n$  est 1,



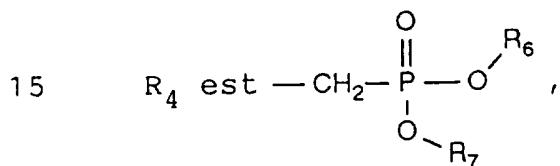
si  $n$  est 3,



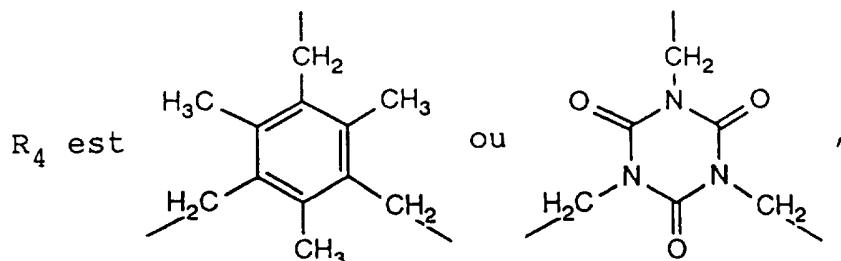
$R_5$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle,  
 $R_6$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$  ou  $\frac{M^{r+}}{r}$ ,  
 $R_7$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ ,  
 $M^{r+}$  est un cation métallique de valence  $r$ , et  
5       $r$  est 1, 2 ou 3.

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,

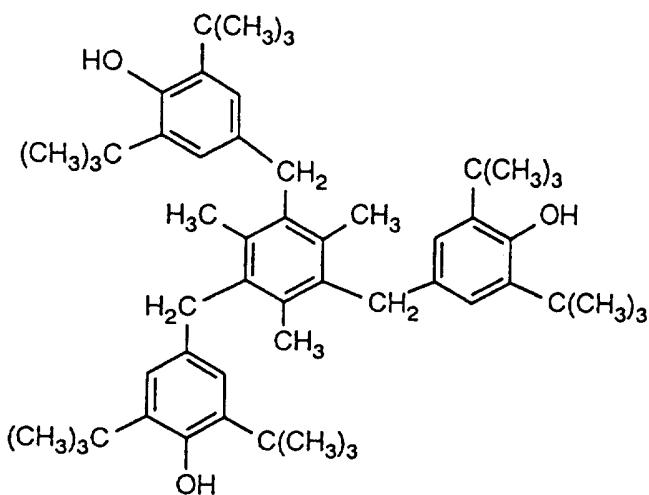


si n est 3,

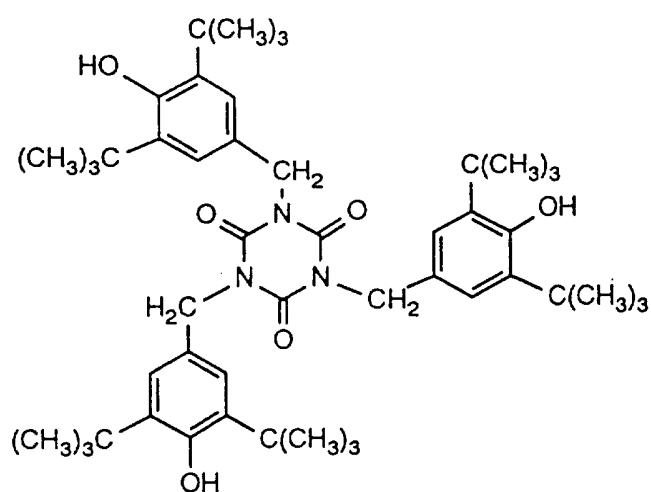


$R_6$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou  $\frac{M^{r+}}{r}$ ,  
 $R_7$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ ,  
20      $M^{r+}$  est le calcium, et  
 $r$  est 2.

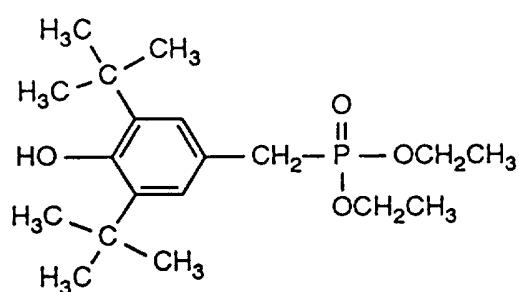
On donne une préférence toute particulière aux compositions comprenant comme composant (c)(i) un composé de formule



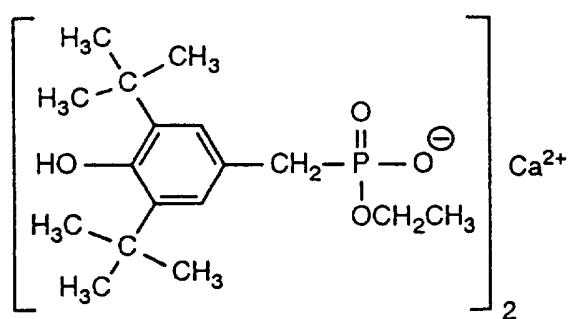
Irganox® 1330 (Ciba-Geigy)



Irganox® 3114 (Ciba-Geigy)



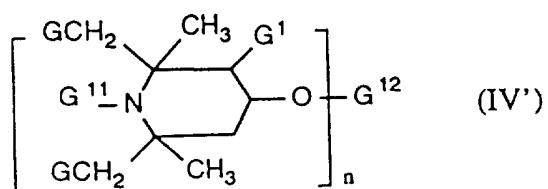
Irganox® 1222 (Ciba-Geigy)



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 5 un radical de formule III ou IV.

(a') Composés de formule IV'



dans laquelle

n est un nombre de 1 à 4,

10 G et G<sup>1</sup> sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe méthyle,

15 G<sup>11</sup> est l'hydrogène, l'oxygène, un groupe hydroxyle, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alcynyle en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, phénylalcoxy en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, alcanoyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, alcanoxyloxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, benzyloxy, glycidyle ou un groupe de formule -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z où Z est l'hydrogène, un groupe méthyle ou phényle, G<sup>11</sup> étant de préférence H, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, allyle, benzyle, acétyle ou acroyle, et

20 G<sup>12</sup>, si n est 1, est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 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, araliphaticque, 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,

5 chaque acide carboxylique pouvant être substitué dans la portion aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique par 1 à 3 groupes  $-COOZ^{12}$  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,

10         $G^{12}$ , 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 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  $-COOZ^{12}$ ,

20         $G^{12}$ , 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  
-COOZ<sup>12</sup>, d'un acide tricarbamique aromatique ou d'un  
acide phosphoré, ou est un radical silyle trivalent,  
et

$G^{12}$ , 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  $(-CO)_nR$  où  $n$  est tel que défini ci-dessus, et la signification de  $R$  ressort de la définition donnée.

Des substituants alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 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.

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*-tridécyle, *n*-tétradécyle, *n*-hexadécyle ou *n*-octadécyle.

5 Le groupe alcényle en  $C_3-C_8$  pour  $G^{11}$  peut être, par exemple, un groupe 1-propényle, allyle, méthallyle, 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 alcanoyle en  $C_1-C_8$  pour  $G^{11}$  est, par exemple, un groupe formyle, propionyle, butyryle, octanoyle, mais de préférence acétyle, et le groupe alcenoyle en  $C_3-C_5$  pour  $G^{11}$  est en particulier le groupe acroyle.

20 Si  $G^{12}$  est un radical monovalent d'un acide carboxylique, c'est par exemple un radical acétyle, caproyle, stéaroyle, acroyle, méthacroyle, benzoyle ou  $\beta$ -(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 malonyle, succinyle, glutaryle, adipoyle, subéroyle, sébacoyle, maléoyle, itaconyle, phthaloyle, dibutylmalonyle, dibenzylmalonyle, butyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonyle ou bicycloheptènedicarboneyle.

35 Si  $G^{12}$  est un radical trivalent d'un acide tricarboxylique, c'est par exemple un radical trimelloyle, citryle ou nitrilotriacétyle.

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.

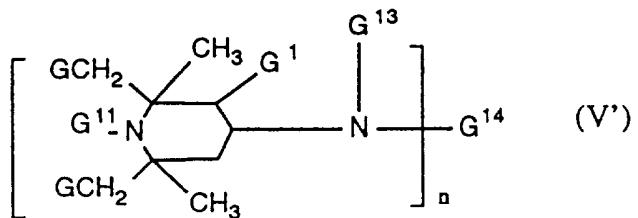
Si  $G^{12}$  est un radical divalent d'un acide dicarboxylique, c'est par exemple un radical hexaméthylènedicarbamoyle ou 2,4-toluylènedicarbamoyle.

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 diacyle 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)  $\beta$ -(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-30 pipéridine-4-yle)
- 16) phtalate de bis(1-allyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- 17) 1-hydroxy-4- $\beta$ -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)
- 10 26) hexane-1',6'-bis(4-carbamoyloxy-1-*n*-butyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine)
- 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'



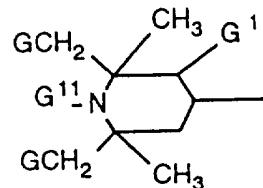
dans laquelle

n est le nombre 1 ou 2,

G, G<sup>1</sup> et G<sup>11</sup> sont tels que définis en (a'),

30 G<sup>13</sup> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hydroxy-alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, aralkyle

en C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, alcanoyle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, benzoyle ou un groupe de formule



et

5 G<sup>14</sup>, si n est 1, est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un groupe alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, un groupe cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> qui est substitué par un groupe hydroxyle, cyano, alcooxy-carbonyle ou carbamide, un groupe glycidyle, un groupe de formule -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-Z ou de formule -CONH-Z, où Z est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou phényle ;

10 10 G<sup>14</sup>, si n est 2, est un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, un groupe arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un groupe xylène, un groupe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- ou un groupe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-D-O- où D est un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> ou cycloalkylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, ou bien, à condition que G<sup>13</sup> ne soit pas un groupe alcanoyle, alcénoyle ou benzoyle, G<sup>14</sup> peut aussi être un groupe 1-oxo-alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, 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, G<sup>13</sup> et G<sup>14</sup> peuvent former ensemble le radical divalent d'un acide 1,2- ou 1,3-dicarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique.

25 Des substituants alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ou en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> généraux sont tels que définis ci-dessus pour (a').

Des substituants cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> généraux sont, en particulier, le groupe cyclohexyle.

30 Le groupe aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> pour G<sup>13</sup> est, en particulier, un groupe phénéthyle et notamment benzyle. Le groupe hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> pour G<sup>13</sup> 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.

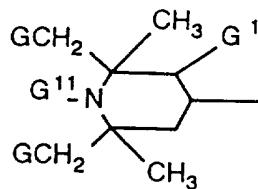
Le groupe alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupe hydroxyle, cyano, alcoxycarbonyle ou carbamide pour  $G^{14}$  peut être, par exemple, un groupe 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, 2-cyanoéthyle, méthoxycarbonylméthyle, 2-éthoxy-carbonyléthyle, 2-aminocarbonylpropyle ou 2-(diméthylamino-carbonyl)éthyle.

Des substituants alkylène en  $C_2-C_{12}$  généraux sont, par exemple, les groupes éthylène, propylène, 2,2-diméthyl-propylène, 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.

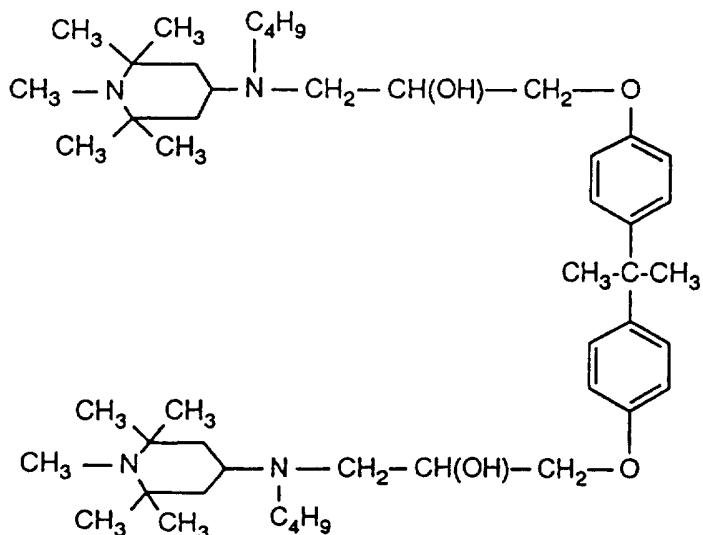
On donne une préférence aux composés de formule  $V'$  dans lesquels  $n$  est 1 ou 2,  $G$  est l'hydrogène,  $G^{11}$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle,  $G^{13}$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$  ou un groupe de formule



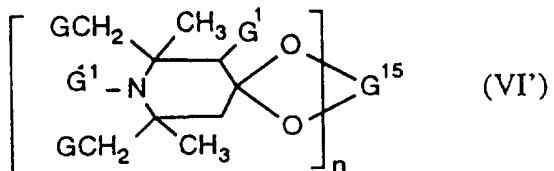
et  $G^{14}$ , dans le cas où  $n = 1$ , est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ , et, dans le cas où  $n = 2$ , est un groupe alkylène en  $C_2-C_8$  ou 1-oxo-alkylène en  $C_2-C_8$ .

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



- 20 47) 4-(bis-2-hydroxyéthylamino)-1,2,2,6,6-pentaméthyl-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, G<sup>1</sup> et G<sup>11</sup> sont tels que définis en (a), et

5 G<sup>15</sup>, si n est 1, est un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, hydroxyalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou acyloxyalkylène en C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> et, si n est 2, G<sup>15</sup> est le groupe (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>.

10 Le groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou hydroxyalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> pour G<sup>15</sup> est, par exemple, un groupe éthylène, 1-méthyléthylène, propylène, 2-éthylpropylène ou 2-éthyl-2-hydroxyméthylpropylène.

15 Le groupe acyloxyalkylène C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> pour G<sup>15</sup> 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

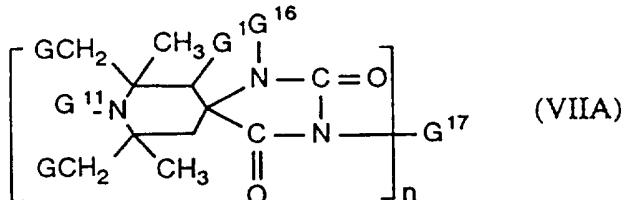
52) 8-aza-2,7,7,8,9,9-hexaméthyl-1,4-dioxaspiro[4.5]décane

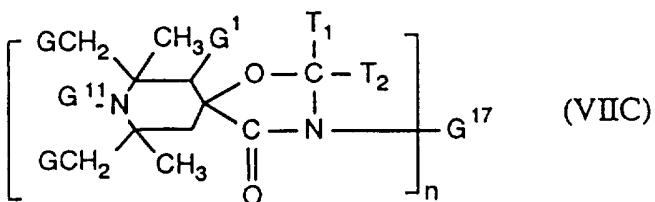
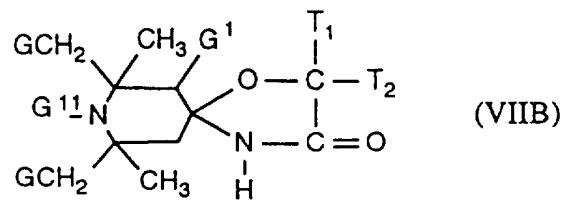
20 53) 9-aza-3-hydroxyméthyl-3-éthyl-8,8,9,10,10-pentaméthyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undécane

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

25 55) 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-spiro-2'-(1',3'-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,  
 $G$ ,  $G^1$  et  $G^{11}$  sont tels que définis en (a'),  
 $G^{16}$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ , allyle,  
5 benzyle, glycidyle ou alcoxyalkyle en  $C_2-C_6$ ,  
 $G^{17}$ , si n est 1, est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ , alcényle en  $C_3-C_5$ , aralkyle en  $C_7-C_9$ , cyclo-alkyle en  $C_5-C_7$ , hydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxyalkyle en  $C_2-C_6$ , aryle en  $C_6-C_{10}$ , glycidyle ou un groupe de 10 formule  $-(CH_2)_pCOO-Q$  ou de formule  $-(CH_2)_p-O-CO-Q$ , où p est 1 ou 2 et Q est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle, et  $G^{17}$ , si n est 2, est un groupe alkylène en  $C_2-C_{12}$ , alcénylène en  $C_4-C_{12}$ , arylène en  $C_6-C_{12}$ , un groupe de formule  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$   
15 où D est un groupe alkylène en  $C_2-C_{10}$ , arylène en  $C_6-C_{15}$ , cycloalkylène en  $C_6-C_{12}$  ou un groupe de formule  $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$  où Z' est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , allyle, benzyle, alcanoyle en  $C_2-C_{12}$  ou benzoyle,  
20  $T_1$  et  $T_2$  sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou un groupe aryle en  $C_6-C_{10}$  ou aralkyle en  $C_7-C_9$  non substitué ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , ou bien  
25  $T_1$  et  $T_2$ , avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, forment un cycle de cycloalcane en  $C_5-C_{14}$ .

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, éthoxy-méthyle, 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.

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.

20 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  $\alpha$ - ou  $\beta$ -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, décaraméthylène 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.

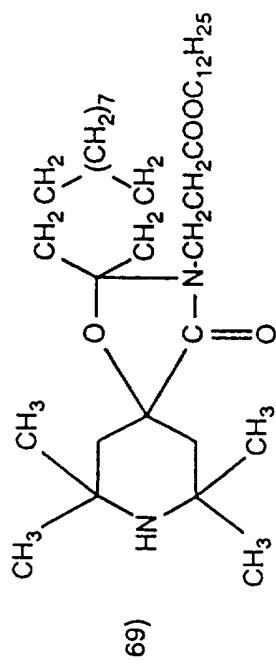
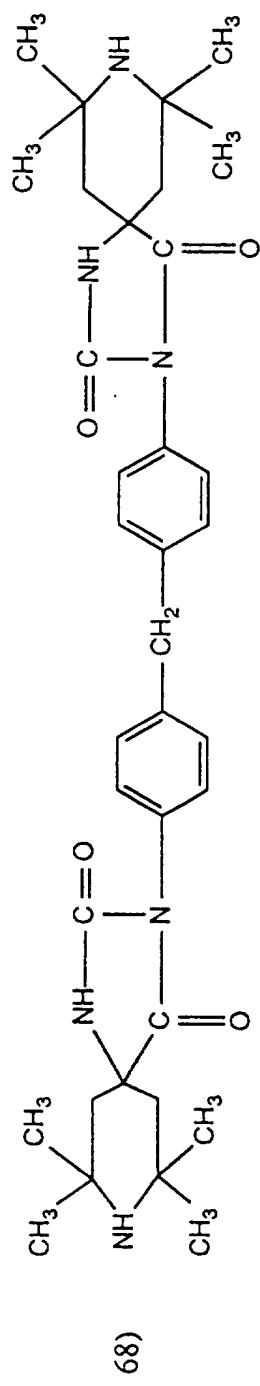
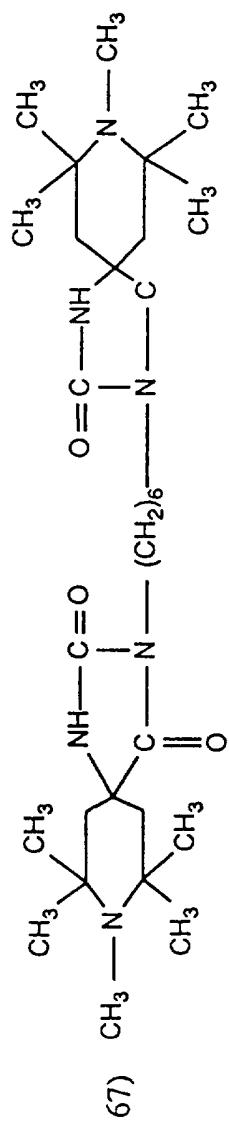
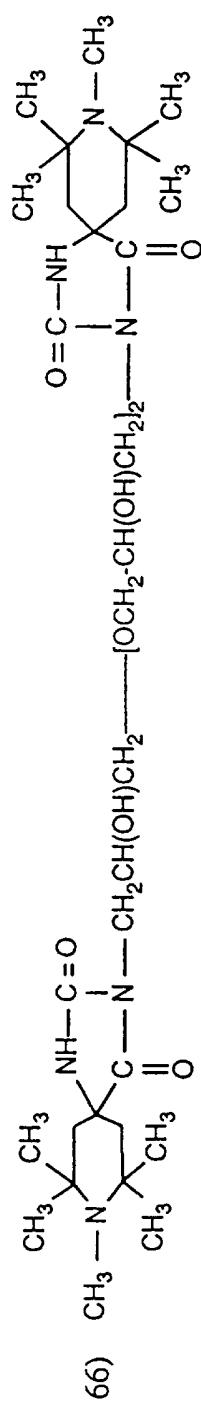
Le groupe alcanoyle en  $C_2-C_{12}$  pour  $Z'$  est, par exemple, un groupe propionyle, butyryle, octanoyle, dodécanoyle, mais de préférence acétyle.

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').

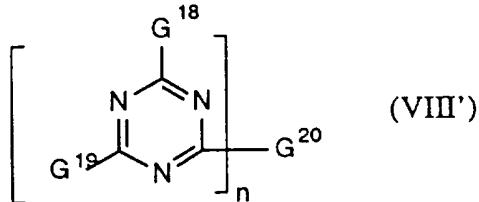
Des exemples de polyalkylpipéridines appartenant à cette classe sont les composés suivants :

- 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  
 15 59) 3-glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentaméthylspiro-[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-oxodispipo-[5.1.11.2]henéicosane  
 64) 2-butyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-4,8-diaza-3-oxospiro-[4.5]décane, et de préférence  
 25 65) 8-acétyl-3-dodécyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tétraméthylspiro[4.5]décane-2,4-dione

et les composés des formules suivantes :



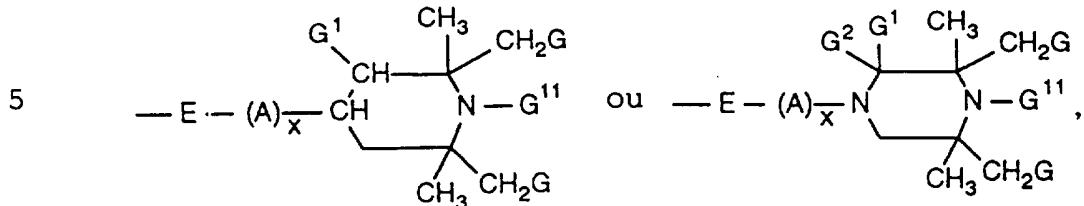
(e') Composés de formule VIII', qui sont eux-mêmes préférés,



dans laquelle

$n$  est le nombre 1 ou 2,

$G^{18}$  est un groupe de formule



où  $G$  et  $G^{11}$  sont tels que définis en (a') ;  $G^1$  et  $G^2$  sont chacun l'hydrogène ou un groupe méthyle ou forment ensemble un substituant =O,

$E$  est  $-O-$  ou  $-NG^{13}$ ,

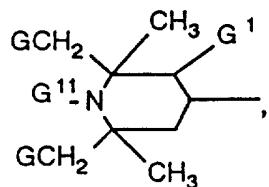
10  $A$  est un groupe alkylène en  $C_2-C_6$  ou  $-(CH_2)_3-O-$  et  $x$  est le nombre 0 ou 1,

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

15  $G^{19}$  est identique à  $G^{18}$  ou est l'un des groupes  $-NG^{21}G^{22}$ ,  $-OG^{23}$ ,  $-NHCH_2OG^{23}$  ou  $-N(CH_2OG^{23})_2$ ,

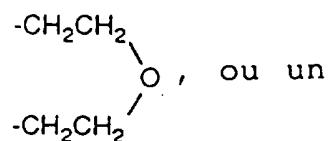
$G^{20}$ , si  $n = 1$ , est identique à  $G^{18}$  ou  $G^{19}$ , et, si  $n = 2$ , est un groupe  $-E-B-E-$  où  $B$  est un groupe alkylène en  $C_2-C_8$  ou un groupe alkylène en  $C_2-C_8$  qui est interrompu par 1 ou 2 groupes  $-N(G^{21})-$ ,

20  $G^{21}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ , cyclohexyle, benzyle ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou un groupe de formule

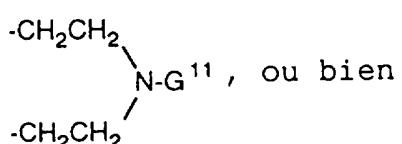


$G^{22}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ , cyclohexyle, benzyle ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , et  $G^{23}$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$  ou phényle, ou bien  $G^{21}$  et  $G^{22}$  forment ensemble un groupe alkylène en  $C_4-C_5$

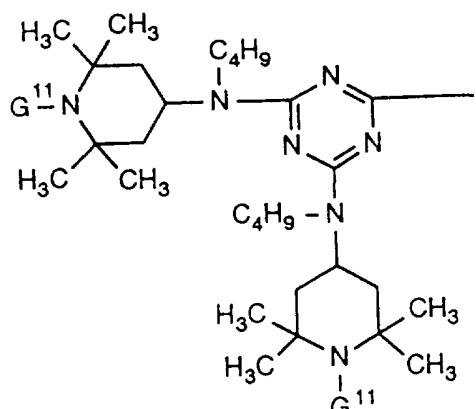
5 ou oxa-alkylène en  $C_4-C_5$  tel que



groupe de formule



$G^{21}$  est un groupe de formule



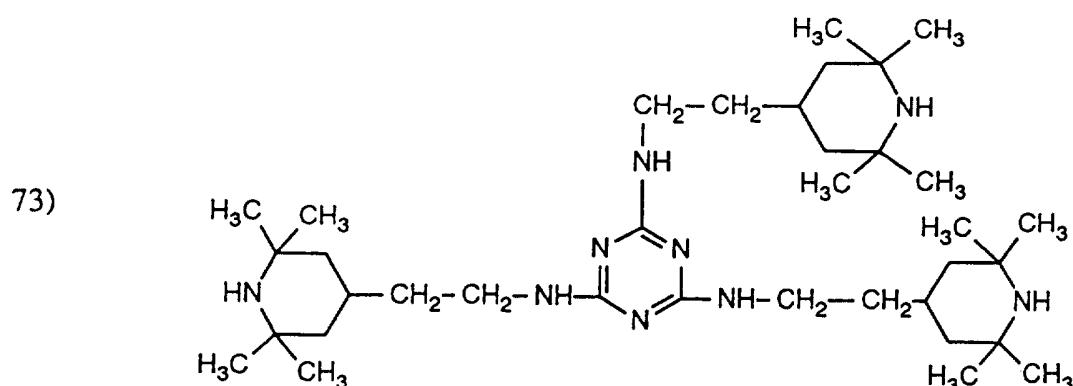
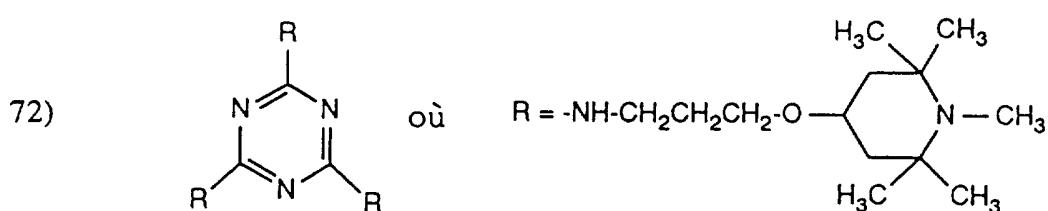
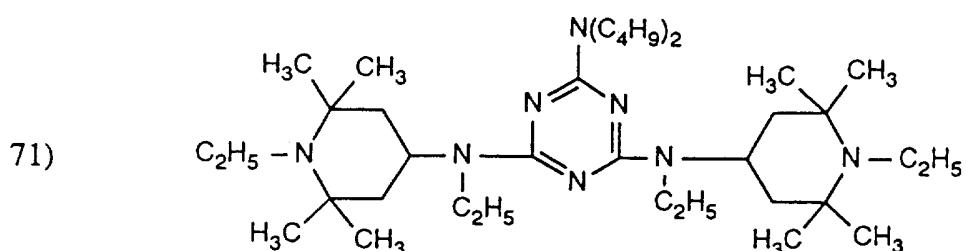
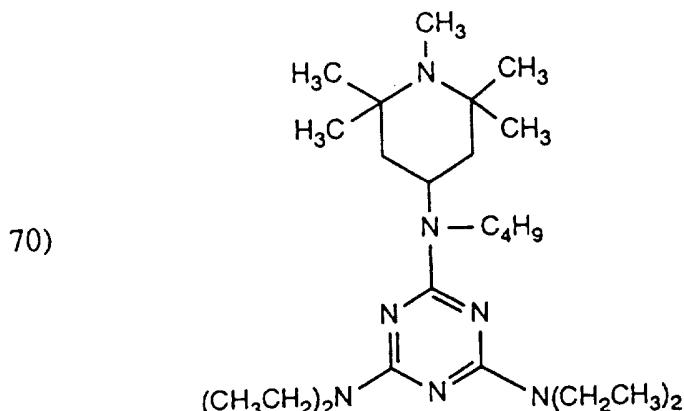
Des substituants alkyle en  $C_1-C_{12}$  généraux sont, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, *n*-butyle, 10 *sec*-butyle, *tert*-butyle, *n*-hexyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, *n*-nonyle, *n*-décyle, *n*-undécyle et *n*-dodécyle.

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

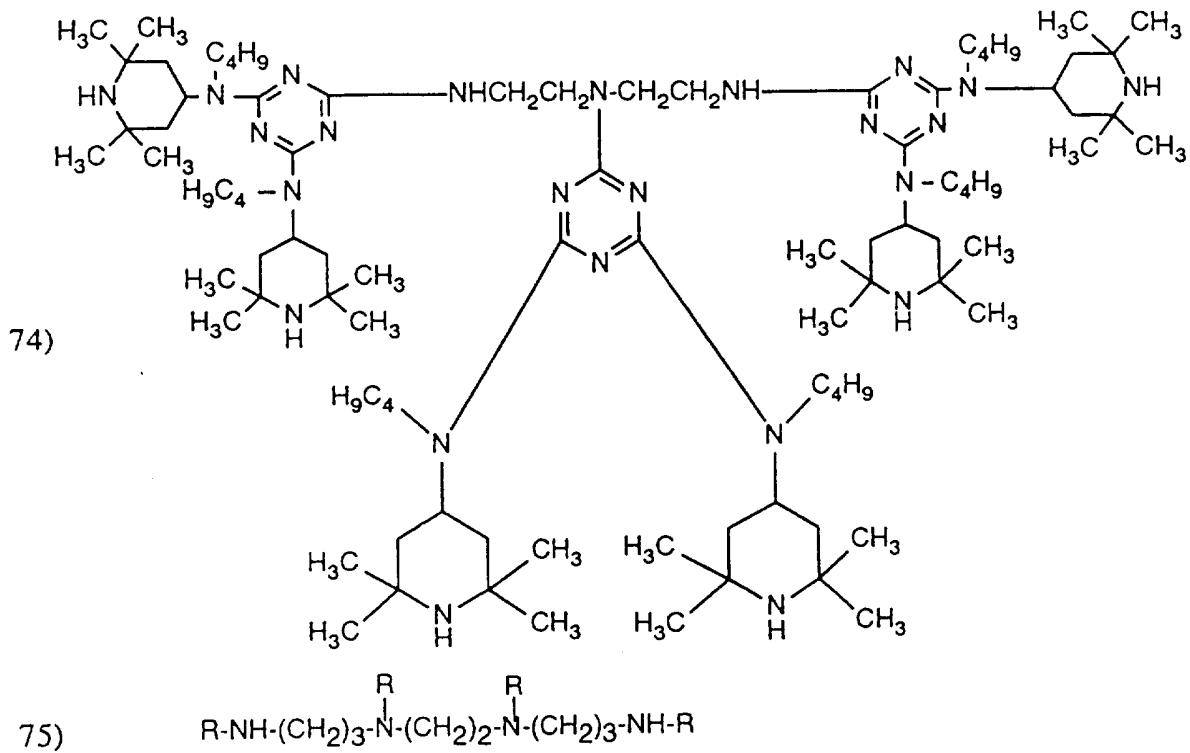
Le groupe alkylène en  $C_2-C_6$  pour A est, par exemple, un groupe éthylène, propylène, 2,2-diméthylpropylène, tétraméthylène ou hexaméthylène.

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.

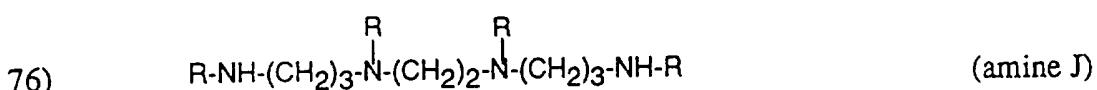
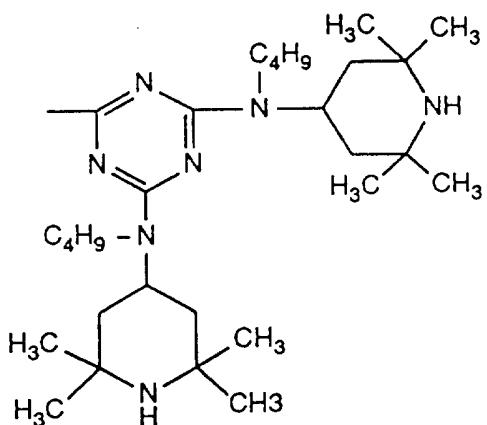
Des exemples de polyalkylpipéridines appartenant à cette classe sont les composés des formules suivantes :



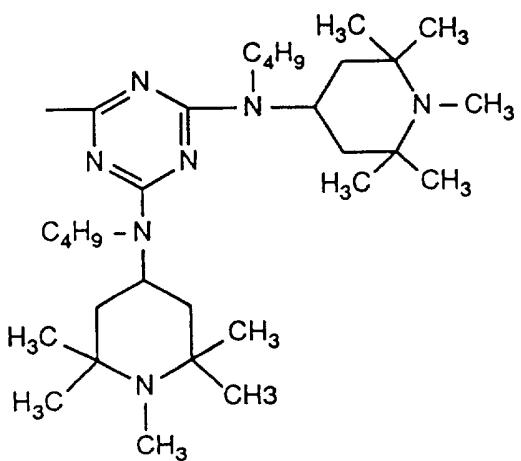
31



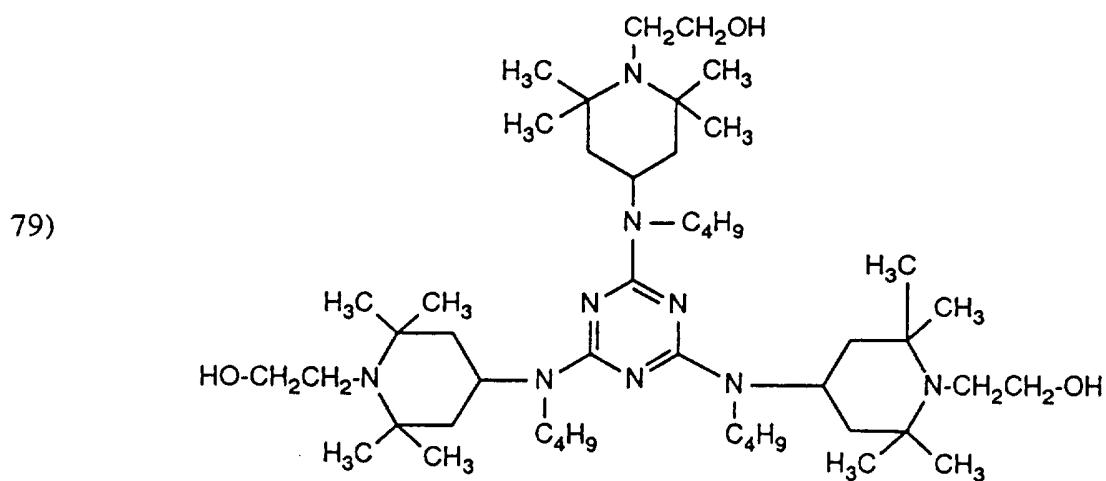
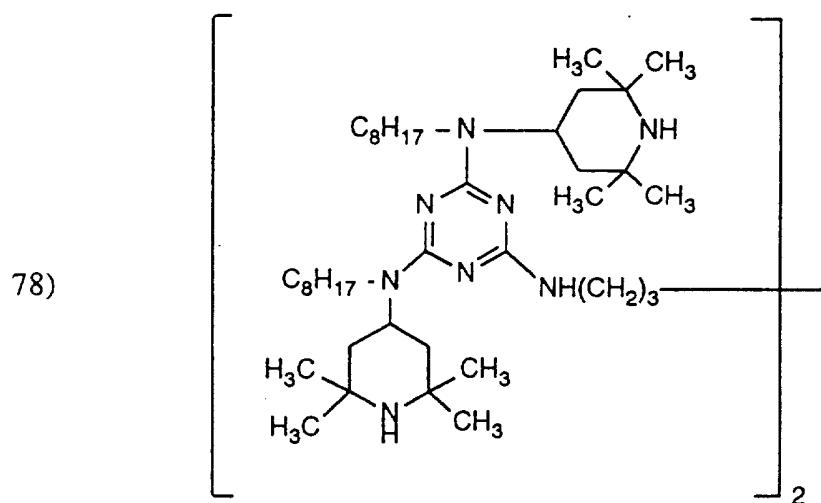
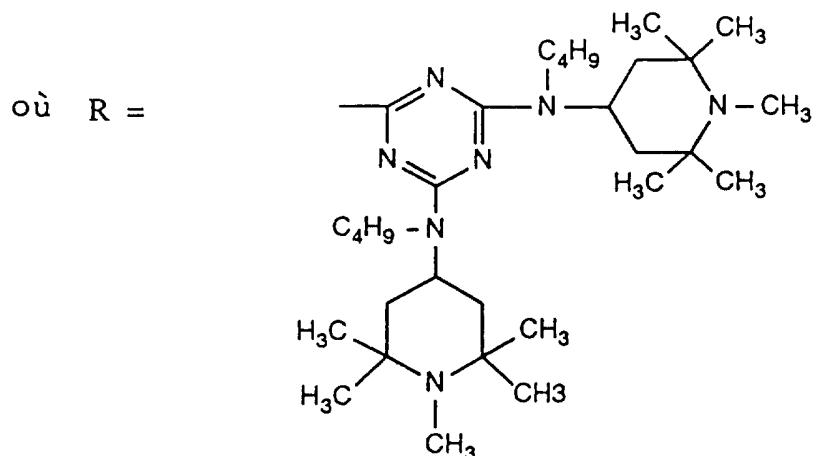
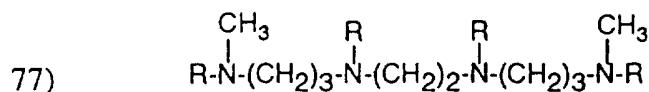
ou . R =



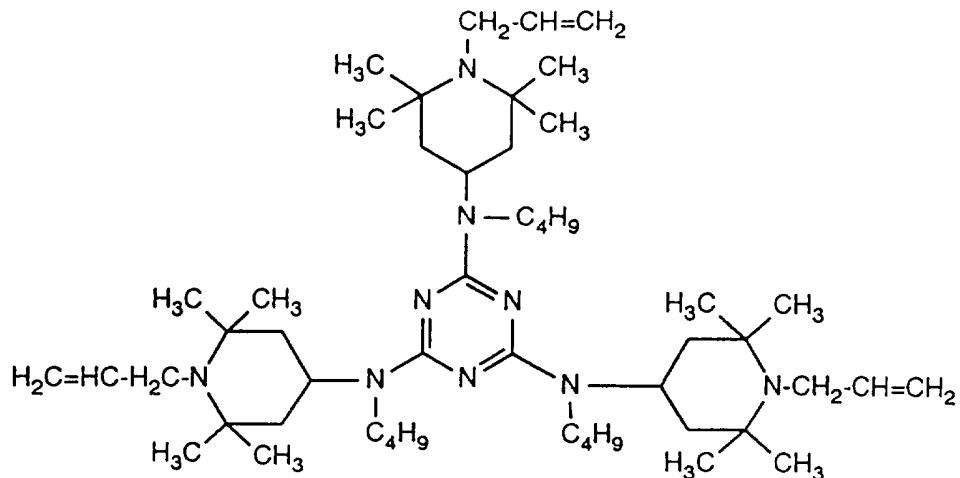
ou . R =



32



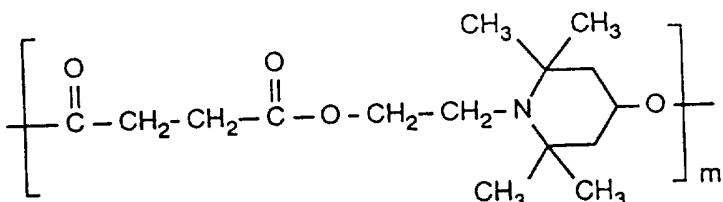
80)



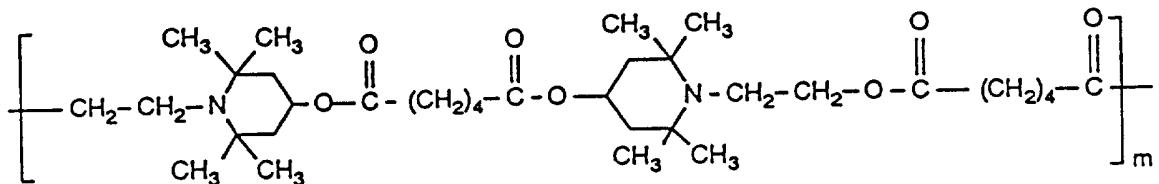
5 (f') Composés oligomères ou polymères dont le motif structural récurrent contient un radical 2,2,6,6-tétraalkyl-pipéridinyle, en particulier des polyesters, polyéthers, polyamides, polyamines, polyuréthannes, polyurées, polyaminotriazines, poly(méth)acrylates, poly(méth)acrylamides et leurs copolymères 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 :

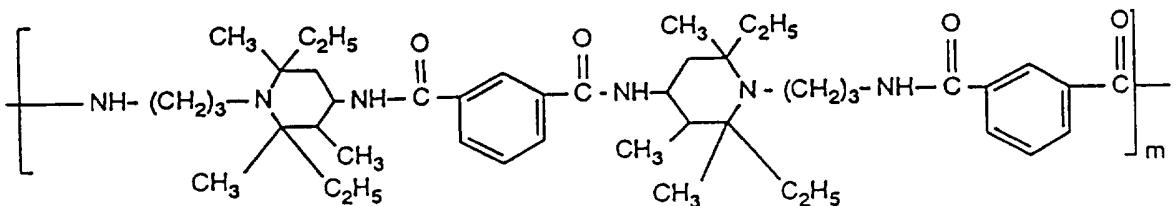
81)



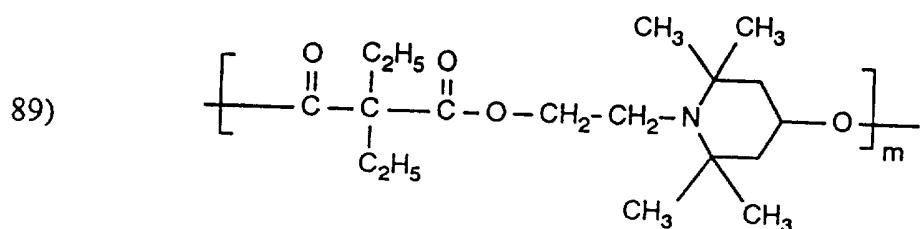
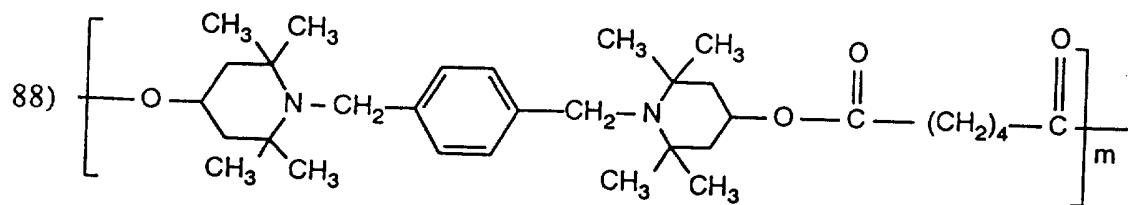
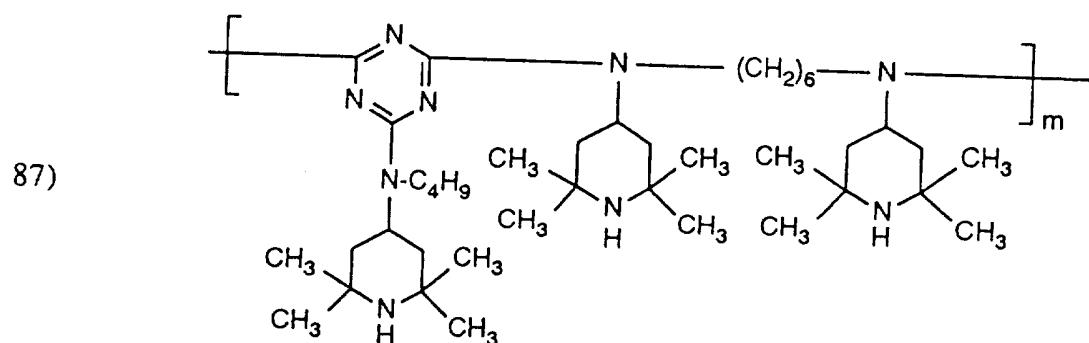
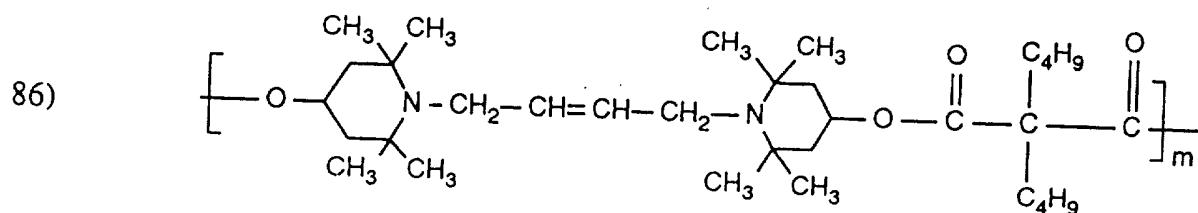
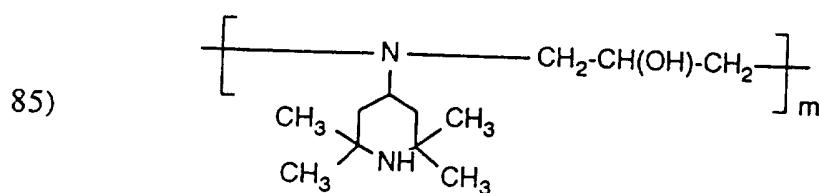
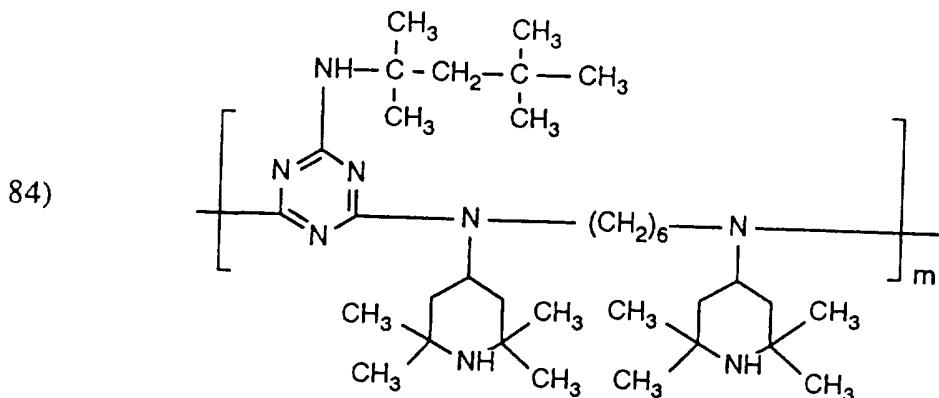
82)

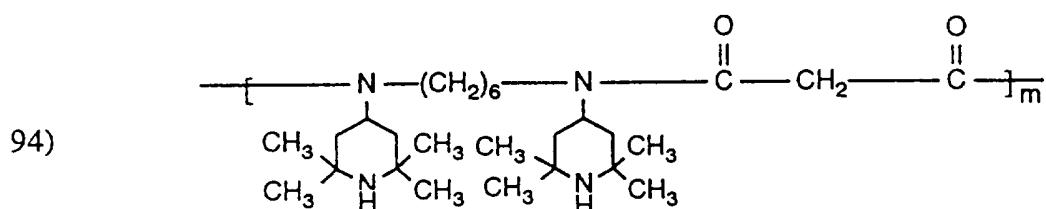
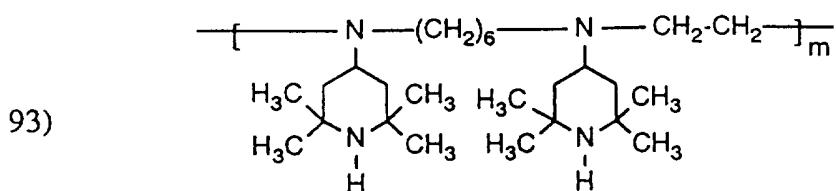
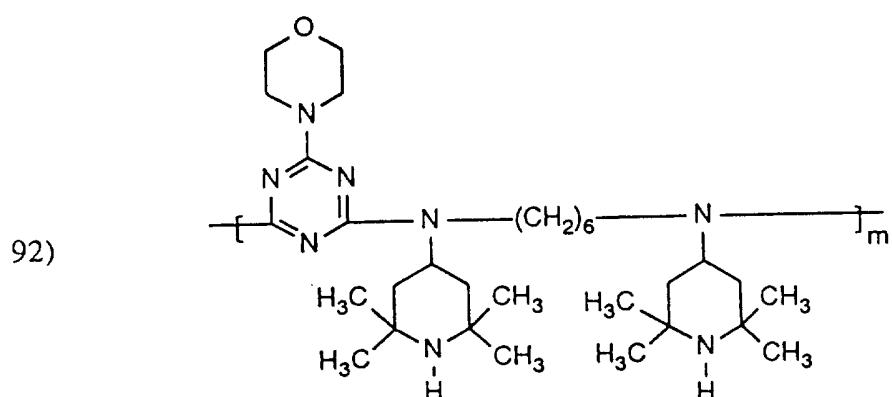
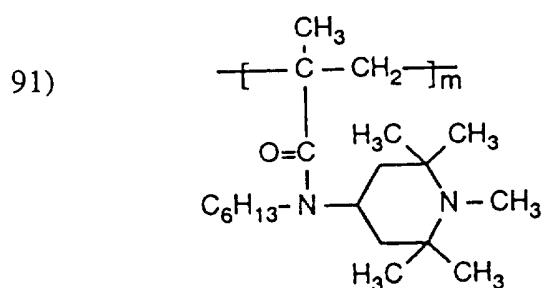
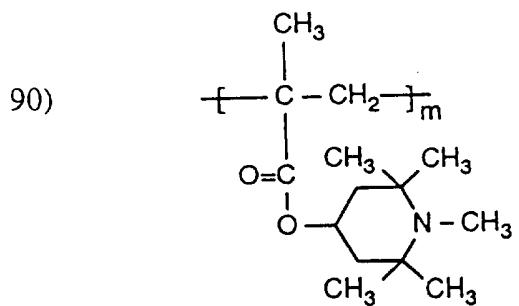


83)

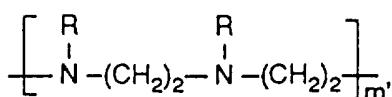


34

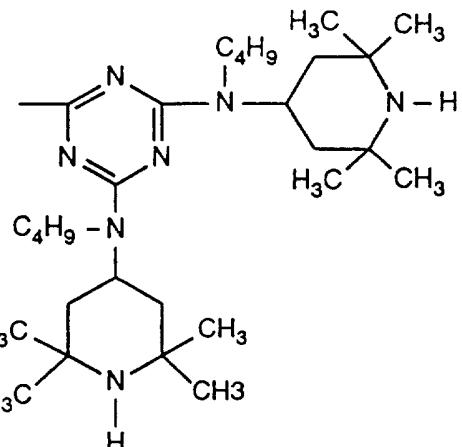




95)

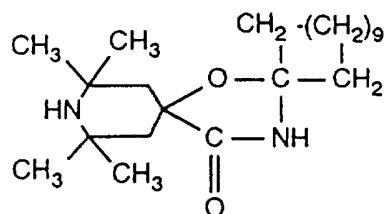


où R =

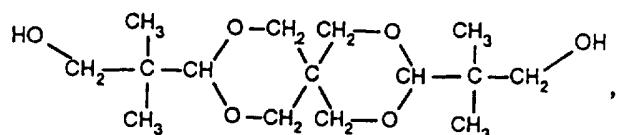


ou est une ramification dans la chaîne  $-(\text{CH}_2)_2 - \text{N} \left[ \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{m} \end{array} \right]_{m''}$  ; chacun de  $m'$  et  $m''$  est un nombre entier compris dans l'intervalle de 0 à 200, à condition que  $m' + m'' = m$ .

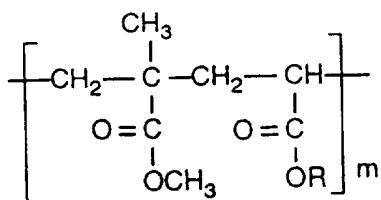
D'autres exemples de composés polymères sont les 5 produits de la réaction de composés de formule



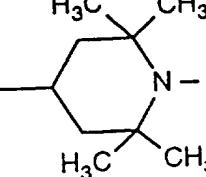
avec l'épichlorhydrine ; les polyesters préparés à partir d'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique et d'un alcool difonctionnel de formule

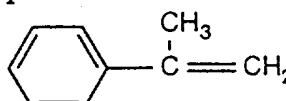


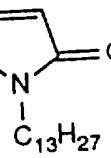
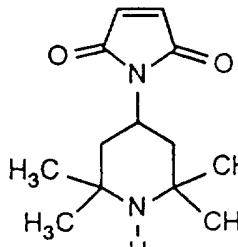
10 dans lesquels les chaînes latérales carboxyliques partant de l'acide tétracarboxylique ont été estérifiées par la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine ; les composés de formule



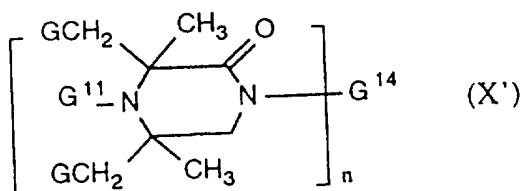
dans lesquels environ un tiers des radicaux R sont  $-\text{C}_2\text{H}_5$  et

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 

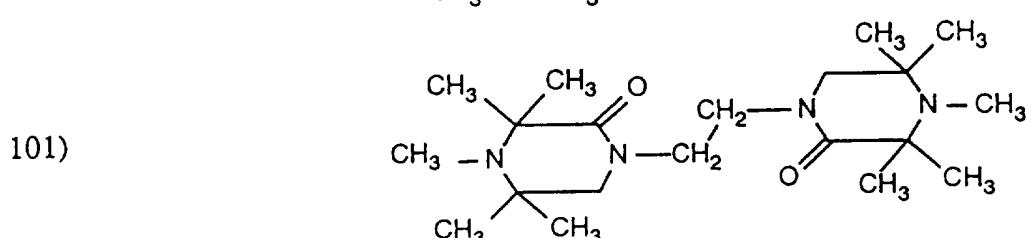
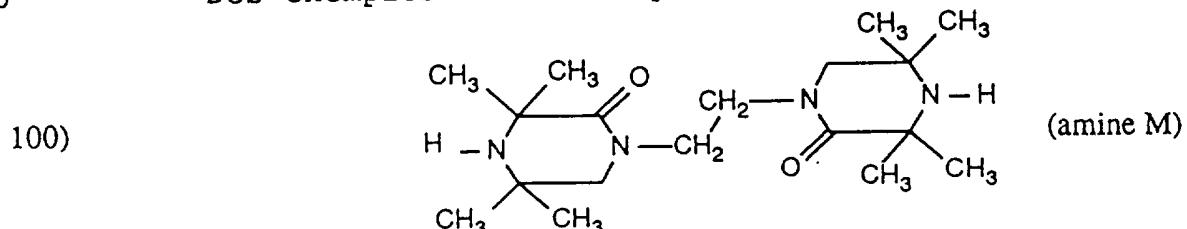
5 et de 1 de chacun des motifs  et .

(g') Composés de formule X'

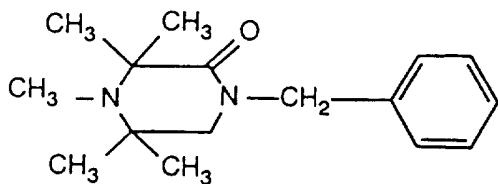


dans laquelle n est le nombre 1 ou 2, G et  $\text{G}^{11}$  sont tels que définis en (a') et  $\text{G}^{14}$  est tel que défini en (b') , mais  $\text{G}^{14}$  ne peut pas être  $-\text{CONH-Z}$  ni  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}-\text{O}-$ .

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  $G^1$  sont chacun l'hydrogène, et

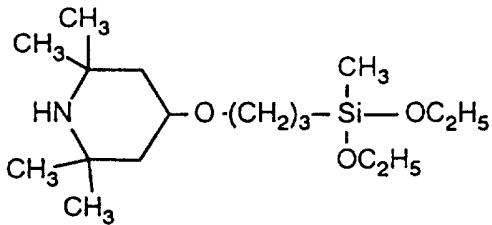
$G^{11}$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , et 10  $G^{12}$ , si  $n = 1$ , est un radical de formule  $-(C_jH_{2j})-$  Si  $(Z')_2Z''$  où j est un nombre entier compris dans l'intervalle de 2 à 5, et  $Z'$  et  $Z''$  sont chacun, indépendamment l'autre, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou 15 alcoxy en  $C_1-C_4$ , et

$G^{12}$ , si  $n = 2$ , est un radical d'un acide dicarboxylique aliphatique ayant 2 à 12 atomes de carbone, qui peut être substitué par  $-COOZ^{12}$  où  $Z^{12}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ ,

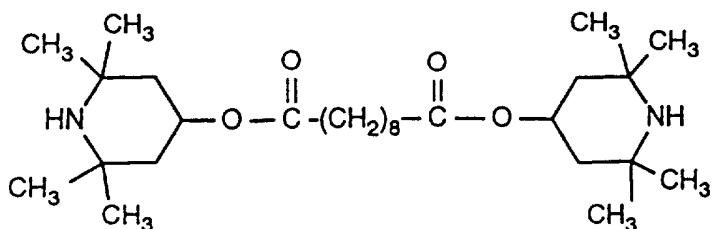
$G^{12}$ , si  $n = 3$ , est un radical d'un acide tricarboxylique aromatique ayant 9 à 15 atomes de carbone,

$G^{12}$ , si  $n = 4$ , est un radical d'un acide tétracarboxylique aliphatique ayant 8 à 12 atomes de carbone.

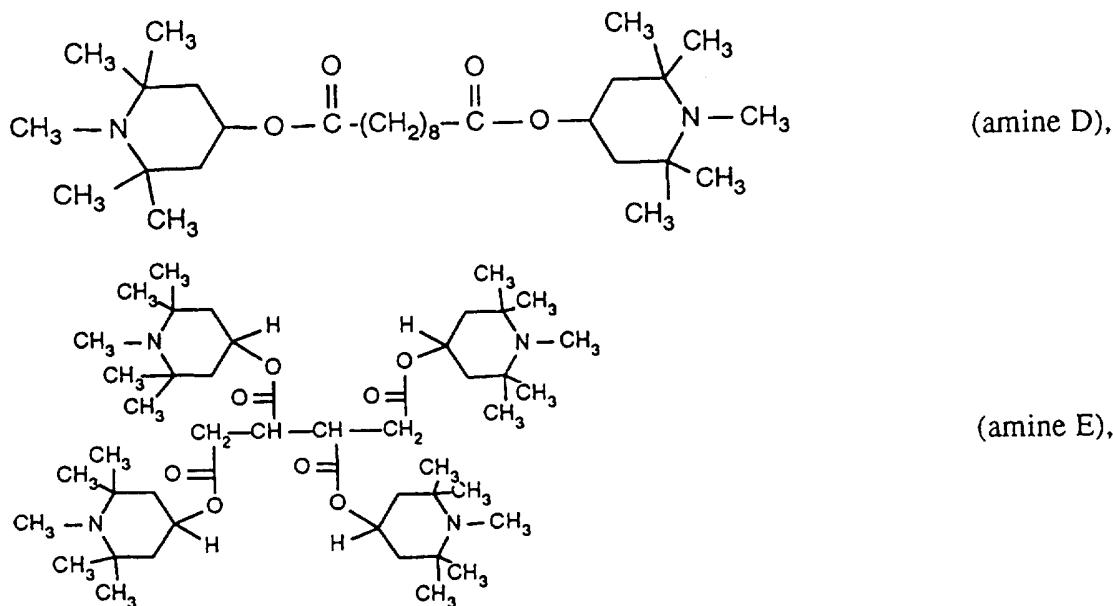
20 Des amines d'un intérêt industriel particulier appartenant à cette classe sont les composés des formules



(amine B),



(amine C),



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,

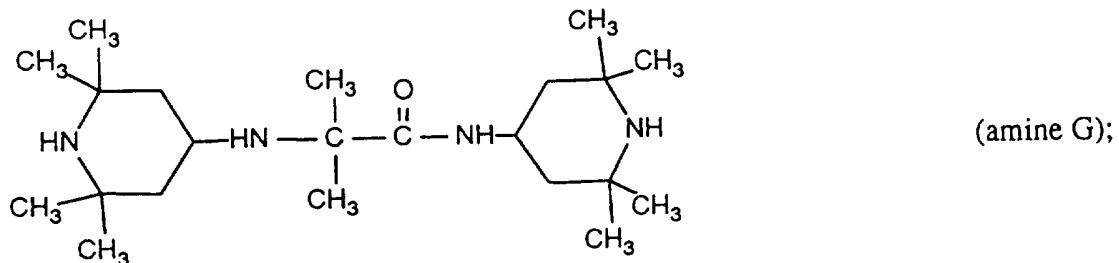
G et  $G^1$  sont chacun l'hydrogène,

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

$G^{13}$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_2$ , 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 cette classe est le composé de formule

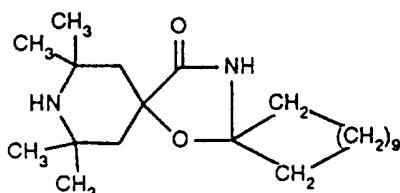


- les composés de formule VIIIC dans lesquels

n est 1,

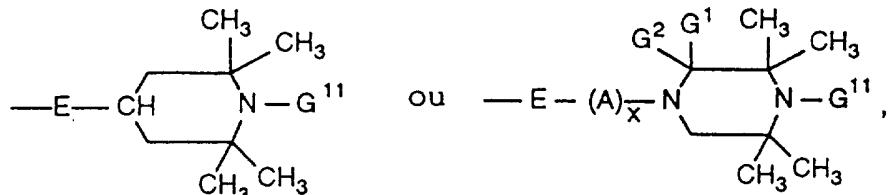
$G$ ,  $G^1$  et  $G^{17}$  sont chacun l'hydrogène,

G<sup>11</sup> est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et  
 T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés,  
 forment un cycle de cycloalcane en C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> ;  
 une amine d'un intérêt industriel particulier appartenant à  
 5 cette classe est le composé de formule

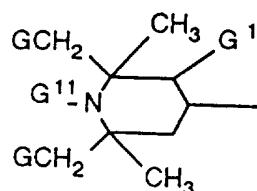


(amine H);

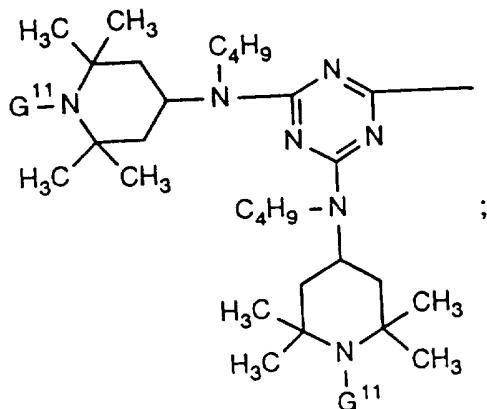
- les composés de formule VIII' dans lesquels  
 n est 1 ou 2,  
 G<sup>18</sup> et G<sup>19</sup> sont chacun un groupe de formule



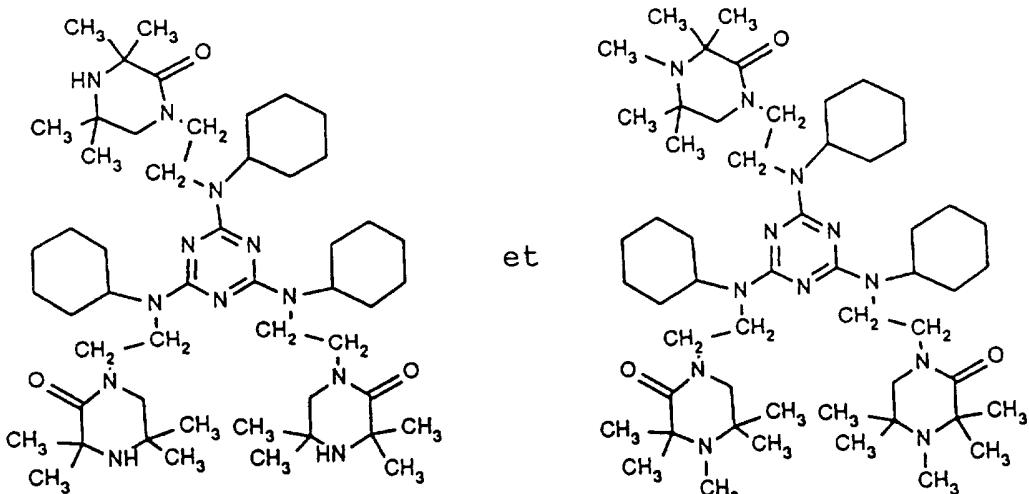
10 G<sup>11</sup> est l'hydrogène ou un groupe méthyle,  
 G<sup>1</sup> et G<sup>2</sup> sont chacun l'hydrogène ou forment ensemble un  
 substituant =O,  
 E est -O- ou -NG<sup>13</sup>-,  
 A est un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> et x est le nombre  
 15 0 ou 1,  
 G<sup>13</sup> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ou  
 cyclohexyle,  
 G<sup>20</sup>, si n = 1, est identique à G<sup>18</sup> et, si n = 2, est un  
 groupe -E-B-E- où B est un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou  
 20 un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> interrompu par 1 ou 2  
 groupes -N(G<sup>21</sup>)-,  
 G<sup>21</sup> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cyclohexyle, benzyle  
 ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupe de formule



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

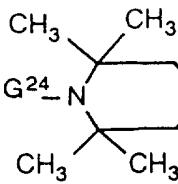


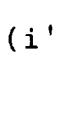
des amines à empêchement stérique d'un intérêt industriel particulier appartenant à cette classe sont le composé (76) décrit ci-dessus [= amine J] et les composés de 5 formules



(amines K et L) ;

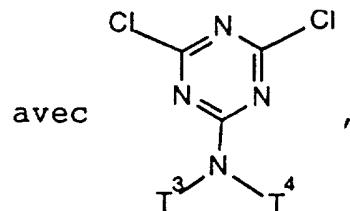
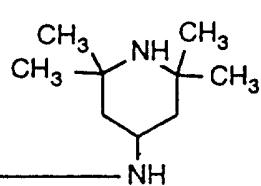
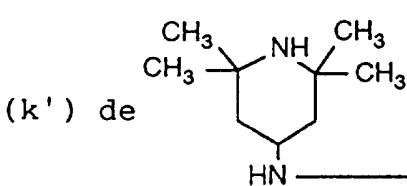
- les composés de formule  $x'$  dans lesquels  $n$  est 2,  $G^{11}$  est 10 l'hydrogène ou un groupe méthyle et  $G^{14}$  est un groupe alkylène en  $C_2-C_{12}$  ; une amine d'un intérêt industriel particulier appartenant à cette classe est le composé (100) décrit ci-dessus [= amine M] ; et - les composés oligomères contenant 2 à 10 motifs récurrents, pouvant être obtenus par réaction



(i') de  $G^{24}$ -N--O-H où  $G^{24}$  est un groupe hydroxy-

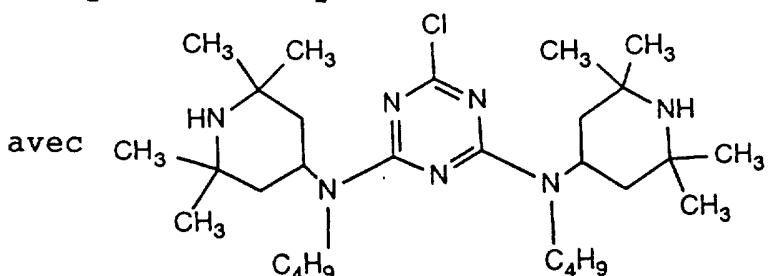
alkyle en  $C_2-C_5$ , avec un acide dicarboxylique aliphatic en  $C_2-C_{12}$  ou un dérivé réactif approprié tel qu'un diester, le dichlorure ou l'anhydride ;

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  $C_2-C_6$ ,  $T^3$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou cyclohexyle,  $T^4$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , ou bien  $T^3$  et  $T^4$  forment ensemble un groupe alkylène en  $C_4-C_6$  ou oxa-alkylène en  $C_3-C_5$  ;

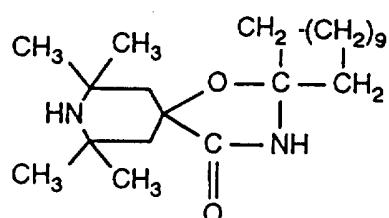
15 (l') de  $H_2N-A-NH-A-NH_2$



et  $Br-A-Br$ ,

où A est un groupe alkylène en  $C_2-C_6$  ;

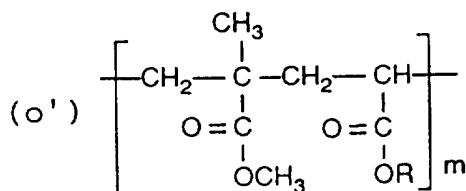
(m') de composés de formule



20 avec l'épichlorhydrine ;

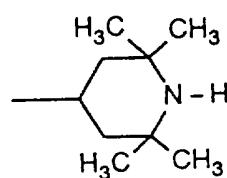
(n') de  avec  et 

et ceux de formule



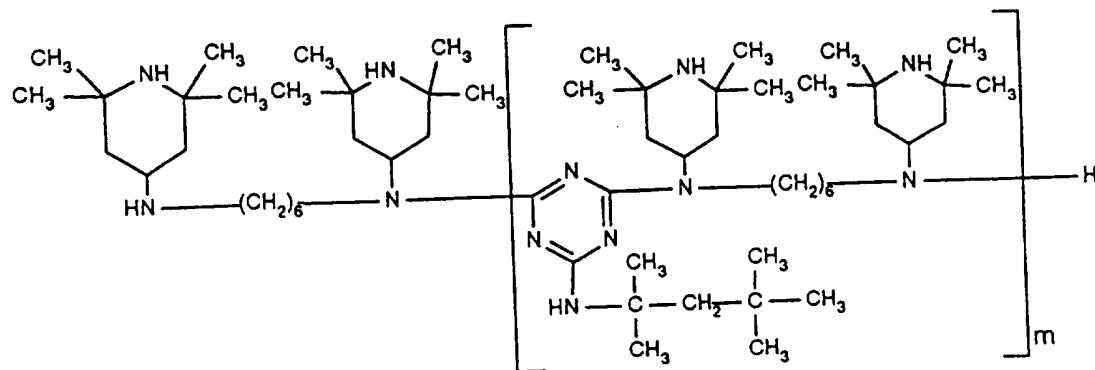
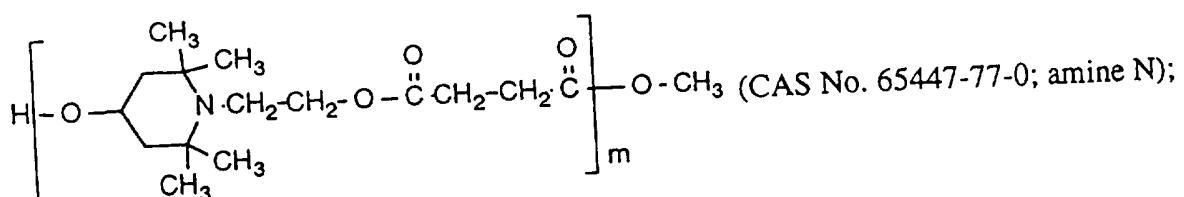
dans lesquels environ un tiers

des radicaux R sont  $-C_2H_5$  et les autres sont

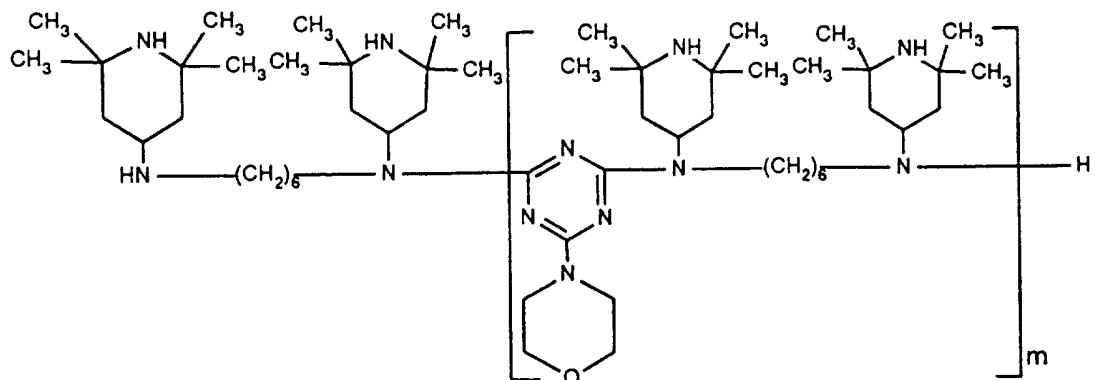


5  , et  $m$  est un nombre compris dans l'intervalle

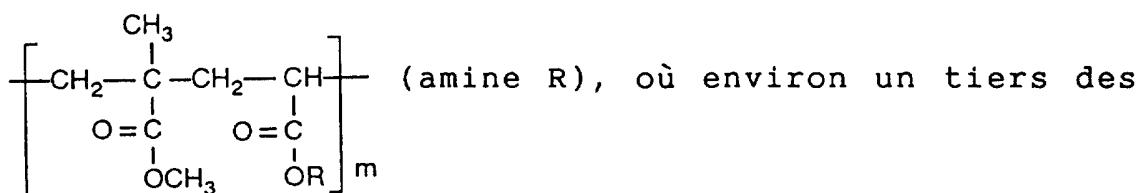
valle de 2 à 10 ; des amines oligomères d'un intérêt industriel particulier comprennent également celles de formules ( $m$  est ici encore un nombre compris dans l'intervalle de 2 à 10)



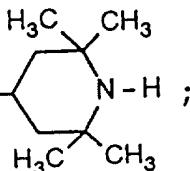
(CAS No. 70624-18-9; amine P);



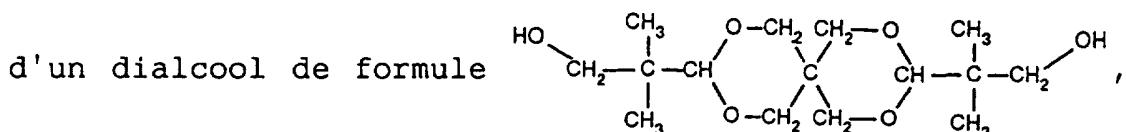
(amine Q) ;



radicaux R sont  $-C_2H_5$  et les autres sont

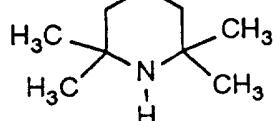
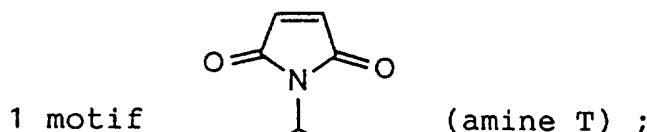
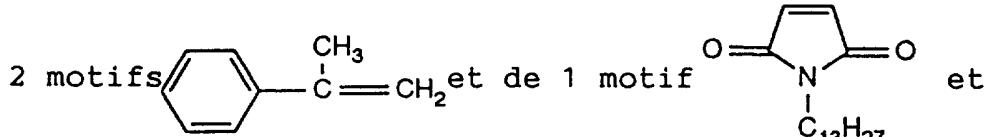


un polyester linéaire contenant 2 à 10 motifs récurrents  
5 préparé à partir d'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique et

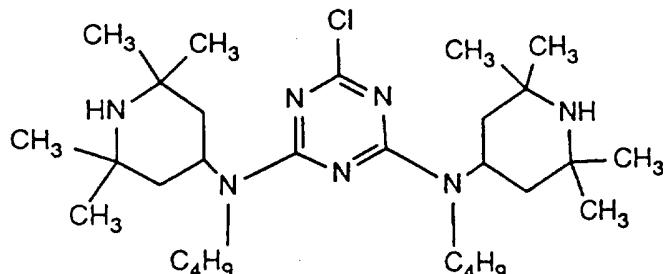


dans lequel les groupes terminaux et les chaînes latérales  
sont formés par estérification des groupes carboxyle libres  
en utilisant la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine  
10 (amine S) ;

un copolymère dont le motif récurrent est formé à partir de

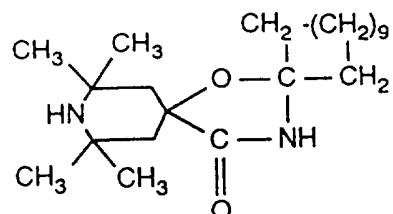


le produit de la réaction de  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$  avec



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).

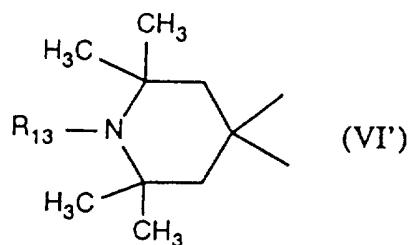
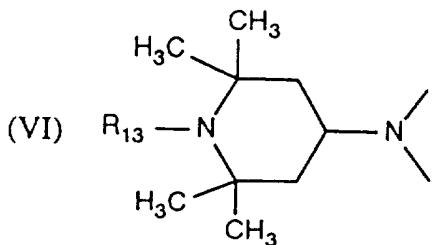
5 Les amines oligomères sont souvent des mélanges de composés différant entre eux par leur longueur de chaîne.

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.

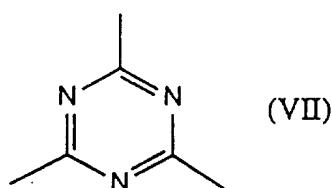
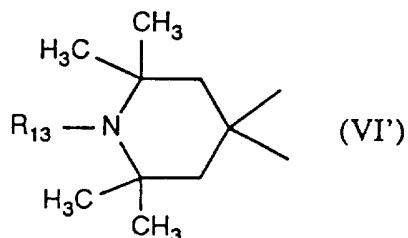
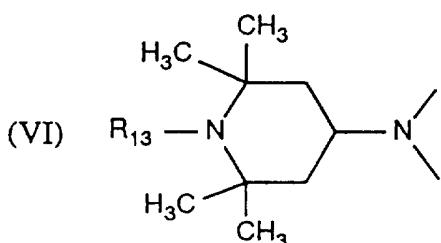
Il faut retenir particulièrement les nouvelles 20 compositions dans lesquelles le composant (c)(ii) ou le composant (c)(iii)(y) consiste en deux ou plusieurs composés du type amine à empêchement stérique.

On donne une préférence spéciale aux compositions 25 qui comprennent comme 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'



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 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

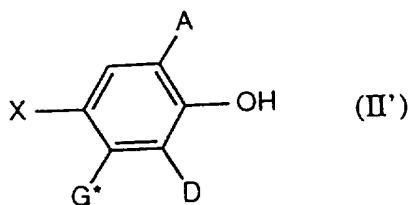


où  $R_{13}$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

Des compositions tout particulièrement intéressantes 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)hexaméthylénediamine et de 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine [Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy), amine P dans la description ci-dessus] ; ou un produit de condensation préparé à partir de 2-chloro-4,6-di(4-n-butyl-amino-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].

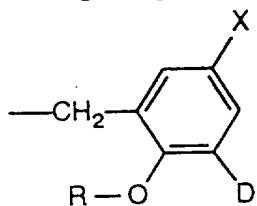
Les amines à empêchement stérique mentionnées sont des composés connus et beaucoup de ces composés sont disponibles dans le commerce.

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



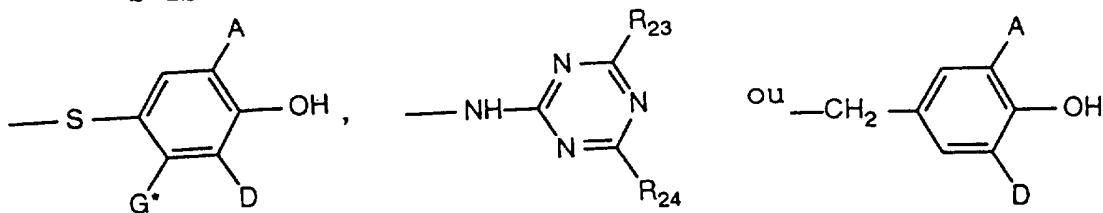
dans laquelle

10 A est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{24}$ , cyclo-alkyle en  $C_5-C_{12}$ , phényl(alkyle en  $C_1-C_4$ ), phényle,  $-CH_2-S-R_{12}$  ou un groupe



D est un groupe alkyle en  $C_1-C_{24}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$ , phényl(alkyle en  $C_1-C_4$ ), phényle ou  $-CH_2-S-R_{12}$ ,

15 X est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou l'un des groupes  $-C_aH_{2a}-S_q-R_{13}$ ,  $-C_bH_{2b}-CO-OR_{14}$ ,  $-C_bH_{2b}-CO-N(R_{16})(R_{17})$ ,  $-CH_2N(R_{21})(R_{22})$ ,



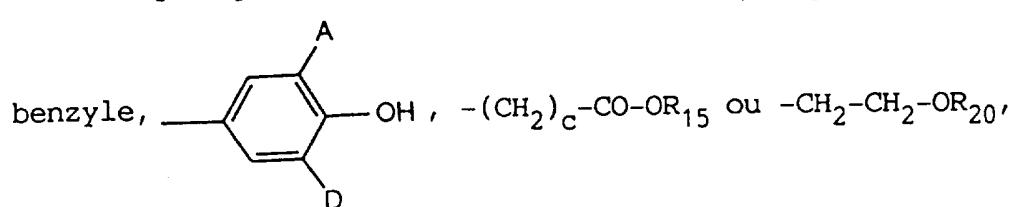
R est l'hydrogène ou un groupe de formule  $-CO-CH=CH_2$ ,

G\* est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ ,

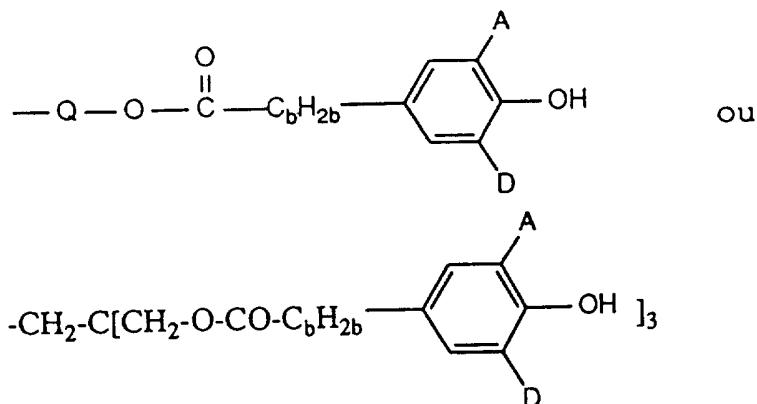
$R_{12}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , phényle,

20  $-(CH_2)_c-CO-OR_{15}$  ou  $-CH_2CH_2OR_{20}$ ,

$R_{13}$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , phényle,



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

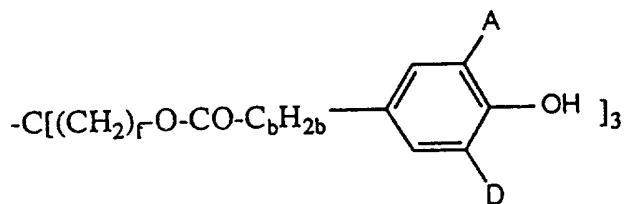
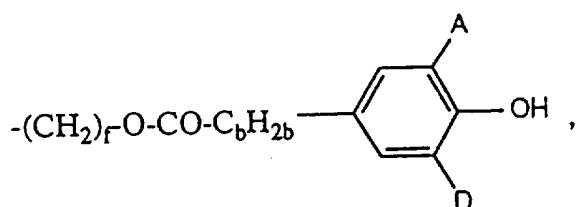
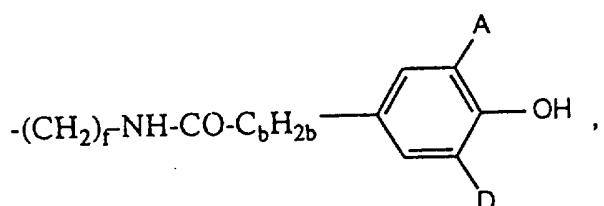


où  $Q$  est un groupe alkylène en  $C_2-C_8$ , thia-alkylène en  
5  $C_4-C_6$  ou  $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_d-$ ,

$R_{15}$  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



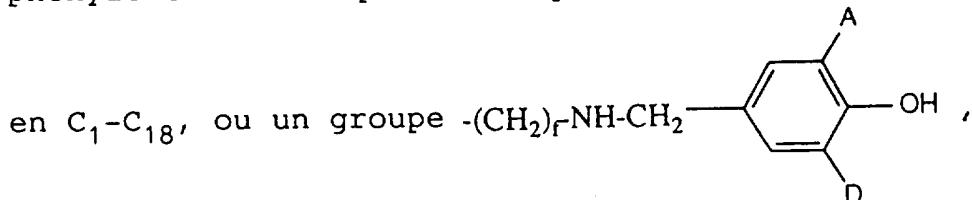
ou bien  $R_{16}$  et  $R_{17}$  forment ensemble un groupe alkylène  
en  $C_4-C_8$ , qui peut être interrompu par  $-O-$  ou  $-NH-$ ,  
 $R_{18}$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle,

R<sub>19</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

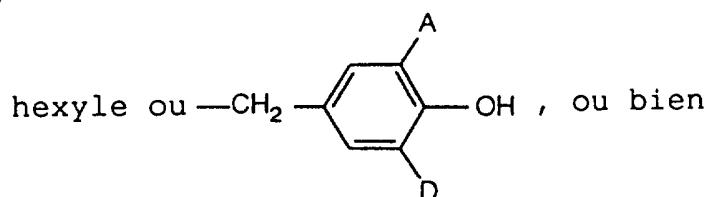
R<sub>20</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, phényle, alcanoyle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ou benzoyle,

R<sub>21</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cyclohexyle, phényle, phényle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle

5



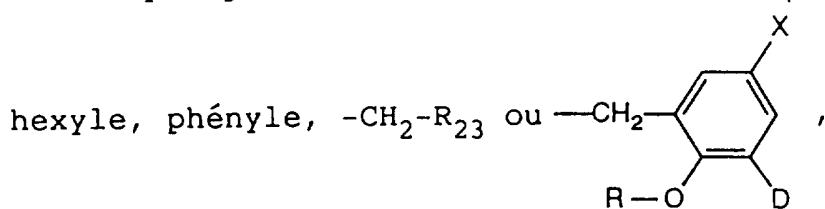
R<sub>22</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cyclo-



R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub> forment ensemble un groupe alkylène en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> qui peut être interrompu par -O- ou -NH-,

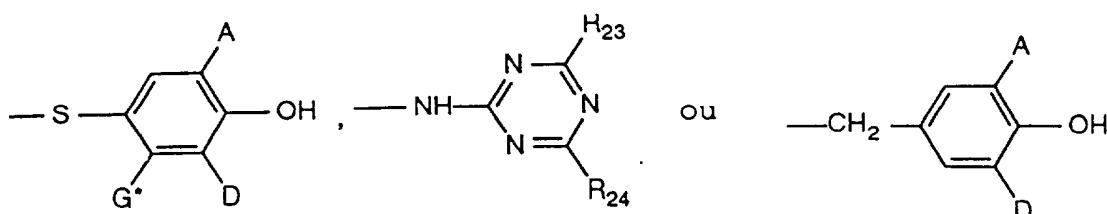
R<sub>23</sub> et R<sub>24</sub> sont chacun un groupe -S-alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, a est 0, 1, 2 ou 3, b est 1, 2 ou 3, c est 1 ou 2, d est de 1 à 5, f est de 2 à 8 et q est 1, 2, 3 ou 4.

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<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cyclo-



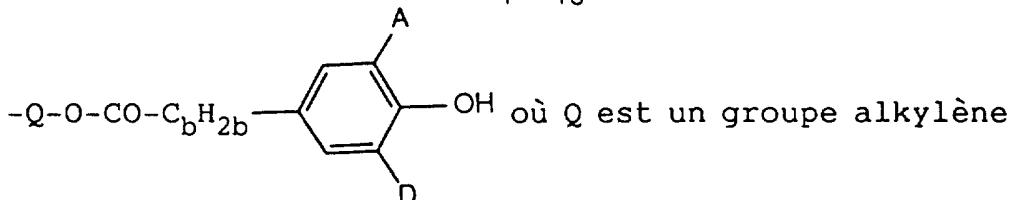
D est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cyclohexyle, phényle ou -CH<sub>2</sub>-R<sub>24</sub>,

X est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou l'un des groupes -C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>-S<sub>q</sub>-R<sub>13</sub>, -C<sub>b</sub>H<sub>2b</sub>-CO-OR<sub>14</sub>, -CH<sub>2</sub>N(R<sub>21</sub>)(R<sub>22</sub>),



$R_{13}$  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  $R_{21}$  et  $R_{22}$  forment ensemble un groupe alkylène en  $C_4-C_8$

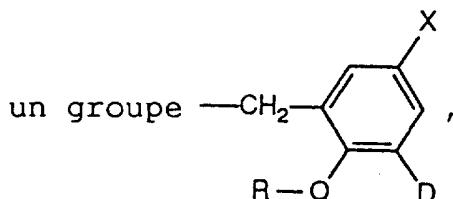
10 qui peut être interrompu par  $-O-$  ou  $-NH-$ ,

$a$  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  $C_1-C_{18}$ .

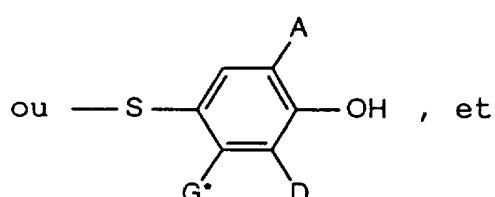
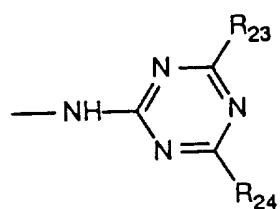
15 Le composant (c)(iii)(x) est tout particulièrement un composé de formule II' dans lequel

$A$  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  $C_1-C_{18}$ ,

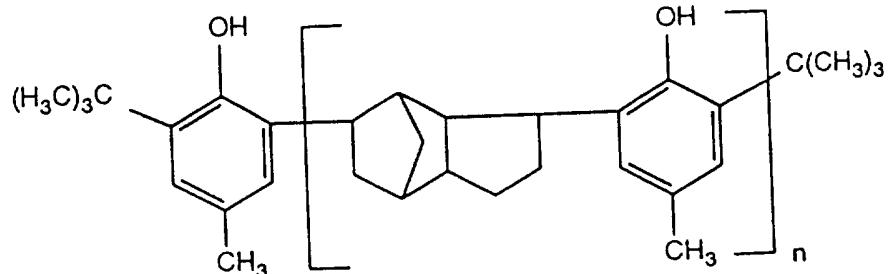
$X$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $-CH_2-R_{23}$  ou 20 un groupe de formule



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

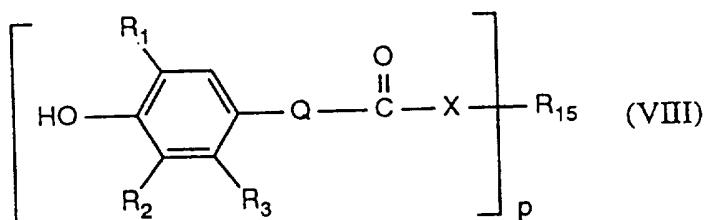
25 Le composant (c)(iii)(x) peut également être un tocophérol ou dérivé de vitamine E, par exemple le  $\alpha$ -tocophérol, le  $\beta$ -tocophérol, le  $\gamma$ -tocophérol, le  $\delta$ -tocophérol ou un mélange d'entre eux. On donne la préférence à la vitamine E elle-même ( $\alpha$ -tocophérol).

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  
5 compositions qui comprennent comme composant (c)(iii)(x)  
un composé de formule VIII



dans laquelle

R<sub>1</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, phényle ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>,

10 R<sub>2</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cyclo-alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, phényle ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>,

R<sub>3</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

Q est C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> ou -CH<sub>2</sub>-CH-  
R<sub>14</sub>

R<sub>14</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

15 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<sub>15</sub> est un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ou cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, et

si p est 2 et X est l'oxygène,

R<sub>15</sub> est un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou un groupe alkylène en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> qui est interrompu par l'oxygène ou le soufre ; et

25 si p est 2 et X est -NH-,

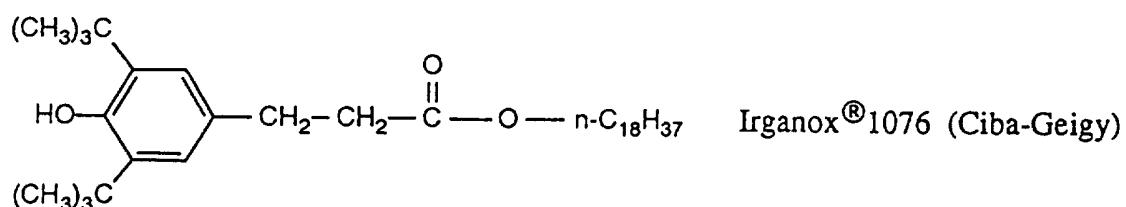
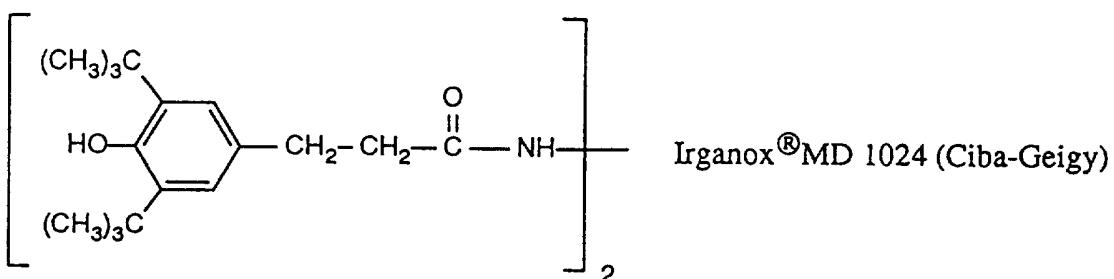
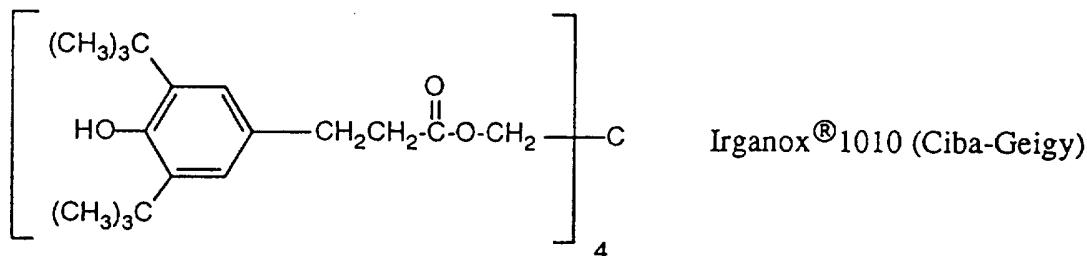
$R_{15}$  est une liaison directe, un groupe alkylène en  $C_2-C_8$  ou un groupe alkylène en  $C_4-C_8$  qui est interrompu par l'oxygène ou le soufre ; et si  $p$  est 4,

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).

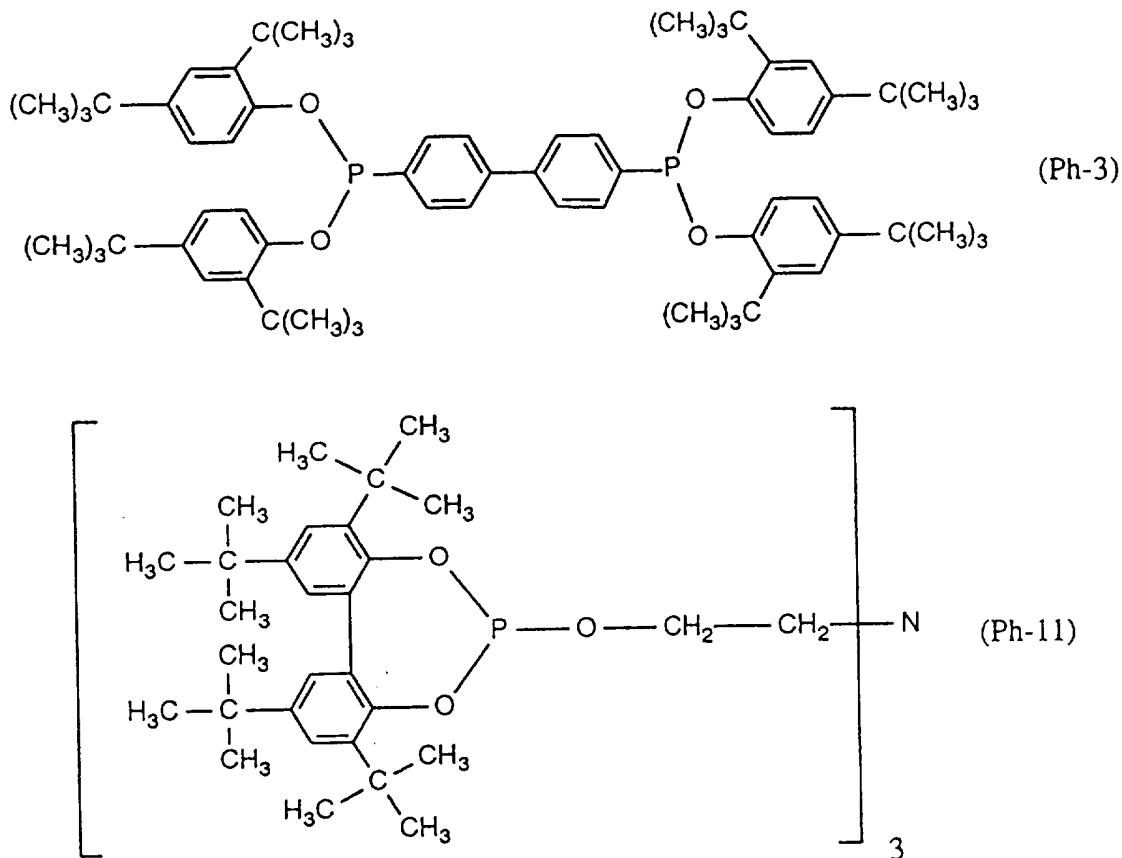
10 On donne une préférence spéciale aux compositions qui comprennent comme composant (c)(iii)(x) un composé de formule I, II ou VIII dans lequel chacun de  $R_1$  et  $R_2$  est un groupe tert-butyle et  $m$  est 2.

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



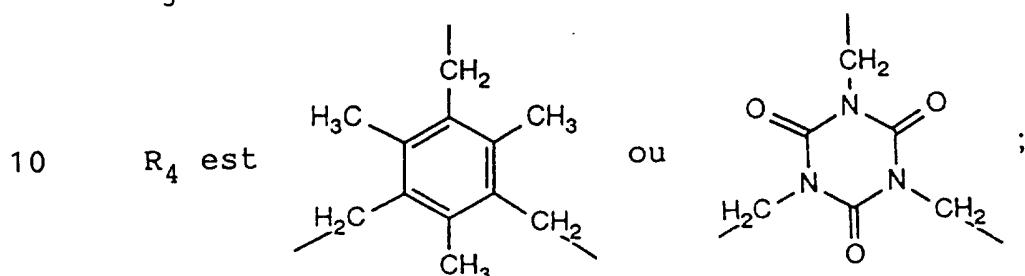
On donne en outre une préférence aux compositions qui comprennent, comme composant (c), un composant (i) ou un composant (iii).

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,

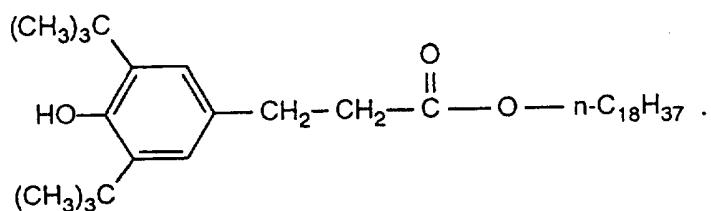
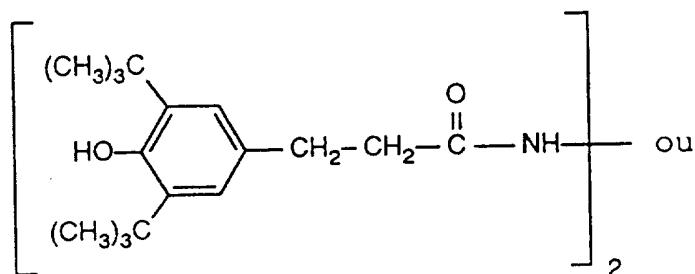
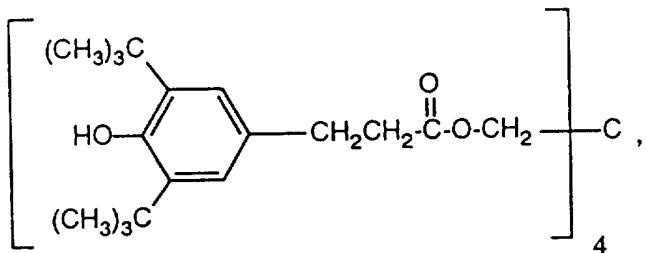
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont chacun un groupe *tert*-butyle,  
R<sub>3</sub> est l'hydrogène, et



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 monoooléfines 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 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 coordinés par des liaisons  $\pi$  ou  $\sigma$ .
- 15 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 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 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.
- 20 Les activateurs peuvent avoir été modifiés, par exemple avec des groupes supplémentaires ester, éther, amine ou éther silylique. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés
- 25
- 30
- 35

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 PEHD/PEBD).

3. Copolymères de monoooléfines 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 polyéthylène 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'éthylène avec le propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthyldène-norbornène ; et les mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères mentionnés en 1), par exemple polypropylène/copolymères 25 éthylène-propylène, PEHD/copolymères éthylène-acétate de vinyle, PEHD/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<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), 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 monoooléfines 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.

15 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-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécy1-4-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-dioctylthiométhyl-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-hydroxyanisole, stéarate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle, adipate de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle).
- 10 1.4. Tocophérols, par exemple :  $\alpha$ -tocophérol,  $\beta$ -tocophérol,  $\gamma$ -tocophérol,  $\delta$ -tocophérol et leurs mélanges (vitamine E).
- 15 1.5. Thioéthers de diphényle hydroxylés, par exemple : 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-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol), 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-( $\alpha$ -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-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-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptopbutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthyl-
- 25
- 30
- 35

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-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl]-4-*n*-dodécylmercaptopbutane, 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), 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-*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 diocta-décyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de didodécylmercptoéthyle, 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)-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(octylmercpto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercpto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercpto-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-

- 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-hydroxy-phényl)carbamate d'octyle.
- 1.13. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényl)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-nonane-diol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthyl-hexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.
- 1.14. Esters de l'acide  $\beta$ -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthyl-phényl)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-nonane-diol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthyl-hexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.
- 1.15. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxy-phényl)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-acétique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec 10 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(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 15 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.17. Amides de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamine, 20 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-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, 30 N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-p-phénylènediamine, N,N'-bis(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)-N'-phényl-p-phénylènediamine, N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényl-p-phénylènediamine, 35 4-(p-tolène-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,

5 4-butyrylaminophénol, 4-nonanoylaminophénol, 4-dodécanoyleaminophénol, 4-octadécanoyleaminophénol, 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-( $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, mélange

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-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxy-5 carbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-(2-éthylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 10 2-(3'-dodécyl-2'-droxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)-phényl)benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-estérification du 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le poly-éthylène-glycol 300 ;  $[R-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}(\text{CH}_2)_3]_2$  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 :  $\alpha$ -cyano- $\beta$ , $\beta$ -diphénylacrylates d'éthyle et d'isooctyle,  $\alpha$ -carbométhoxycinnamate de méthyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -méthyl-*p*-méthoxycinnamates de méthyle et de butyle,  $\alpha$ -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et N-( $\beta$ -carbométhoxy- $\beta$ -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 5 éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl-phosphonique, 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-triazine 35 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)-5-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-undécy1-15 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-cyclo-undécy1-1-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'-éthyloxanilide, 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-octyl-oxyphényl)-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-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[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-1,3,5-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényl-oxamide, 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, bis(benzylidène)oxalodihydrazide, oxanilide, isophtalodihydrazide, bisphénylsébacohydrazide, N,N'-diacétyladipodihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalodihydrazide et N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionodihydrazide.

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 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-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]-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  $\beta$ -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( $\beta$ -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, polyuréthannes, sels de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le bénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatecholate d'antimoine et pyrocatecholate d'étain.

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 ;  
10 composés polymères tels que des copolymères ioniques ("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  $\beta$ -(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<sup>®</sup>MD1024 (Ciba-Geigy)] ou le N,N'-bis-[2-(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl]propionyloxy)-éthyl]oxamide [Naugard<sup>®</sup>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.

15 Les composants (b) et (c), ou leurs mélanges, 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.

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

30 Les polyoléfines stabilisées de cette manière peuvent être utilisées sous une grande diversité de formes, 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 5 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.

10 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 15 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, 20 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  $\text{NO}_2$  ; des oxydes de soufre tels que l'anhydride sulfureux ; des halogènes tels que le fluor 25 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 30 les alcanes en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  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 35 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 diphenylcétone ou la cyclohexanone ; des éthers tels que l'éther de diéthyle, l'éther de dibutyle, le tétrahydrofurane ou le dioxanne ; des hydrocarbures 20 aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène ; des solvants hétérocycliques tels que le furane, la pyridine, la 2,6-lutidine ou le thiophène ; des solvants aprotiques dipolaires tels que le diméthylformamide, le diéthylacétamide ou l'acetonitrile ; 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.

5 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.

10

TABLEAU 1

Propriétés de matière du polyéthylène à 23°C

Propriété	Valeur	Unité	Méthode d'essai
15 Masse volumique	0,934	g/cm <sup>3</sup>	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
20 Contrainte à la limite élastique $\sigma_s$	18	N/mm <sup>2</sup>	ISO 6259
Allongement $\epsilon_s$	9	%	ISO 6259
25 Allongement à la rupture $\epsilon_r$	>600	%	ISO 6259
Module tangentiel	550	N/mm <sup>2</sup>	ISO 6259
Dureté	58	Shore D	ISO 868
Point de ramollissement Vicat	118	°C	ISO 306 A-50
25 Point de fusion cristalline	123-127	°C	Calorimétrie différentielle à balayage

30 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 <sup>a)</sup> Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,1 0,1	647 1178	180-185 110-125
Exemple 1b	Irgafos 168 <sup>a)</sup> Irganox 1330 <sup>c)</sup>	0,1 0,1	647 775	180-185 241-245
5 Exemple 1c	Irgafos 168 <sup>a)</sup> Irganox 3114 <sup>d)</sup>	0,1 0,1	647 784	180-185 218-223

- 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 paillasse 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 (Alzenau, Allemagne) et en utilisant 5 à 10 mg d'échantillon 30 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 5 allant jusqu'à 260°C, l'étalon de référence utilisé est l'indium (point de fusion  $T_s = 156,8^\circ\text{C}$  ; enthalpie de fusion  $\Delta H_s = 26,8 \text{ J/g}$ ). Plus la température d'oxydation ( $T_{\text{ox}}$ ) est élevée, mieux les polyoléfines sont stabilisées et plus les oléfines sont stables vis-à-vis de l'eau à action extractive 10 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

15	Durée de l'extraction (heures)	Température d'oxydation ( $T_{\text{ox}}$ ) en °C		
		Exemple 1a	Exemple 1b	Exemple 1c
20	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

25	Durée de l'extraction (heures)	Température d'oxydation ( $T_{\text{ox}}$ ) en °C		
		Exemple 1a	Exemple 1b	Exemple 1c
30	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 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125
15	Exemple 2b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 944LD <sup>c)</sup>	0,20	>2500	120-150
20	Exemple 2c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
		Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
		Chimassorb 119FL/10 <sup>d)</sup>	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)hexaméthylénediamine 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
20	0	36,3	38,8	35,5
	2034	24,6	37,1	33,0
	5708	20,3	35,2	30,2
	7487	18,6	30,7	28,4
	16 030	16,9	27,7	19,9

30 Exemple 3 : 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 8 sont incorporés au polyéthylène moyenne densité de la même manière qu'à l'Exemple 1.

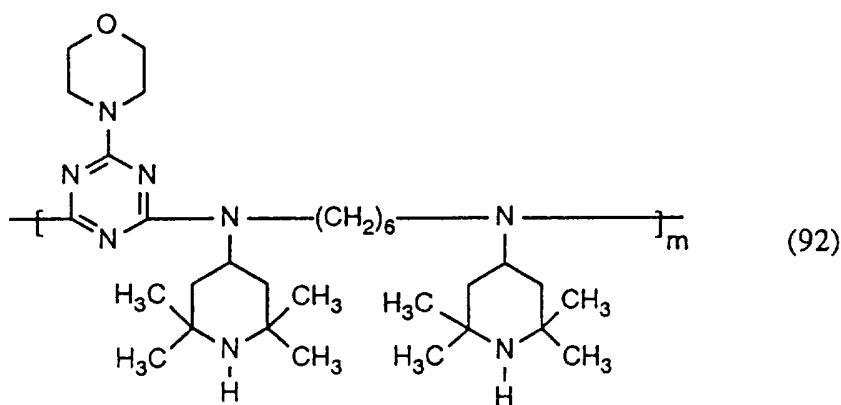
TABLEAU 8

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

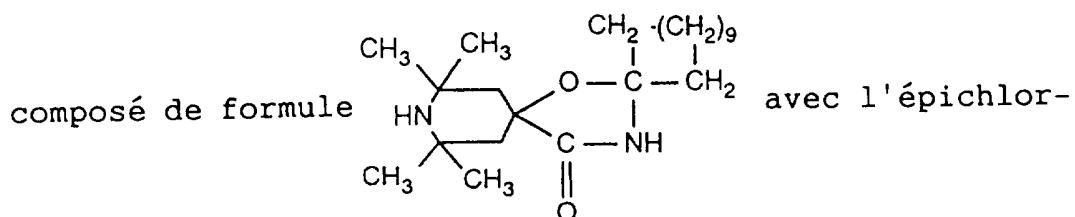
TABLEAU 8 (suite)

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

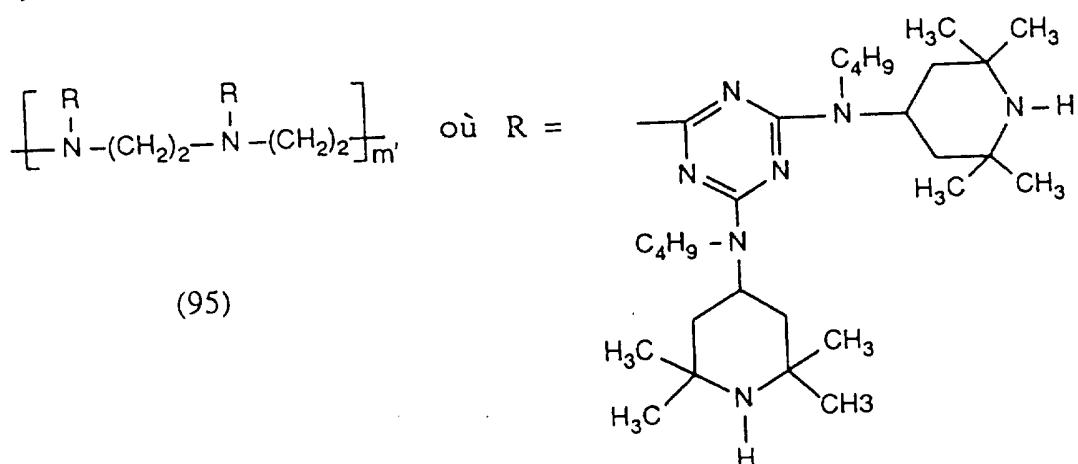


e) Hostavin®N30 (Hoechst) est un produit réactionnel du

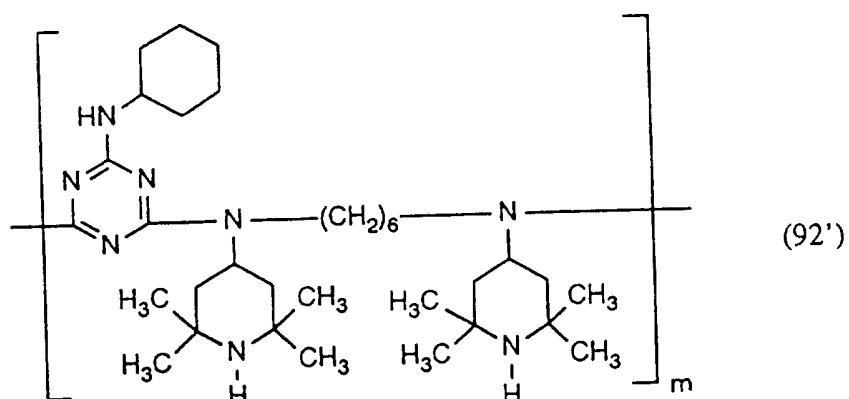


hydrine (amine W).

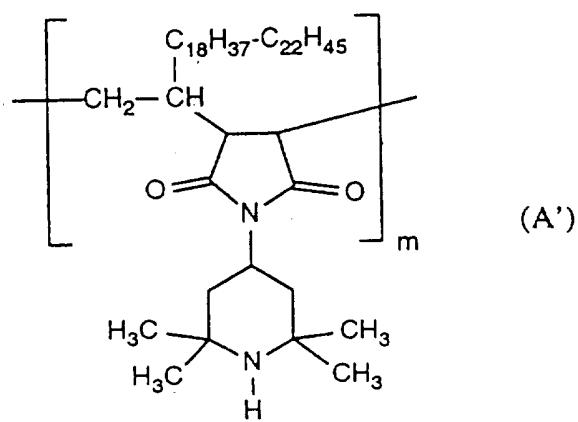
f) Uvasorb®HA 88 (Sigma) est un composé de formule 95.



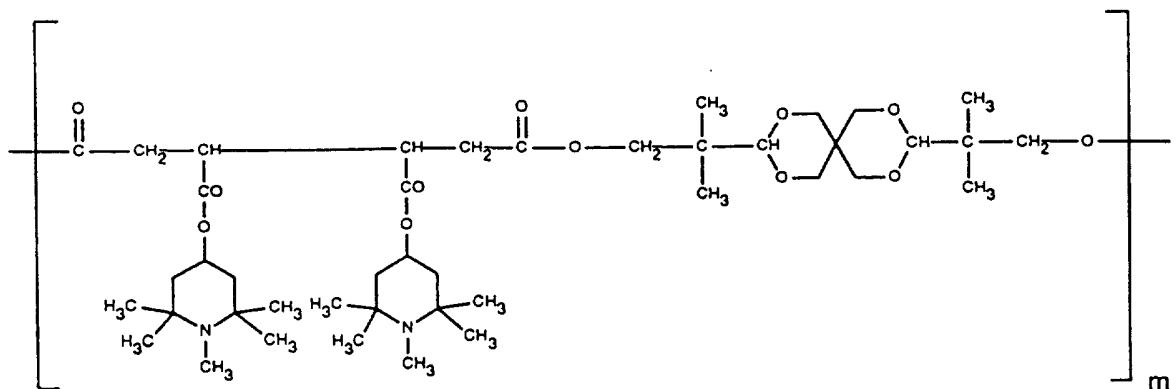
5 g) Dastib®1082 (Slovakia) est un composé de formule 92'.



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

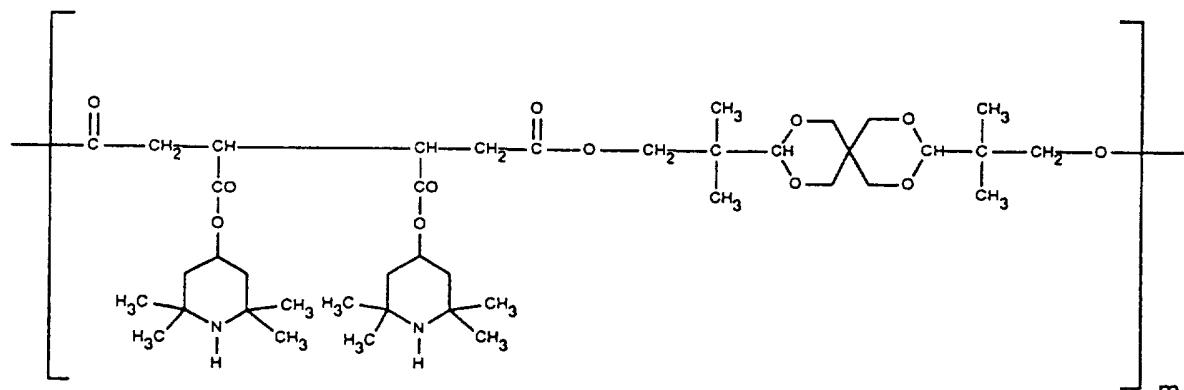


i) MARK<sup>®</sup>LA 63 (Asahi Denka) est un composé de formule B'.



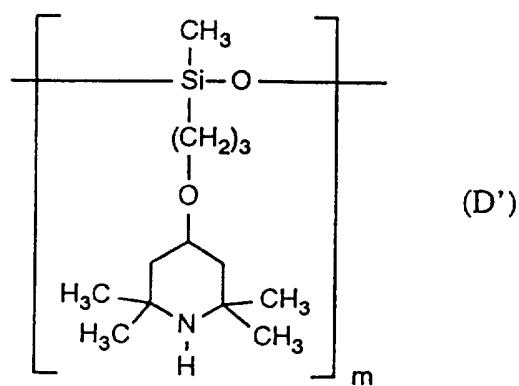
(B')

j) MARK<sup>®</sup>LA 68 (Asahi Denka) est un composé de formule C'.

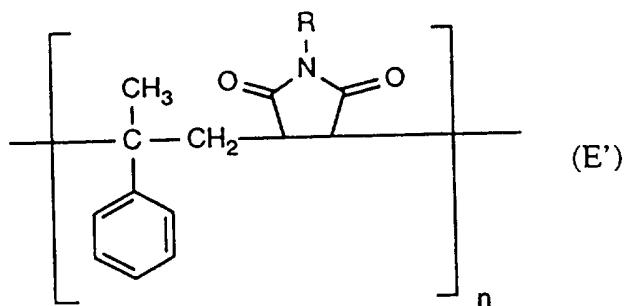


(C')

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)hexaméthylénediamine 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
	Exemple 3b	845	675	642	601
	Exemple 3c	841	762	678	685
	Exemple 3d	835	775	766	671
	Exemple 3e	836	681	634	645
	Exemple 3f	840	721	635	631
10	Exemple 3g	842	702	688	679
	Exemple 3h	839	684	627	623
	Exemple 3i	838	681	679	595
	Exemple 3j	846	709	635	625
	Exemple 3k	850	711	630	576
	Exemple 3l	851	842	805	801
15	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

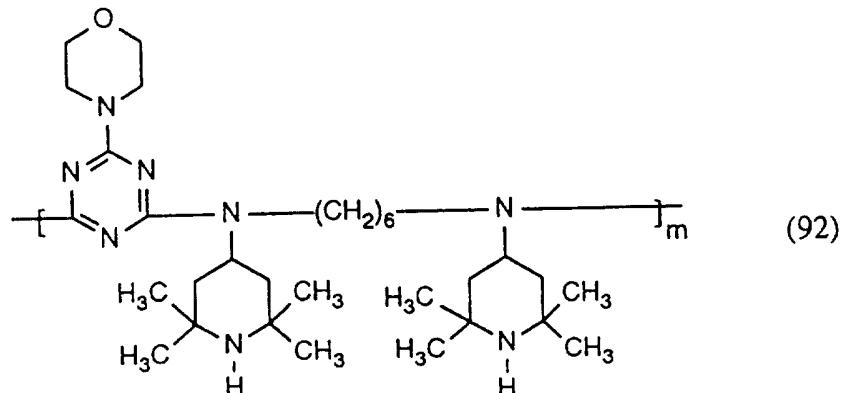
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
25 4a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125

TABLEAU 10 (suite)

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

- 15 a) Irgafos<sup>®</sup>168 (Ciba-Geigy) est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butyl-phényle).
- b) Irganox<sup>®</sup>1010 (Ciba-Geigy) est l'ester de pentaérythritol de l'acide 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique.
- 20 c) Chimassorb<sup>®</sup>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.

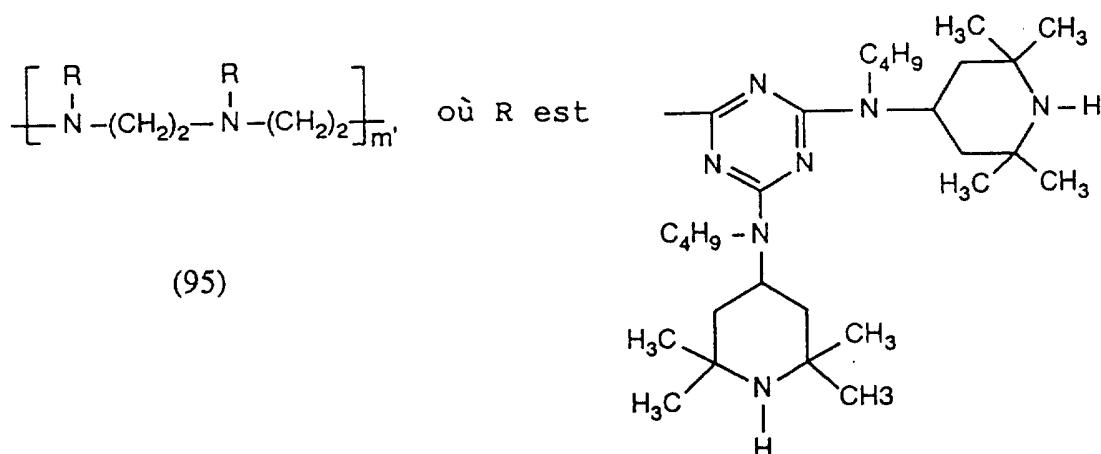
d) Cyasorb®UV 3346 (Cytec) est un composé de formule 92.



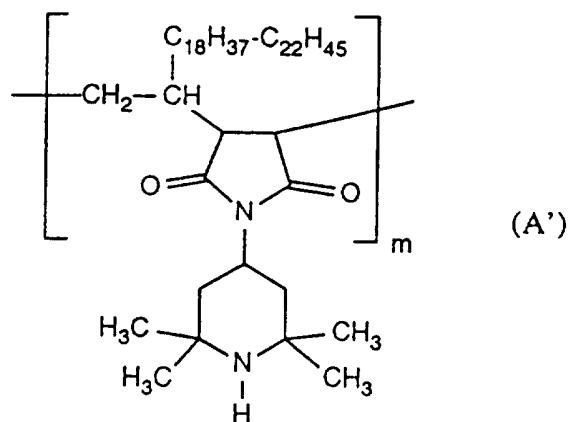
e) Hostavin®N30 (Hoechst) est un produit réactionnel du

composé de formule  avec l'épichlor-

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
	Exemple 4f	12 012
	Exemple 4g	15 521
10		

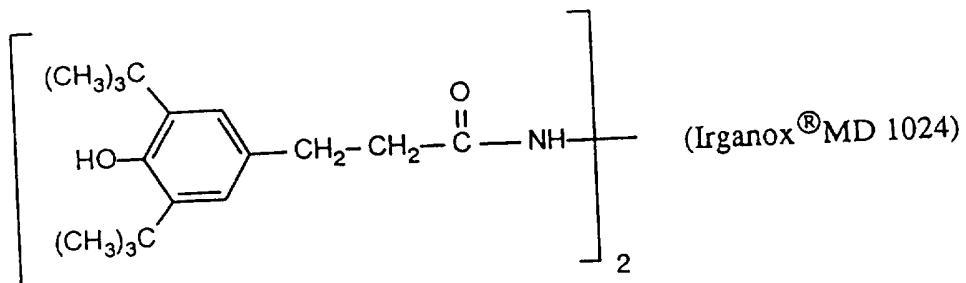
Exemple 5 : Stabilité de polyéthylène qui est en contact permanent avec l'eau et qui a été stabilisé au moyen d'un composant (b) et d'un composant (c)(iii).

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/cm<sup>3</sup>) de la même manière qu'à l'Exemple 1.

TABLEAU 13

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

- 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

20

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/cm<sup>3</sup>) de la même manière qu'à l'Exemple 1.

10

TABLEAU 15

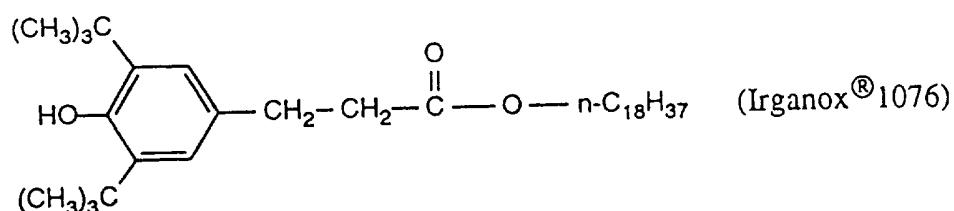
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 6a	Irgafos 168 <sup>a)</sup> Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,10 0,05	647 531	180-185 50-55
Exemple 6b	Irgafos 168 <sup>a)</sup> Irganox 1076 <sup>b)</sup> Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10 0,05 0,10	647 531 2580	180-185 50-55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

TABLEAU 15 (suite)

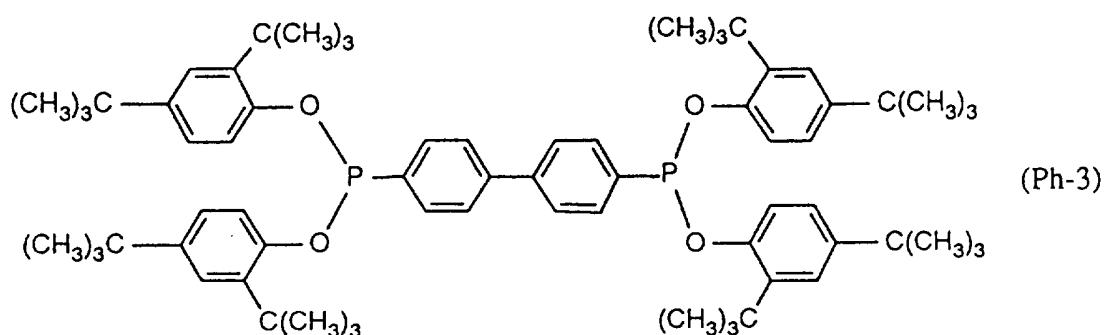
Exemple	Stabilisant	Quantité (% en poids)	Masse molaire (g/mol)	P.F. (°C)
Exemple 6g	Irgafos 38 <sup>d)</sup>	0,10	514	89-92
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>a)</sup>	0,10	1500-1800	110-130
Exemple 6h	Irgafos 12 <sup>e)</sup>	0,10	1465	205
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05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

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

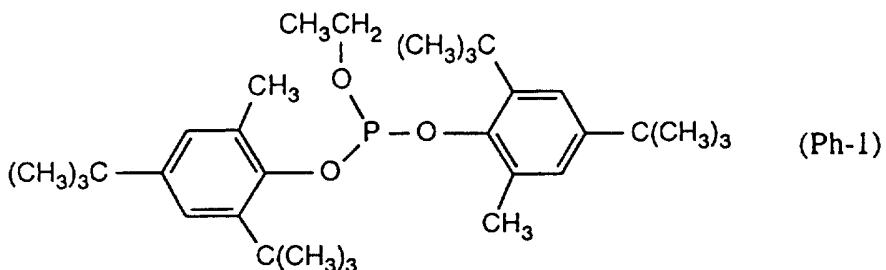
b) Irganox<sup>®</sup>1076 (Ciba-Geigy) est un composé de formule



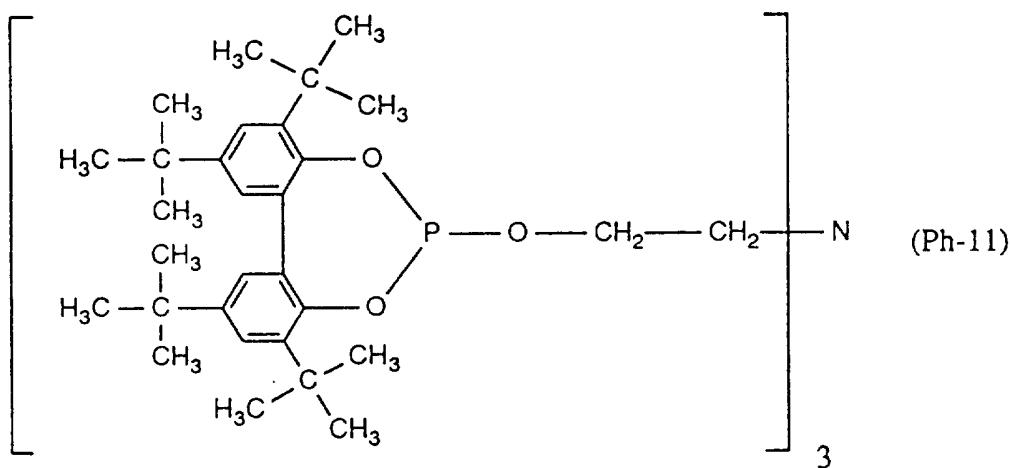
c) Irgafos<sup>®</sup>PEPQ (Ciba-Geigy) est un composé de formule Ph-3



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 10 d'air à 135°C. On mesure le temps mis pour que les polyoléfines soient fragilisées. Plus le temps de fragilisation 15 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 16.

TABLEAU 16  
Vieillissement en étuve

	Exemples	Temps de fragilisation, en jours
5	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

15 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).

20 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/cm<sup>3</sup>) de la même manière qu'à l'Exemple 1.

TABLEAU 17

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

a) Les structures chimiques de Irgafos<sup>®</sup>168, Irganox<sup>®</sup>1010 et Chimassorb<sup>®</sup>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 5 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 10 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.

15 TABLEAU 18  
Vieillissement en étuve

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

REVENDICATIONS

## 1. Composition comprenant

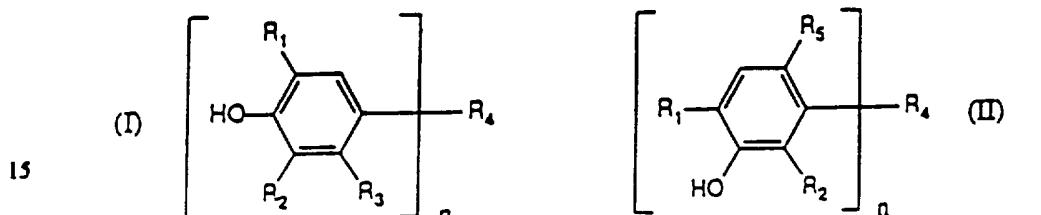
a) une polyoléfine qui est en contact permanent avec un milieu à action extractive,

5 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,

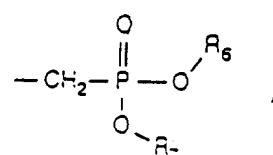
20 R<sub>1</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, phényle ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>,

R<sub>2</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, phényle ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>,

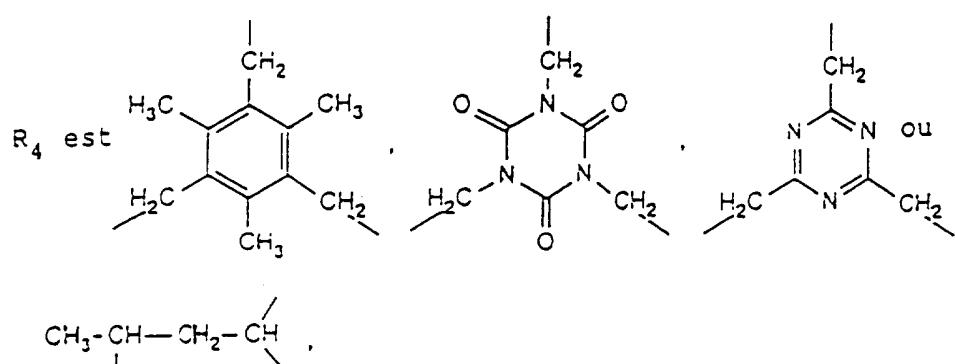
R<sub>3</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

si n est 1,

25 R<sub>4</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou



si n est 3,



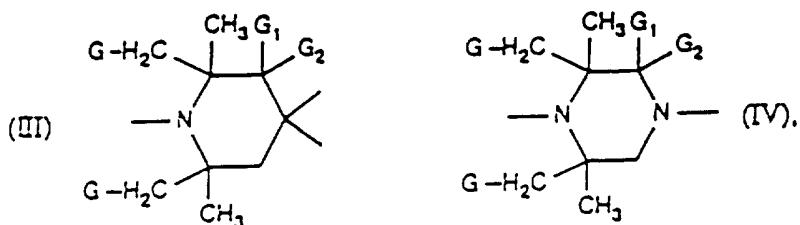
$R_5$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

$R_6$  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  $C_1-C_4$ ,

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

10 (ii) au moins un composé choisi parmi les amines émboîtrées 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

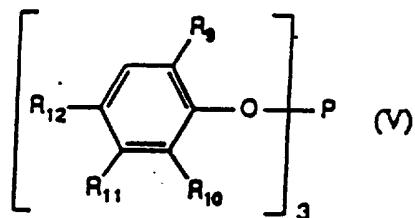
(iii) (x) au moins un composé choisi parmi les antioxydants phénoliques, et (y) au moins un composé choisi parmi les amines encombrées stériquement ayant un poids moléculaire supérieur à 500 et contenant au moins un radical de formule III ou IV,

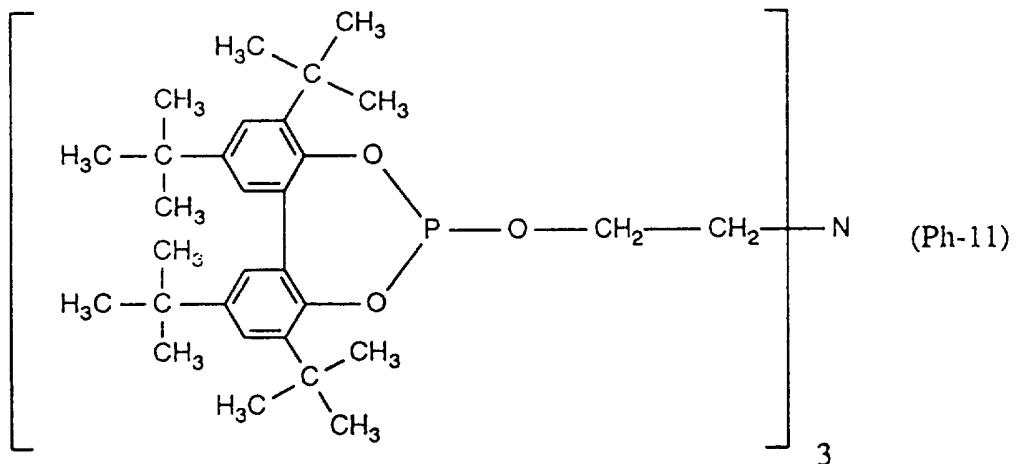
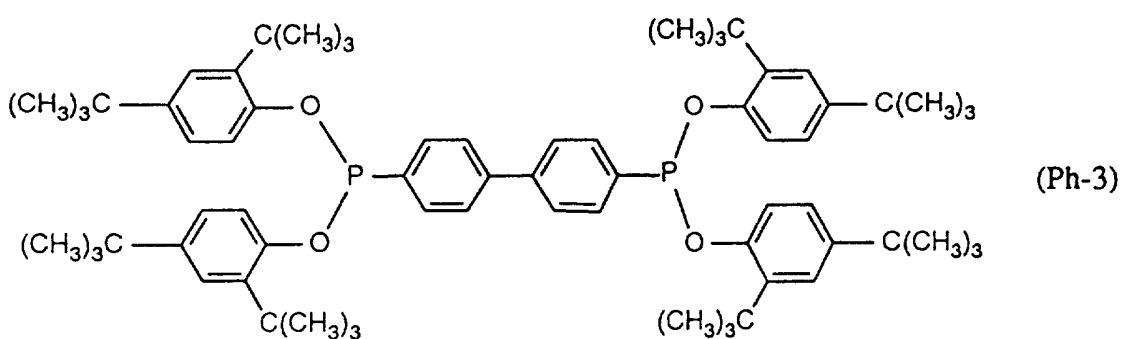
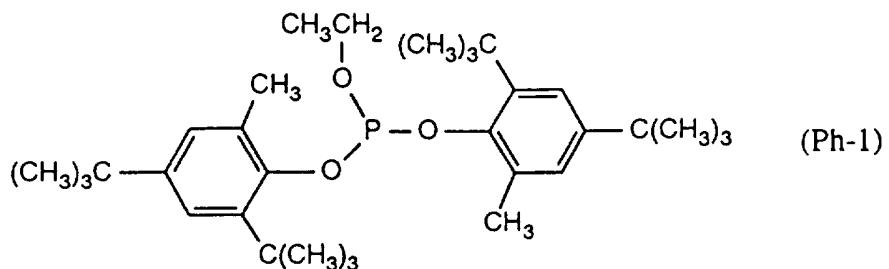
avec la condition que, si le composant (a) est le poly-1-butène et le composant (c) (i) est le 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthyl-benzène, le composé (b) n'est pas le tris(2,4-di-tert-butyl-phényl) phosphite.

09600471

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  $C_1-C_4$ .

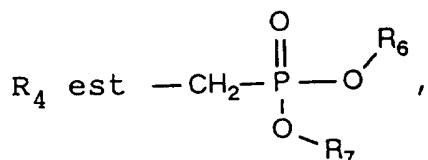
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c)(i) est un composé de formule I ou II dans lequel

10  $n$  est le nombre 1 ou 3,

R<sub>1</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, phényle ou benzyle,

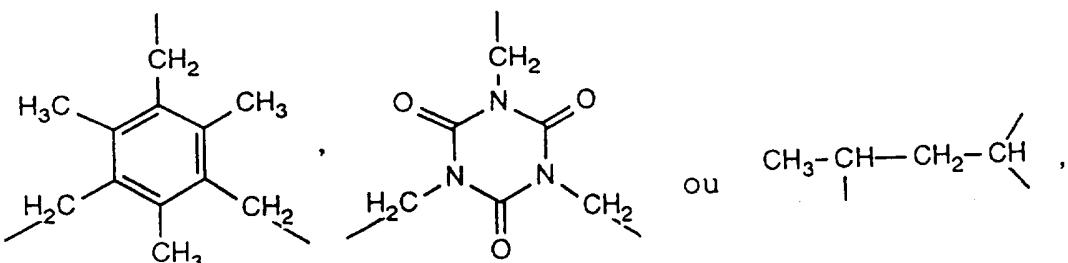
R<sub>2</sub> est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, phényle ou benzyle,

5 R<sub>3</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle,  
si n est 1,



si n est 3,

R<sub>4</sub> est



R<sub>5</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle,

R<sub>6</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ou  $\frac{M^{r+}}{r}$ ,

R<sub>7</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,

M<sup>r+</sup> est un cation métallique de valence r, et

15 r est 1, 2 ou 3.

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

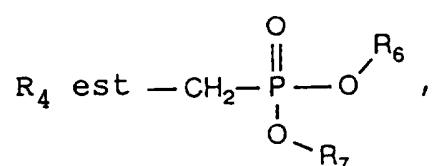
n est le nombre 1 ou 3,

20 R<sub>1</sub> est un groupe tert-butyle, cyclohexyle ou phényle,

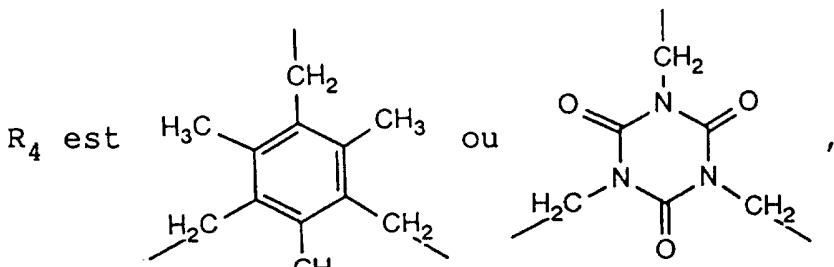
R<sub>2</sub> est l'hydrogène ou un groupe tert-butyle, cyclohexyle ou phényle,

R<sub>3</sub> est l'hydrogène,

si n est 1,



si  $n$  est 3,



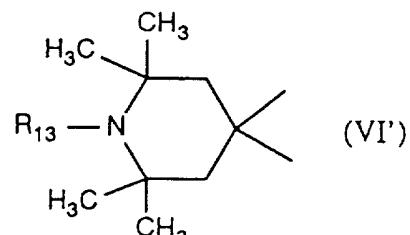
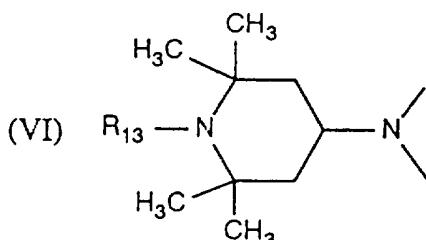
$R_6$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou  $\frac{M^{r+}}{r}$ ,

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

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

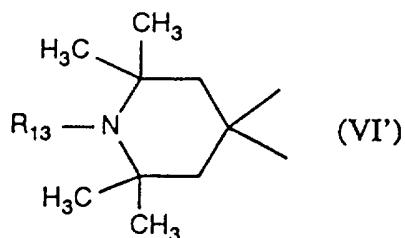
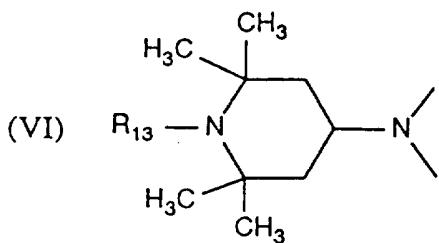
$r$  est 2.

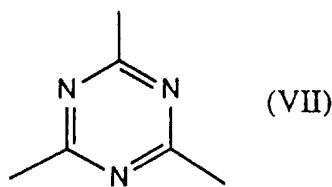
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c)(ii) ou le composant (c)(iii)(y) est un composé choisi parmi les amines à 10 empêchement stérique dont le poids moléculaire est supérieur à 1000 et qui contient au moins un radical de formule VI ou VI'



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

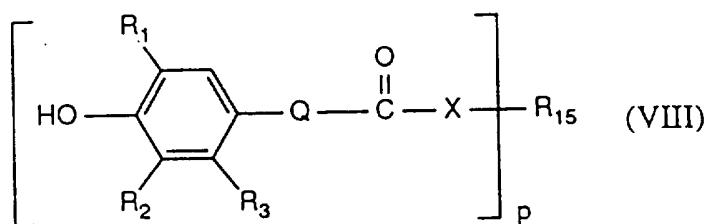
6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c)(ii) ou comme composant (c)(iii)(y) un composé choisi parmi les amines à empêchement stérique dont le poids moléculaire est supérieur à 1000 et qui contient au moins un radical de formule VI ou VI' et un radical de formule 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  $-CH_2-\overset{|}{CH}-R_{14}$

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

$X$  est l'oxygène ou  $-NH-$ ,

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

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  $-NH-$ ,

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

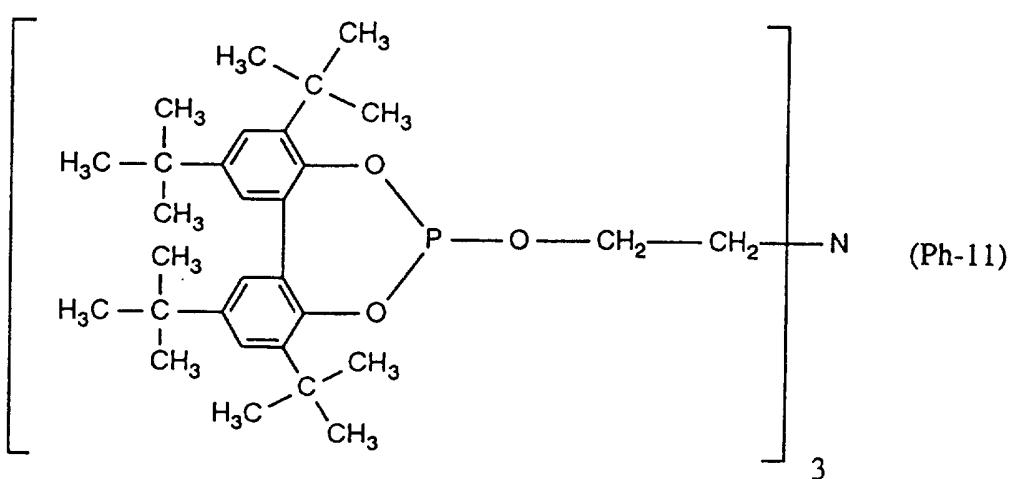
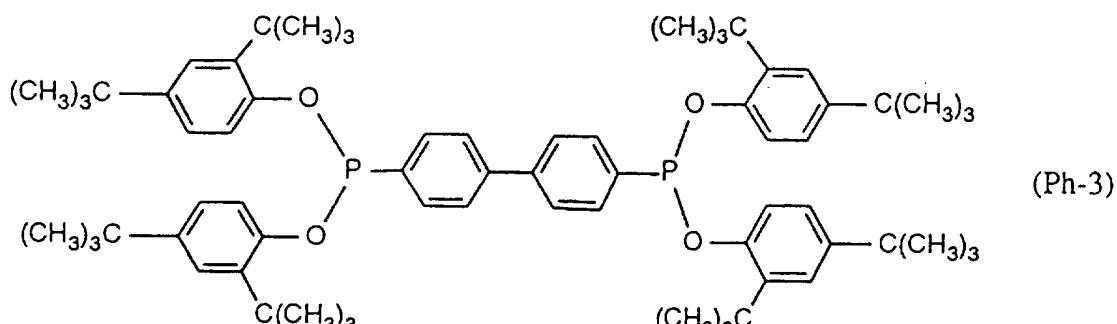
si p est 4,

$R_{15}$  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 5 de formule I, II, VIII dans lequel  $R_1$  et  $R_2$  sont chacun un groupe *tert*-butyle et  $m$  est 2.

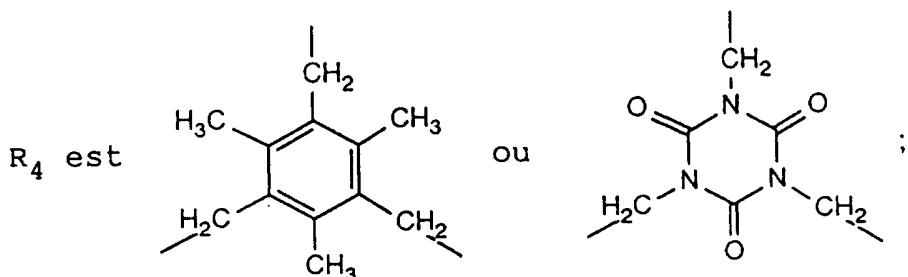
9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (c) est un composant (i) ou un composant (iii).

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

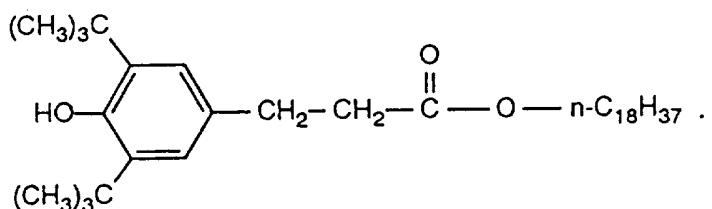
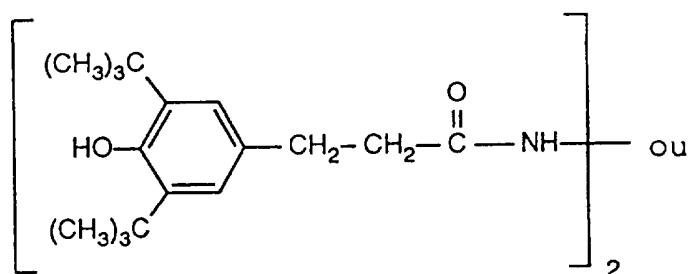
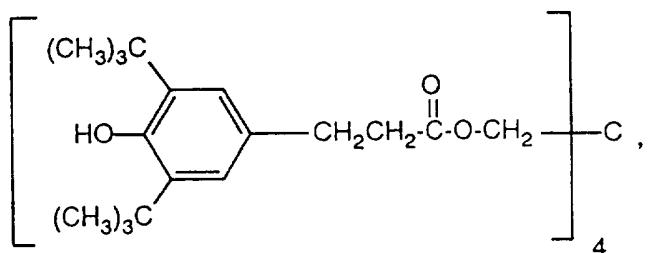


15 le composant (c)(i) est un composé de formule I dans lequel n est 3,

$R_1$  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)hexaméthylénediamine 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



10 11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le milieu à action extractive est une matière minérale ou organique, liquide ou gazeuse.

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

Numéro de la demande  
nationale

BO 6234  
BE 9600771

<b>DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>			
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	
-----			
DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHES (Int.Cl.6)			
C08K			
2	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	16 décembre 1997	Engel, S	
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
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 intercalaire			
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			
EPO FORM 1503 03/82 (PO4C4B)			

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

BO 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 AT 109812 T AU 629804 B AU 2695688 A CA 1330675 A DE 3851047 D ES 2060640 T JP 1201345 A	29-06-89 15-08-94 15-10-92 22-06-89 12-07-94 15-09-94 01-12-94 14-08-89
US 4532165 A	30-07-85	AUCUN	
GB 2293827 A	10-04-96	DE 19537140 A FR 2725451 A IT RM950655 A JP 8113672 A	11-04-96 12-04-96 09-04-96 07-05-96
DE 4418080 A	01-12-94	CH 686519 A FR 2705679 A GB 2278362 A,B IT 1272993 B JP 6329830 A	15-04-96 02-12-94 30-11-94 01-07-97 29-11-94
EP 659750 A	28-06-95	JP 7228696 A JP 8012756 A CA 2138926 A CN 1108251 A	29-08-95 16-01-96 25-06-95 13-09-95