



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012528A3

NUMERO DE DEPOT : 09700562

Classif. Internat. : C08K C08L

Date de délivrance le : 05 Décembre 2000

**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 30 Juin 1997 à 14H50 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE:**

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MELANGE STABILISANT, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE L'UTILISANT POUR STABILISER UNE POLYOLEFINE.

PRIORITE(S) 12.07.96 EP EPA96810461

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

Bruxelles, le 05 Décembre 2000  
PAR DELEGATION SPECIALE :

"Mélange stabilisant, composition le contenant  
et procédé l'utilisant pour stabiliser une polyoléfine"

La présente invention concerne des mélanges stabilisants contenant A) une certaine amine à empêchement  
5 stérique, B) un composé du magnésium ou un composé du zinc  
et C) un absorbant de lumière UV et/ou un pigment, l'utilisation de ce mélange stabilisant pour stabiliser une  
polyoléfine contre une dégradation provoquée par la lumière,  
et la polyoléfine ainsi stabilisée.

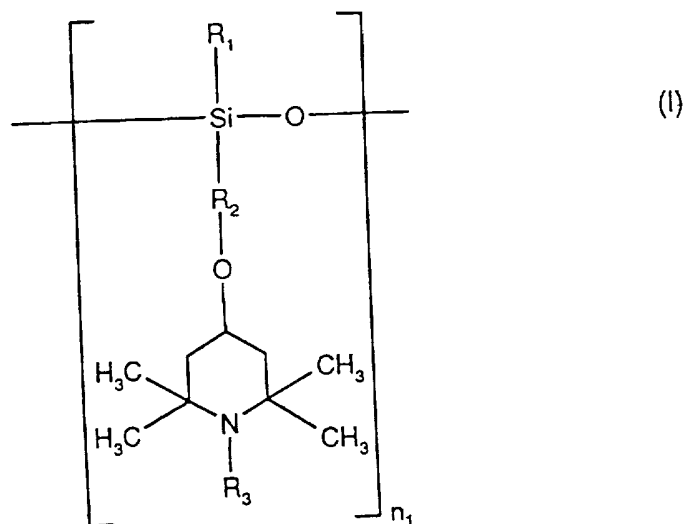
10 Divers mélanges stabilisants ont déjà été décrits  
dans l'art antérieur, par exemple dans les documents US-A-  
4 929 652, US-A-5 037 870, EP-A-290 388, EP-A-468 923 et  
EP-A-690 094.

Bien qu'il existe déjà un grand nombre de systèmes  
15 stabilisants, il est encore nécessaire d'améliorer la  
stabilité à la lumière des polyoléfines.

Ainsi, la présente invention concerne un mélange  
stabilisant contenant

A) soit

20 (A1) au moins un composé de la formule (I)



dans laquelle

$R_1$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  substitué par un  
ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , phényle

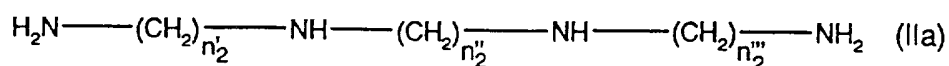
ou phényle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,

R<sub>2</sub> est un groupe alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>,

5 R<sub>3</sub> est l'hydrogène ; un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, O', OH, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, -CH<sub>2</sub>CN, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> qui est substitué sur le radical phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; ou un groupe acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, et

10 n<sub>1</sub> est un nombre de 2 à 50 ; soit

(A2) un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de la formule (IIa) avec le chlorure cyanurique, avec un composé de la formule (IIb)



15 formules dans lesquelles

n<sub>2</sub>' , n<sub>2</sub>'' et n<sub>2</sub>''' sont chacun, indépendamment des autres, un nombre de 2 à 12,

R<sub>4</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>12</sub>, phényle ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, et

20

R<sub>5</sub> est tel que défini pour R<sub>3</sub> ;

B) de l'oxyde de magnésium, de l'hydroxyde de magnésium, de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc ou un sel organique de zinc ou de magnésium, ou une hydrotalcite ;

25

et

C) soit

(C1) un absorbant de lumière UV, soit

(C2) un pigment, soit

(C3) un absorbant de lumière UV et un pigment ;

à condition que, lorsque le composant A) est un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de formule (IIa) avec le chlorure cyanurique, avec un composé de formule (IIb), le composant  
5 B) soit l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium ou un sel organique de zinc ou de magnésium, ou une hydrotalcite.

Lorsque le composant A) est un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de formule (IIa) avec le chlorure cyanu-  
10 rique, avec un composé de formule (IIb), le composant B) est de préférence l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium ou un sel organique de zinc ou de magnésium, très préféra- blement un sel organique de zinc ou de magnésium.

Des exemples de groupe alkyle ayant jusqu'à 12  
15 atomes de carbone sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, *tert*-butyle, 2-éthylbutyle, *n*-pentyle, isopentyle, 1-méthylpentyle, 1,3-diméthylbutyle, *n*-hexyle, 1-méthylhexyle, *n*-heptyle, isoheptyle, 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, 1-méthylheptyle,  
20 3-méthylheptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, 1,1,3-triméthyl- hexyle, 1,1,3,3-tétraméthylpentyle, nonyle, décyle, undécyle, 1-méthylundécyle, dodécyle et 1,1,3,3,5,5-hexaméthylhexyle. L'une des significations préférées pour  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  est un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_4$ . Chacun de  $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_5$  est  
25 en particulier un groupe méthyle et  $R_4$  est en particulier un groupe butyle.

Des exemples de groupe alcoxy ne contenant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy,  
30 hexoxy, heptoxy, octoxy, décyloxy, dodécyloxy, tétra- décyloxy, hexadécyloxy et octadécyloxy. L'une des signifi- cations préférées pour  $R_3$  et  $R_5$  est un groupe alcoxy en  $C_6$ - $C_{12}$ , en particulier heptoxy et octoxy.

Des exemples de groupe cycloalkyle en  $C_5$ - $C_{12}$  sont  
35 les groupes cyclopentyle, cycloheptyle, cyclooctyle et cyclododécyle. Un groupe cycloalkyle en  $C_5$ - $C_8$  est préféré, en particulier le groupe cyclohexyle.

Un groupe cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$  est, par exemple, un groupe méthylcyclohexyle ou diméthylcyclohexyle.

Des exemples de groupe cycloalcoxy en  $C_5-C_{12}$  sont  
5 les groupes cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy, cyclooctoxy, cyclodécyloxy et cyclododécyloxy. Un groupe cycloalcoxy en  $C_5-C_8$  est préféré, en particulier cyclopentoxy et cyclohexoxy.

Un groupe phényle qui est substitué par un ou  
10 plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_{10}$  est, par exemple, un groupe méthylphényle, diméthylphényle, triméthylphényle, *tert*-butylphényle ou nonylphényle.

Un groupe phénylalkyle en  $C_7-C_9$  qui n'est pas substitué ou est substitué sur le radical phényle par  
15 un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$  est, par exemple, un groupe benzyle, phényléthyle, méthylbenzyle, diméthylbenzyle, triméthylbenzyle ou *tert*-butylbenzyle. Le groupe benzyle est préféré.

Des exemples de groupe alcényle en  $C_3-C_6$  sont  
20 les groupes allyle, 2-méthallyle, butényle, pentényle et hexényle. Le groupe allyle est préféré. L'atome de carbone à la position 1 est de préférence saturé.

Un groupe acyle en  $C_1-C_8$  est de préférence un groupe alcanoyle en  $C_1-C_8$ , alcénoyle en  $C_3-C_8$  ou  
25 benzoyle. Des exemples sont les groupes formyle, acétyle, propionyle, butyryle, pentanoyle, hexanoyle, octanoyle, benzoyle, acroyle et crotonoyle. Le groupe acétyle est préféré.

Des exemples de groupe alkylène ayant 3 à 10 atomes  
30 de carbone sont les groupes propylène, triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène, 2,2-diméthyltriméthylène, hexaméthylène, triméthylhexaméthylène, octaméthylène et décaméthylène.  $R_2$  est de préférence le groupe triméthylène.

35  $n_1$  est de préférence un nombre de 2 à 25, en particulier 2 à 20 ou 2 à 10.

$n_2'$ ,  $n_2''$  et  $n_2'''$  sont chacun de préférence, indépendamment des autres, un nombre de 2 à 4.

$R_3$  et  $R_5$  sont chacun de préférence, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , OH, alcoxy en  $C_6-C_{12}$ , cycloalcoxy en  $C_5-C_8$ , allyle, benzyle ou acétyle, en particulier l'hydrogène ou le groupe méthyle.  $R_5$  peut être, par exemple, un groupe alcoxy en  $C_6-C_{12}$  ou cycloalcoxy en  $C_5-C_8$ .

Les composés décrits en tant que composant (A1) sont essentiellement connus (et dans certains cas disponibles dans le commerce) et peuvent être préparés par des procédés connus, par exemple comme décrit dans les documents US-A-5 051 458, US-A-5 514 738, US-A-4 477 615 et Chemical Abstracts-CAS N° 136 504-96-6.

Le composé décrit en tant que composant (A2) peut être préparé par analogie avec des procédés connus, par exemple par la réaction d'une polyamine de formule (IIa) avec le chlorure cyanurique en un rapport molaire de 1:2 à 1:4, en présence de carbonate de lithium, carbonate de sodium ou carbonate de potassium anhydre, dans un solvant organique tel que le 1,2-dichloréthane, le toluène, le xylène, le benzène, le dioxanne ou l'alcool *tert*-amylique, à une température de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $+10^{\circ}\text{C}$ , de préférence de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $+10^{\circ}\text{C}$ , notamment de  $0^{\circ}\text{C}$  à  $+10^{\circ}\text{C}$ , pendant 2 à 8 heures, suivie par la réaction du produit résultant avec une 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine de formule (IIb). Le rapport molaire entre la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine et la polyamine de formule (IIa) est, par exemple, de 4:1 à 8:1. La quantité totale de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine peut être ajoutée en une seule portion ou en plusieurs portions à des intervalles de quelques heures.

Le rapport molaire polyamine de formule (IIa): chlorure cyanurique:2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamine de formule (IIb) est de préférence de 1:3:5 à 1:3:6.

L'exemple qui suit indique une manière de préparer le composé préféré du composant (A2).

Exemple :

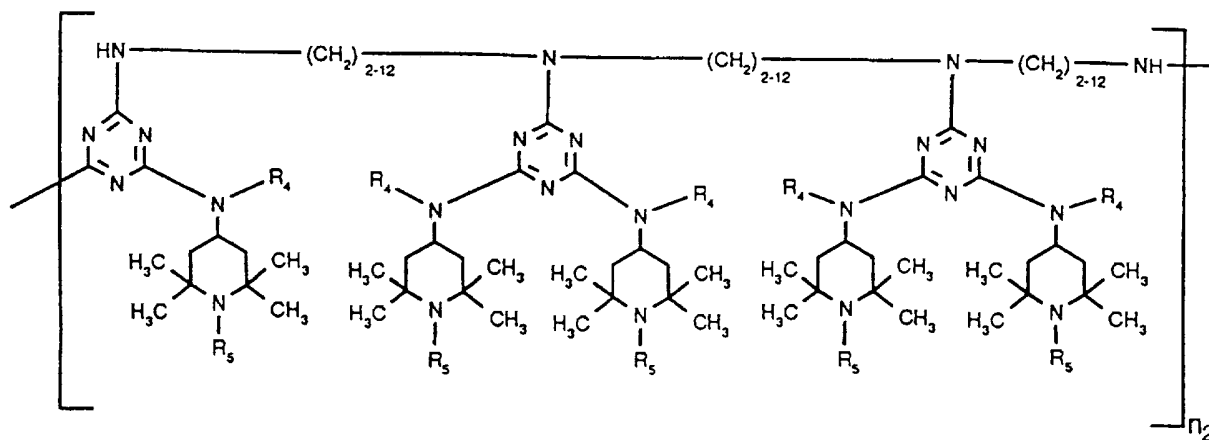
On fait réagir 23,6 g (0,128 mol) de chlorure cyanurique, 7,43 g (0,0426 mol) de *N,N'*-bis(3-aminopropyl)-éthylènediamine et 18 g (0,13 mol) de carbonate de potassium anhydre à 5°C pendant 3 heures sous agitation dans 250 ml de 1,2-dichloréthane. Le mélange est réchauffé à la température ambiante pendant 4 heures de plus. On ajoute 27,2 g (0,128 mol) de *N*-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)butylamine et le mélange résultant est chauffé à 60°C pendant 2 heures.

10 On ajoute un supplément de 18 g (0,13 mol) de carbonate de potassium anhydre et le mélange est chauffé à 60°C pendant encore 6 heures. Le solvant est éliminé par distillation sous un vide modéré (20 kPa) et remplacé par du xylène. On ajoute 18,2 g (0,085 mol) de *N*-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)butylamine et 5,2 g (0,13 mol) d'hydroxyde de sodium broyé. Le mélange est chauffé au reflux pendant 2 heures et, après 12 heures de plus, l'eau formée au cours de la réaction est éliminée par distillation azéotropique. Le mélange est filtré. La solution est lavée à l'eau et

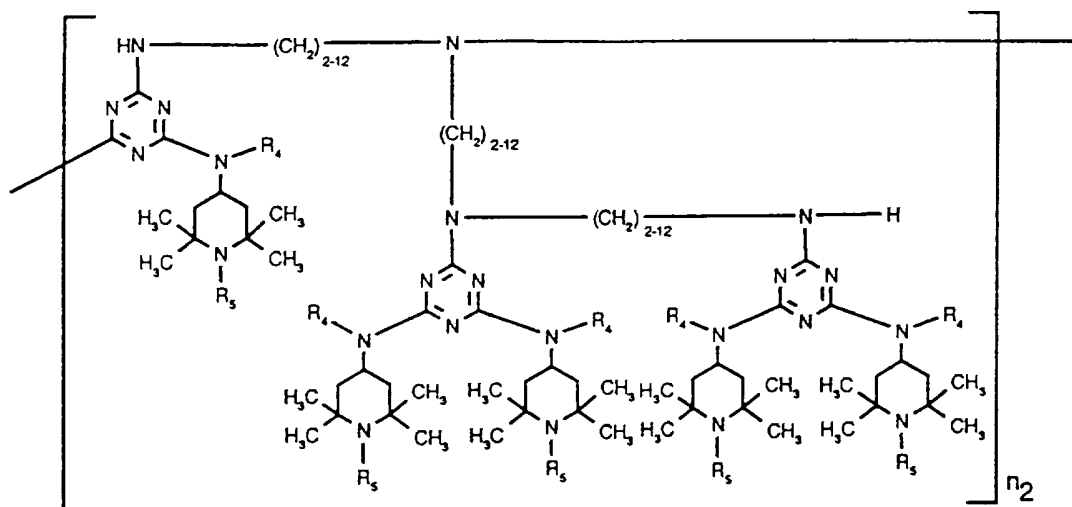
20 déshydratée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé et le résidu est séché entre 120 et 130°C sous vide (10 Pa). Le composé désiré est obtenu sous forme d'une résine incolore.

En général, le composant (A2) peut être représenté, par exemple, par un composé de formule II-1, II-2 ou II-3.

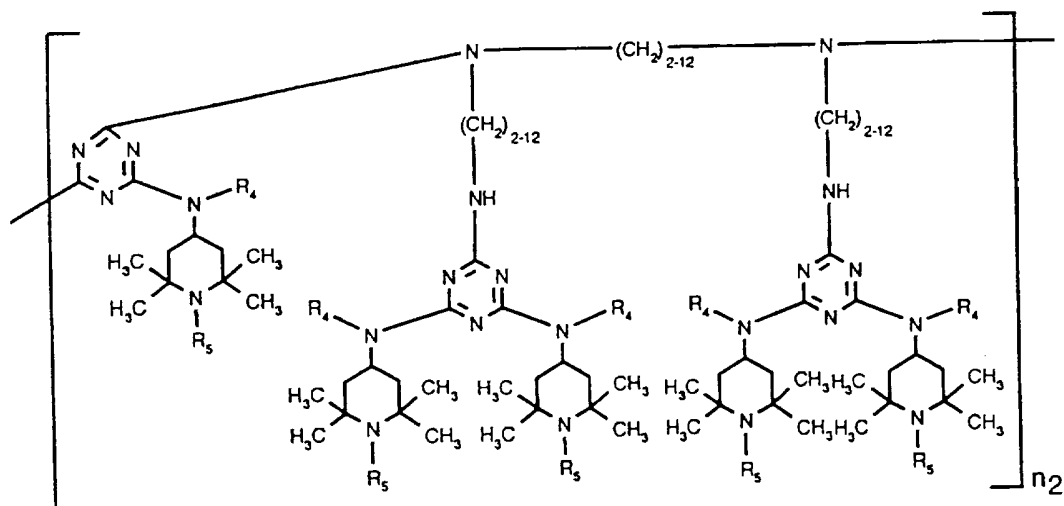
25 Il peut également être sous la forme d'un mélange de ces trois composés.



(II-1)

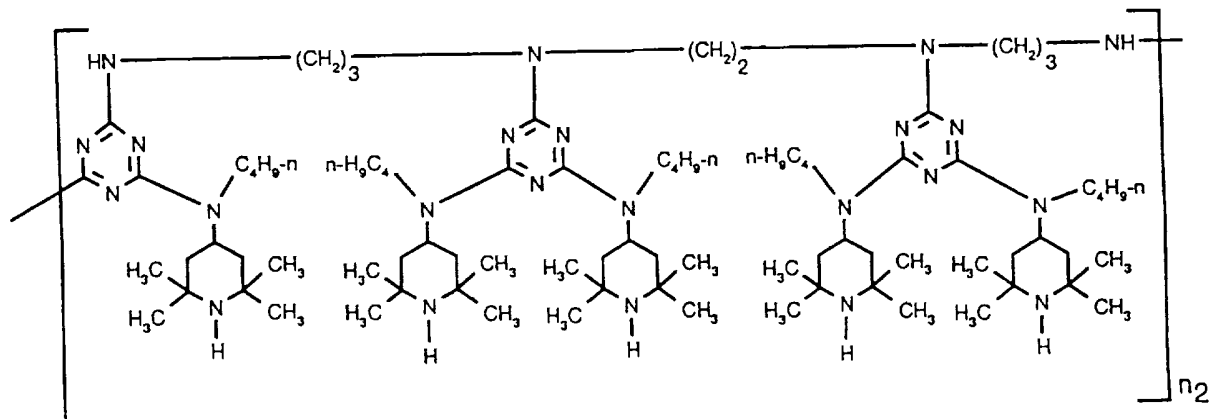


(II-2)



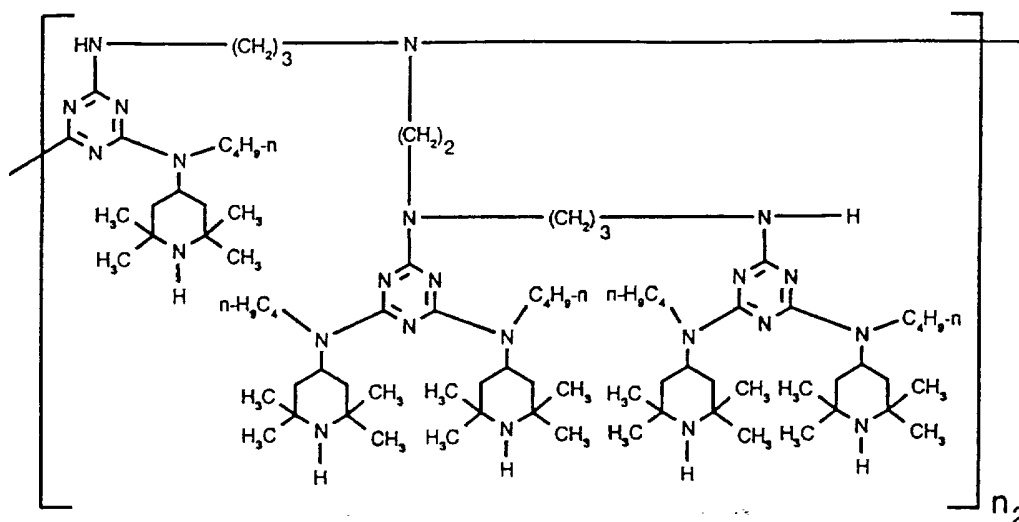
(II-3)

Un cas particulier préféré de la formule (II-1) est

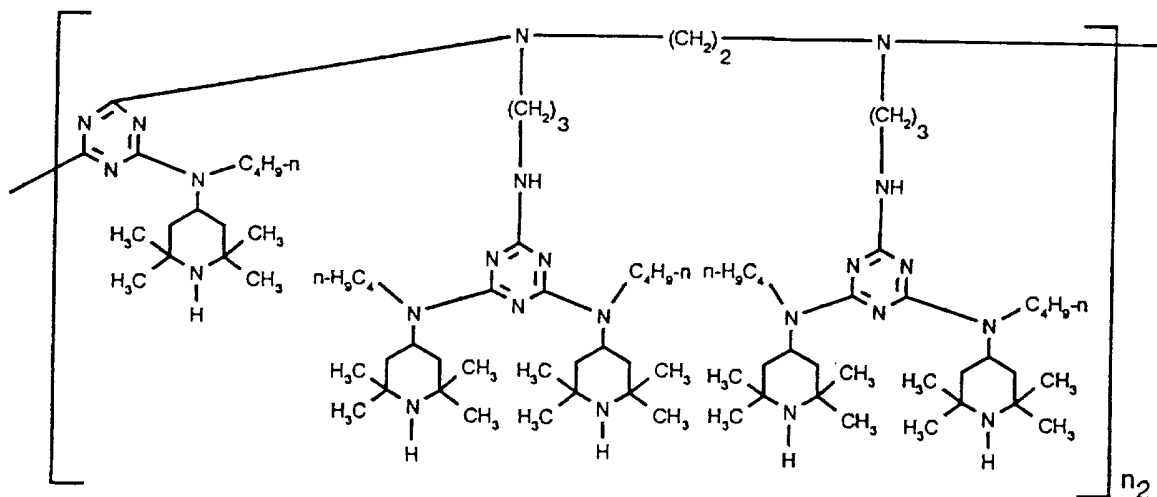




Un cas particulier préféré de la formule (II-2) est



Un cas particulier préféré de la formule (II-3) est



Dans les formules II-1 à II-3 ci-dessus,  $n_2$  est de préférence un nombre de 1 à 20.

- 5 Le composant (A1) est de préférence <sup>®</sup>UVASIL 299 ou <sup>®</sup>UVASIL 125 et le composant (A2) est de préférence <sup>®</sup>UVASORB HA88.

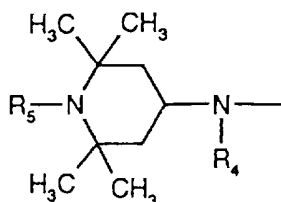
Les espèces des groupes terminaux qui saturent les valences libres dans les composés de formules I, II-1, II-2 et II-3 dépendent des procédés employés pour leur préparation. Les groupes terminaux peuvent également être modifiés après la préparation des composés.

10

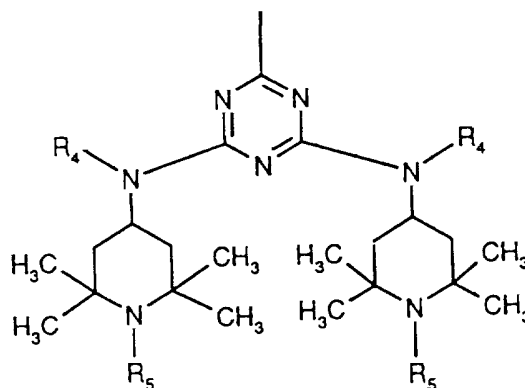
Dans les composés de formule I, le groupe terminal lié à l'atome de silicium peut être, par exemple,  $(R_1)_3\text{Si-O-}$ , et le groupe terminal lié à l'oxygène peut être, par exemple,  $-\text{Si}(R_1)_3$ .

- 5 Les composés de formule I peuvent également être sous la forme de composés cycliques si  $n_3$  est un nombre de 3 à 10, c'est-à-dire que les valences libres indiquées dans la formule développée forment alors une liaison directe.

10 Dans les composés des formules II-1, II-2 et II-3, le groupe terminal lié au radical triazinique est, par exemple, Cl ou un groupe



et le groupe terminal lié au radical amino est, par exemple, l'hydrogène ou un groupe



- 15 Une forme de réalisation préférée de la présente invention concerne un mélange stabilisant dans lequel le composant A) est au moins un composé de formule (I).

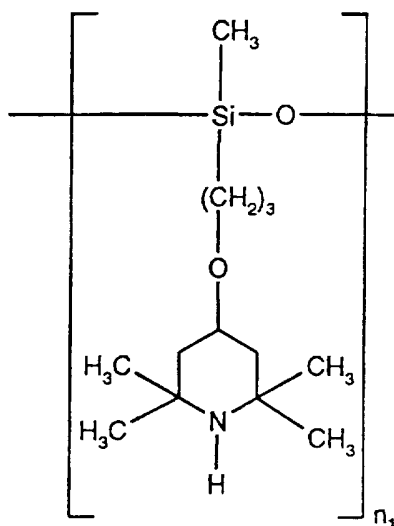
Des mélanges stabilisants préférés sont ceux dans lesquels

- 20  $R_1$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , cycloalkyle en  $C_5-C_8$  ou phényle,  
 $R_2$  est un groupe alkylène en  $C_3-C_6$ , et  
 $n_1$  est un nombre de 2 à 25 ;

$n_2'$ ,  $n_2''$  et  $n_2'''$  sont chacun, indépendamment des autres, un nombre de 2 à 4, et

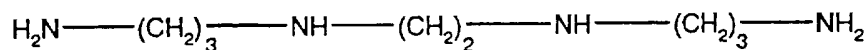
$R_4$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ .

Des mélanges stabilisants particulièrement préférés  
5 sont ceux dans lesquels le composé de formule (I) est

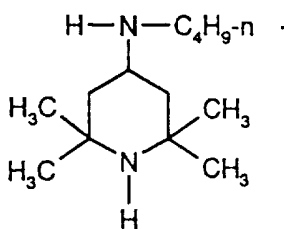


$n_1$  étant un nombre de 2 à 20 ;

le composé de formule (IIa) est



et le composé de formule (IIb) est



Le sel organique de zinc ou de magnésium mentionné  
10 pour le composant B) est de préférence un composé de formule  $MeL_2$  où Me est le zinc ou le magnésium et L est un anion d'un acide organique ou d'un énol. L'acide organique peut être, par exemple, un acide sulfonique, un acide sulfinique, un acide phosphonique ou un acide phosphinique, mais c'est  
15 de préférence un acide carboxylique. L'acide peut être aliphatique, aromatique, araliphatique ou cycloaliphatique ; il peut être linéaire ou ramifié ; il peut être substitué

par des groupes hydroxyle ou alcoxy ; il peut être saturé ou insaturé et il contient de préférence 1 à 24 atomes de carbone.

Des exemples d'acides carboxyliques de ce type sont  
5 l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, caproïque, 2-éthylcaproïque, caprylique, caprique, laurique, palmitique, stéarique, béhénique, oléique, lactique, ricinoléique, 2-éthoxypropionique, benzoïque, salicylique, 4-butylbenzoïque, toluïque, 4-dodécylbenzoïque,  
10 phénylacétique, naphtylacétique, cyclohexanecarboxylique, 4-butylcyclohexanecarboxylique ou cyclohexylacétique. L'acide carboxylique peut également être un mélange technique d'acides carboxyliques, par exemple des mélanges techniques d'acides gras ou des mélanges techniques d'acides  
15 benzoïques alkylés.

Des exemples d'acide organiques contenant du soufre ou du phosphore sont l'acide méthanesulfonique, éthanesulfonique,  $\alpha, \alpha$ -diméthyléthanesulfonique, *n*-butanesulfonique, *n*-dodécanesulfonique, benzènesulfonique, toluènesulfonique,  
20 4-nonylbenzènesulfonique, 4-dodécylbenzènesulfonique ou cyclohexanesulfonique, l'acide dodécanesulfonique, benzènesulfonique ou naphtalènesulfonique, l'acide butylphosphonique ou phénylphosphonique, le phénylphosphonate de monométhyle ou de monoéthyle, le benzylphosphonate de monobutyle,  
25 l'acide dibutylphosphinique ou l'acide diphénylphosphinique.

Si L est un anion énolate, c'est de préférence un anion d'un composé  $\beta$ -dicarboxylé ou d'un *o*-acylphénol. Des exemples de composés  $\beta$ -dicarboxylés sont l'acétylacétone, la benzoylacétone, le dibenzoylméthane, l'acétylacétate d'éthyle, l'acétylacétate de butyle, l'acétylacétate  
30 de lauryle ou la  $\alpha$ -acétylcyclohexanone. Des exemples de *o*-acylphénols sont le 2-acétylphénol, le 2-butyrylphénol, le 2-acétyl-1-naphtol, le 2-benzoylphénol ou le salicylaldéhyde. L'énolate est de préférence l'anion d'un composé  
35  $\beta$ -dicarboxylé ayant 5 à 20 atomes de carbone.

Une hydrotalcite préférée est  $\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (<sup>®</sup>DHT-4A, <sup>®</sup>Kyowa Chemical Industries Co. Ltd.).

Des exemples préférés de composant B) sont l'acétate, le laurate et le stéarate de magnésium, le formiate, l'acétate, l'oenanthate, le laurate et le stéarate de zinc, et l'acétylacétonate de zinc et l'acétylacétonate de magnésium.

Dans une forme de réalisation préférée de la présente invention, le composant B) est un sel organique de zinc ou de magnésium qui est de préférence un acétylacétonate ou un monocarboxylate aliphatique ayant, par exemple, 1 à 24 atomes de carbone.

L'absorbant de lumière UV du composant C) est de préférence un 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, une 2-hydroxybenzophénone, un ester d'acide benzoïque substitué ou non substitué, un acrylate, un oxamide, une 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazine, un monobenzoate de résorcinol ou une formamidine.

Le 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole est, par exemple, le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-*sec*-butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-*tert*-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-bis( $\alpha$ , $\alpha$ -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, un mélange de 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)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-carbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,

2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et  
2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)-  
phénylbenzotriazole, le 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétra-  
méthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ou le produit de  
5 trans-estérification du 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxy-  
carbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec  
le polyéthylène-glycol 300 ; ou  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$  où  
 $R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle$ .

Des espèces préférées sont le 2-(3',5'-di-*tert*-  
10 butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-  
*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole  
et le 2-(3',5'-di-*tert*-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

La 2-hydroxybenzophénone est, par exemple, un dérivé  
ayant la configuration de substitution 4-hydroxy, 4-méthoxy,  
15 4-octyloxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-  
trihydroxy ou 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy. La 2-hydroxy-  
4-octyloxybenzophénone est préférée.

L'ester d'un acide benzoïque substitué ou non  
substitué est, par exemple, le salicylate de 4-*tert*-butyl-  
20 phényle, le salicylate de phényle, le salicylate d'octyl-  
phényle, le dibenzoylrésorcinol, le bis(4-*tert*-butyl-  
benzoyl)résorcinol, le benzoylrésorcinol, le 3,5-di-*tert*-  
butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle,  
le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle,  
25 le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle ou  
le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-  
*tert*-butylphényle.

Des espèces préférées sont le 3,5-di-*tert*-butyl-  
4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle et le 3,5-di-  
30 *tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle.

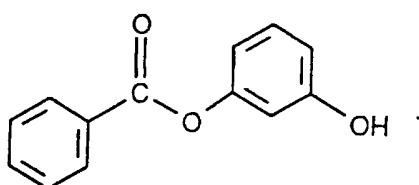
L'acrylate est, par exemple, le  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphényl-  
acrylate d'éthyle, le  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'iso-  
octyle, le  $\alpha$ -carbométhoxycinnamate de méthyle, le  $\alpha$ -cyano-  
 $\beta$ -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de méthyle, le  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -méthyl-  
35 *p*-méthoxycinnamate de butyle, le  $\alpha$ -carbométhoxy-*p*-méthoxy-  
cinnamate de méthyle ou la N-( $\beta$ -carbométhoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-  
2-méthylindoline.

L'oxamide est, par exemple, le 4,4'-dioctyloxy-oxanilide, le 2,2'-diéthoxyoxanilide, le 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, le 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, le 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, le N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)oxamide, le 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthoxanilide ou son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butoxanilide, ou les mélanges d'*ortho*- et *para*-diméthoxy-oxanilides ou les mélanges de *o*- et *p*-diéthoxy-oxanilides.

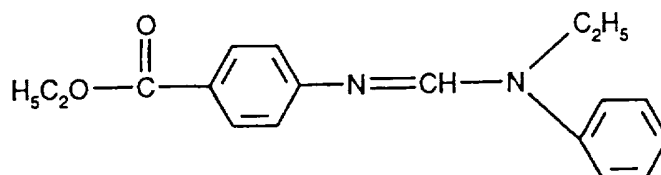
La 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazine est, par exemple, la 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, la 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-1,3,5-triazine ou la 2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-1,3,5-triazine.

Des espèces préférées sont la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine et la 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine.

Le monobenzoate de résorcinol est, par exemple, le composé de formule



La formamidine est, par exemple, le composé de formule



L'absorbant de lumière UV du composant C) est, en particulier, un 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, une  
5 2-hydroxybenzophénone ou une 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazine.

Le composant C) est de préférence un absorbant de lumière UV.

Le pigment du composant C) peut être un pigment  
10 organique ou minéral.

Des exemples de pigments minéraux sont le bioxyde de titane, l'oxyde de zinc, le noir de carbone, le sulfure de cadmium, le sélénure de cadmium, l'oxyde de chrome, l'oxyde de fer, l'oxyde de plomb, etc.

15 Des exemples de pigments organiques sont les pigments azoïques, les anthraquinones, les phtalocyanines, les tétrachloro-isoindolinones, les quinacridones, les isoindolines, les pérylènes, les pyrrolopyrroles (tels que le Pigment Rouge 254), etc.

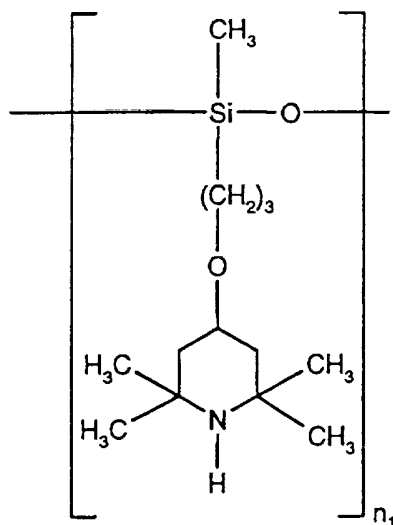
20 Tous les pigments décrits dans "Plastics Additives Handbook" de Gächter et Müller, 3ème Édition, Hanser Publishers, Munich Vienne New York, pages 647 à 659, peuvent être utilisés comme pigment du composant C).

Un pigment particulièrement préféré est le bioxyde  
25 de titane.

Une autre forme de réalisation préférée de la présente invention est un mélange stabilisant contenant

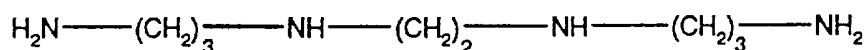


A) un composé de formule

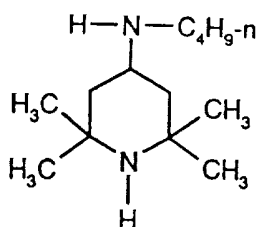


$n_1$  étant un nombre de 2 à 20 ; ou

un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de formule

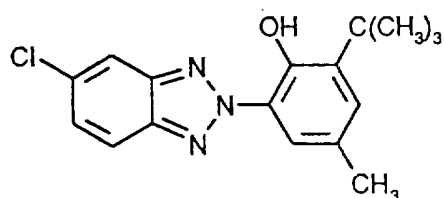


5 avec du chlorure cyanurique, avec un composé de formule



B) du stéarate de magnésium, et

C) le composé



ou  $\text{TiO}_2$ .

Le mélange stabilisant selon la présente invention  
10 est utile pour stabiliser des polyoléfines. Des exemples de polyoléfines appropriées sont donnés dans ce qui suit.

1. Polymères de monooléfines et dioléfines, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le polybut-1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfines  
5 telles que le cyclopentène ou le norbornène, le polyéthylène (qui peut facultativement être réticulé), par exemple le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire élevé (PEHD-PME), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire ultra-élevé (PEHD-PMUE),  
10 le polyéthylène moyenne densité (PEMD), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polyéthylène basse densité ramifié (PEBDR).

Les polyoléfines, c'est-à-dire les polymères de monooléfines illustrés par des exemples dans le paragraphe  
15 précédent, de préférence le polyéthylène et le polypropylène, peuvent être préparées par différents procédés, et notamment ceux qui suivent :

- a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).
- 20 b) Polymérisation catalytique en utilisant un catalyseur qui contient normalement un ou plusieurs métaux des Groupes IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, typiquement des  
25 oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryle qui peuvent coordonnés par des liaisons  $\pi$  ou  $\sigma$ . Ces complexes métalliques peuvent être sous la forme libre ou être fixés  
30 sur des substrats, typiquement sur une forme activée de chlorure de magnésium, chlorure de titane-III, alumine ou oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs  
35 peuvent être utilisés isolément dans la polymérisation ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, typiquement des alkylmétaux,

des hydrures métalliques, des halogénures d'alkylmétaux, des oxydes d'alkylmétaux ou des alkylmétaloxanes, lesdits métaux étant des éléments des Groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique. Les activateurs peuvent être modifiés convenablement avec des groupes ester, éther, amine ou éther silylique supplémentaires. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (Du Pont), métallocènes ou catalyseurs monosites (SSC).

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

3. Copolymères de monooléfines et dioléfines entre 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, les copolymères propylène/isobutylène, les copolymères éthylène/but-1-ène, les copolymères éthylène/hexène, les copolymères éthylène/méthylpentène, les copolymères éthylène/heptène, les copolymères éthylène/octène, les copolymères propylène/butadiène, les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères éthylène/acrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec l'oxyde de carbone ou les copolymères éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ; et les mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères mentionnés en 1) ci-dessus, par exemple des mélanges polypropylène/copolymères éthylène-propylène, PEBD/copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA),

PEBD/copolymères éthylène-acide acrylique (EAA), PEBDL/EVA et PEBDL/EAA, et les copolymères alternés ou statistiques polyalkylène/oxyde de carbone et leurs mélanges avec d'autres polymères, par exemple des polyamides.

5 L'invention concerne donc également une composition contenant une polyoléfine et le nouveau mélange stabilisant.

Les polyoléfines mentionnées ci-dessus dans la section 1 sont préférées. Le polyéthylène et le polypropylène sont particulièrement préférés, ainsi qu'un copolymère  
10 de polyéthylène ou de polypropylène.

Les composants du nouveau mélange stabilisant peuvent être ajoutés à la matière à stabiliser soit individuellement, soit sous forme d'un mélange d'entre eux. Le composant (A) est de préférence présent en une quantité  
15 de 0,01 à 5 %, notamment 0,05 à 1 % ; le composant (B) est de préférence présent en une quantité de 0,005 à 1 %, notamment 0,025 à 0,2 % ; le composant (C1) est de préférence présent en une quantité de 0,01 à 1 %, le composant (C2) est de préférence présent en une quantité de 0,01 à  
20 10 % et le composant (C3) est de préférence présent en une quantité de 0,01 à 10 %. "%" signifie "%" en poids par rapport à la matière à stabiliser".

Le rapport de l'absorbant de lumière UV au pigment dans le composant (C3) est de préférence de 2:1 à 1:10.

25 Le rapport des composants (A):(B) est de préférence de 30:1 à 1:30, par exemple de 20:1 à 1:20 ou 20:1 à 1:10.

Le rapport des composants (A):(C1) est de préférence de 1:20 à 30:1, par exemple de 1:10 à 20:1 ou 1:5 à 20:1.

Le rapport des composants (A):(C2) est de préférence  
30 de 1:30 à 30:1, par exemple de 1:20 à 20:1 ou 1:10 à 10:1.

Le rapport des composants (A):(C3) est de préférence de 1:30 à 30:1, par exemple de 1:20 à 20:1 ou 1:10 à 10:1.

Le nouveau mélange stabilisant ou ses composants individuels peuvent être incorporés dans la polyoléfine par  
35 des techniques connues, par exemple avant ou pendant la mise en forme ou en appliquant les composés dissous ou dispersés à la polyoléfine, si nécessaire avec évaporation subséquente

du solvant. Les composants individuels du nouveau mélange stabilisant peuvent être ajoutés aux matières à stabiliser sous la forme d'une poudre, de granulés ou d'un mélange-maître, où ces composants sont contenus en une concentration de, par exemple, 2,5 à 25 % en poids.

Si cela est souhaité, les composants du nouveau mélange stabilisant peuvent être mélangés entre eux à l'état fondu avant incorporation à la polyoléfine.

Le nouveau mélange stabilisant ou ses composants peuvent être ajoutés avant ou pendant la polymérisation ou avant la réticulation.

Les matières ainsi stabilisées peuvent être utilisées sous une grande diversité de formes, par exemple sous forme de pellicules, fibres, bandes, compositions à mouler, profilés, ou comme liants pour peintures, adhésifs ou mastics.

La polyoléfine stabilisée de l'invention peut contenir en outre divers additifs classiques. Des exemples de ces additifs sont les suivants :

1. Antioxydants

1.1. Monophénols alkylés, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, 2-*tert*-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-4-méthylphénol, 2-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, nonylphénols qui sont linéaires ou ramifiés dans les chaînes latérales, par exemple 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-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.

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-  
5 *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).

1.4. Tocophérols, par exemple :  $\alpha$ -tocophérol,  $\beta$ -tocophérol,  $\gamma$ -tocophérol,  $\delta$ -tocophérol et leurs mélanges (Vitamine E).

10 1.5. Thioéthers de diphenyle 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-  
15 4-hydroxyphényle).

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-  
20 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-  
25 [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-  
30 4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptobutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène, téréphtalate de bis[2-(3'-*tert*-  
35 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*-dodécylmercaptobutane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

- 5 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, dithiotéré-  
10 phtalate 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,  
15 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de didodécylmercaptoéthyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle].

- 20 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.

- 25 1.10. Composés triaziniques, par exemple : 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine,  
30 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), isocyanurate de 1,3,5-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,  
35 isocyanurate de 1,3,5-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, le sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.

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

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

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

1.15. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol,



le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-  
 5 [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 le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-  
 10 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,  
 15 le 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.

1.18. Acide ascorbique (vitamine C)

1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-  
 25 p-phénylènediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine, 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,  
 30 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, 4-(p-toluène-sulfamoyl)diphénylamine, N,N'-diméthyl-  
 35 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 telle que la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol, 4-butyrylaminophénol, 4-nonanoylaminophénol, 4-dodécanylamino-  
 5 phényl)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-[(2-méthylphényl)amino]éthane, 1,2-bis(phénylamino)propane, (o-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-diméthylbutyl)phényl]amine,  
 10 N-phényl-1-naphtylamine *tert*-octylée, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyl-  
 diphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/  
 15 *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, mélange de *tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-diamino-  
 20 but-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yl)-hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-  
 pipérid-4-yle), 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.

## 2. Absorbants de lumière UV et stabilisants à la lumière

25 2.1. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que le complexe à 1:1 ou 1:2, avec ou sans ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate  
 30 de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques, par exemple de l'ester méthylique ou éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes du nickel avec des cétoximes, par exemple avec la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel avec  
 35 le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands supplémentaires.

2.2. Amines à empêchement stérique, par exemple : sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), *n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), produit de condensation de la 1-(2-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 et de la 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-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'-(éthane-1,2-diyl)-bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 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 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 et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-bis(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, mélange de 4-hexadécyloxy- et 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridines, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-hexaméthylènediamine et de la 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-

*n*-dodécylsuccinimide, *N*-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide, 2-undécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane, produit réactionnel du 7,7,9,9-tétraméthyl-2-cycloundécyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane et de 1'épichlorhydrine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : *N,N'*-diphényloxamide, *N*-salicylal-*N'*-salicyloylhydrazine, *N,N'*-bis(salicyloyl)hydrazine, *N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidène)dihydrazide oxalique, oxanilide, dihydrazide isophtalique, bisphénylhydrazide sébacique, *N,N'*-diacétyldihydrazide adipique, *N,N'*-bis(salicyloyl)dihydrazide oxalique, *N,N'*-bis(salicyloyl)dihydrazide thiodipropionique.

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'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12*H*-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyl-dibenzo[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-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

- 5 6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitrone, N-éthyl-alpha-méthyl-nitrone, N-octyl-alpha-heptylnitrone, N-lauryl-alpha-undécyl-nitrone, N-tétradécyl-alpha-tridécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-pentadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-pentadécyl-nitrone, N-heptadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-hexadécyl-nitrone, nitrone dérivée de N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

7. Agents de synergie sulfurés, par exemple : thiodipropionate de dilauryle ou thiodipropionate de distéaryle.

8. Composés éliminant les peroxydes, par exemple : esters d'acide  $\beta$ -thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécyle, mercaptobenzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis-( $\beta$ -dodécylmercapto)propionate de pentaérythritol.

9. 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 sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le béhénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatecholate d'antimoine ou pyrocatecholate d'étain.

10. 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-terreux ; composés organiques tels que des acides mono- ou polycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide

4-*tert*-butylbenzoïque, l'acide adipique, l'acide diphénylacétique, le succinate de sodium ou le benzoate de sodium ; composés polymères tels que des copolymères ioniques ("ionomères").

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

12. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnants, pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, agents de réglage d'écoulement, agents d'avi-  
15 vage optique, ignifugeants, agents antistatiques et agents gonflants.

13. Benzofurannones et indolinones, par exemple : composés proposés 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 ou EP-A-  
20 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,  
25 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one.

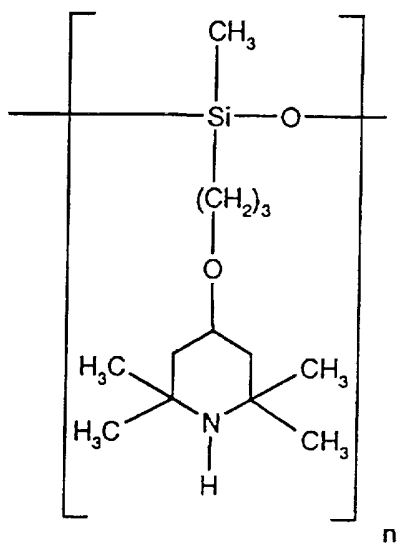
Le rapport en poids de la quantité totale des composants A), B) et C) aux additifs classiques peut être,  
30 par exemple, de 1:0,1 à 1:5.

L'invention concerne en outre l'utilisation du nouveau mélange stabilisant pour stabiliser une polyoléfine contre une dégradation provoquée par la lumière.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention plus  
35 en détail. Les parties et pourcentages sont tous exprimés en poids, sauf mention contraire.

Stabilisants utilisés dans les Exemples 1 à 3 suivants :

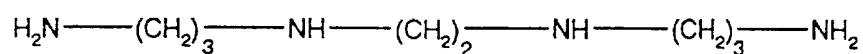
Stabilisant à la lumière (A-1) :



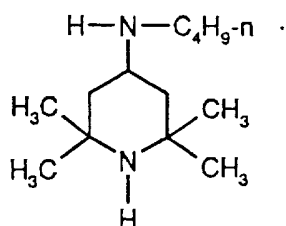
La valeur moyenne de n<sub>1</sub> est 5,8.

Stabilisant à la lumière (A-2) :

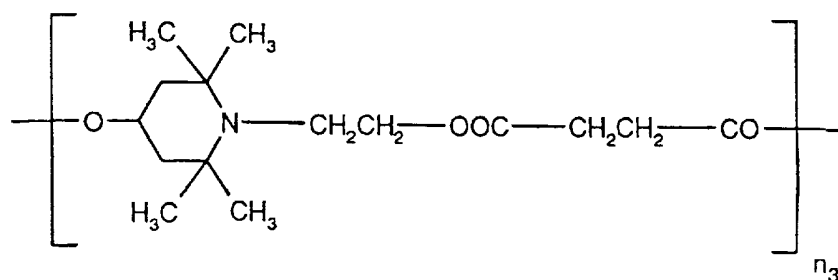
- 5 Un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de formule



avec le chlorure cyanurique, avec un composé de formule

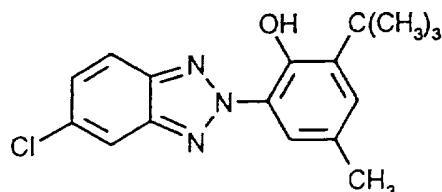


Stabilisant à la lumière (A-3) :

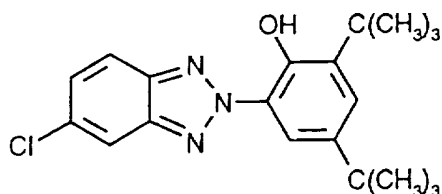


La valeur moyenne de n<sub>3</sub> est 5,1.

Absorbant de lumière UV (C-1) :



Absorbant de lumière UV (C-2) :



Exemple 1 : Action de stabilisation à la lumière dans des plaques de polypropylène moulées par injection

5 Une quantité de 100 parties de poudre de polypropylène (indice de fluidité à chaud : 2,4 g/10 min ; mesuré à 230°C et 2,16 kg) est mélangée dans un mélangeur à tambour avec 0,05 partie de tétrakis[ $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythrityle, 0,05 partie de  
10 phosphite de tris[2,4-di-*tert*-butylphényle] et le mélange stabilisant indiqué au Tableau 1, puis le mélange est transformé en granulés dans une extrudeuse à une température de 200° à 220°C. Les granulés résultants sont moulés par  
15 de moulage par injection à une température de 240° à 260°C.

Les plaques de polypropylène ainsi préparées sont montées sur des plaques de polyméthacrylate de méthyle et sont vieilles sous l'action des intempéries en Floride (45° sud, direct). A intervalles de temps réguliers, l'absorption  
20 par le carbonyl des éprouvettes exposées aux intempéries est mesurée au moyen d'un spectrophotomètre IR. Le temps d'exposition jusqu'à une absorption par le carbonyl de 0,5 est pris comme mesure de l'action protectrice du mélange stabilisant.

25 Les résultats sont indiqués au Tableau 1.



TABLEAU 1

	Mélange stabilisant	Énergie d'irradiation jusqu'à absorption par le carbonyle de 0,5 en kL.an*)
5	0,05 % de (A-1), 0,2 % de stéarate de magnésium et 0,05 % de (C-1)	312
	0,05 % de (A-2), 0,2 % de stéarate de magnésium et 0,05 % de (C-1)	260
10	<u>Comparaison :</u> Mélange stabilisant selon US-A-4 929 652 0,05 % de (A-3), 0,2 % de stéarate de magnésium et 0,05 % de (C-1)	234

\*) Des valeurs élevées indiquent une bonne stabilisation.

Les résultats présentés au Tableau 1 font clairement apparaître la supériorité du mélange stabilisant selon la présente invention comparé au mélange stabilisant connu de l'art antérieur.

Exemple 2 : Stabilisation à la lumière de feuilles de copolymère séquencé de polypropylène

Une quantité de 100 parties de poudre de copolymère séquencé de polypropylène est homogénéisée avec 0,05 partie de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle)propionate] de pentaérythrityle, 0,10 partie de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle) et avec le mélange stabilisant indiqué aux Tableaux 2 et 3, dans un plastographe de Brabender à 200°C pendant 10 minutes. La composition ainsi obtenue est retirée du mélangeur aussi rapidement que possible et comprimée dans une presse à genouillère pour former une plaque ayant une épaisseur de 2 à 3 mm. Un morceau de la plaque moulée à la presse résultante est découpé et pressé entre deux plaques d'aluminium dur à haut poli pendant 6 minutes à 260°C en utilisant une presse hydraulique de laboratoire pour former une feuille de 0,5 mm d'épaisseur qui est immédiatement refroidie dans une presse refroidie par eau. Des sections mesurant chacune 60 mm × 25 mm sont ensuite découpées à l'emporte-pièce dans cette feuille

de 0,5 mm et sont exposées dans un appareil WEATHER-O-METER Ci 65 (température du panneau noir de  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ , sans pulvérisation d'eau). Ces éprouvettes sont retirées de l'appareil d'exposition à intervalles réguliers et examinées pour  
 5 déterminer leur teneur en carbonyle dans un spectromètre IR. L'accroissement de l'extinction due au carbonyle pendant l'exposition est une mesure de la dégradation par photo-oxydation du polymère et l'on sait d'après l'expérience acquise qu'il est associé à une réduction des propriétés  
 10 mécaniques.

Le temps ( $T_{0,1}$  mesuré) nécessaire pour atteindre une extinction due au carbonyle de 0,1 est indiqué dans les Tableaux 2 et 3.

TABLEAU 2

15	Mélange stabilisant	$T_{0,1}$ mesuré en heures
	0,1 % de (A-1), 0,1 % de stéarate de magnésium et 0,5 % de $\text{TiO}_2$	4530
	0,1 % de (A-2), 0,1 % de stéarate de magnésium et 0,5 % de $\text{TiO}_2$	3340

20

TABLEAU 3

	Mélange de stabilisants	$T_{0,1}$ mesuré en heures
	0,1 % de (A-1), 0,1 % de stéarate de magnésium et 0,1 % de (C-2)	3680
25	0,1 % de (A-2), 0,1 % de stéarate de magnésium et 0,1 % de (C-2)	3200

Exemple 4 : Stabilisation à la lumière de feuilles d'homopolymère de polypropylène

Une quantité de 100 parties de poudre d'homopolymère de polypropylène est homogénéisée avec 0,05 partie de  
 30 tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythrityle, 0,05 partie de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle) et avec le mélange stabilisant indiqué

au Tableau 4, dans un plastographe de Brabender à 200°C pendant 10 minutes. La composition ainsi obtenue est retirée du mélangeur aussi rapidement que possible et comprimée dans une presse à genouillère pour former une plaque ayant une épaisseur de 2 à 3 mm. Un morceau de la plaque moulée à la presse résultante est découpé et pressé entre deux plaques d'aluminium dur à haut poli pendant 6 minutes à 260°C en utilisant une presse hydraulique de laboratoire pour former une feuille de 0,5 mm d'épaisseur qui est immédiatement refroidie dans une presse refroidie par eau. Des sections mesurant chacune 60 mm x 25 mm sont ensuite découpées à l'emporte-pièce dans cette feuille de 0,5 mm et sont exposées dans un appareil WEATHER-O-METER Ci 65 (température du panneau noir de  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ , sans pulvérisation d'eau). Ces éprouvettes sont retirées de l'appareil d'exposition à intervalles réguliers et examinées pour déterminer leur teneur en carbonyle dans un spectromètre IR. L'accroissement de l'extinction due au carbonyle pendant l'exposition est une mesure de la dégradation par photo-oxydation du polymère et l'on sait d'après l'expérience acquise qu'il est associé à une réduction des propriétés mécaniques.

Le temps ( $T_{0,1}$  mesuré) nécessaire pour atteindre une extinction due au carbonyle de 0,1 est indiqué dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

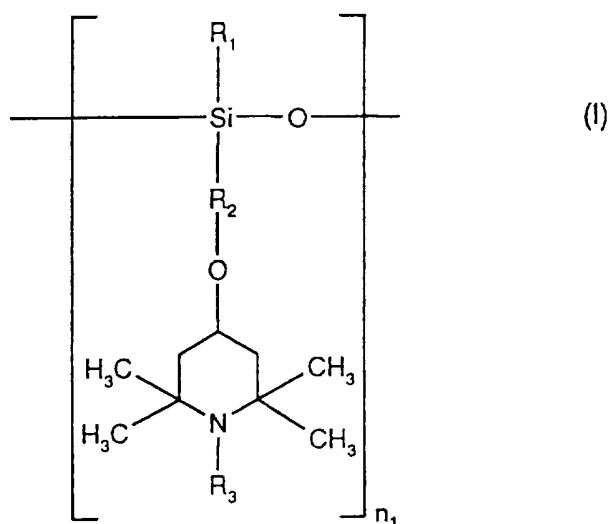
Mélange stabilisant	$T_{0,1}$ mesuré en heures
0,1 % de (A-1), 0,1 % de stéarate de magnésium et 0,5 % de $\text{TiO}_2$	3360
0,1 % de (A-2), 0,1 % de stéarate de magnésium et 0,5 % de $\text{TiO}_2$	2000

REVENDICATIONS

1. Mélange stabilisant caractérisé en ce qu'il contient

A) soit

5 (A1) au moins un composé de la formule (I)



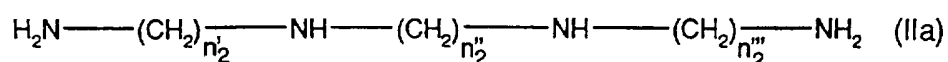
dans laquelle

$R_1$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{12}$  substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , phényle ou phényle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_{10}$ ,

$R_2$  est un groupe alkylène en  $C_3-C_{10}$ ,

$R_3$  est l'hydrogène ; un groupe alkyle en  $C_1-C_8$ ,  $O'$ , OH, alcoxy en  $C_1-C_{18}$ , cycloalcoxy en  $C_5-C_{12}$ ,  $-CH_2CN$ , alcényle en  $C_3-C_6$ , phénylalkyle en  $C_7-C_9$ , phénylalkyle en  $C_7-C_9$  qui est substitué sur le radical phényle par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1-C_4$  ; ou un groupe acyle en  $C_1-C_8$ , et  $n_1$  est un nombre de 2 à 50 ; soit

20 (A2) un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de la formule (IIa) avec le chlorure cyanurique, avec un composé de la formule (IIb)



formules dans lesquelles

$n_2'$ ,  $n_2''$  et  $n_2'''$  sont chacun, indépendamment des autres, un nombre de 2 à 12,

5  $\text{R}_4$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ , cycloalkyle en  $\text{C}_5-\text{C}_{12}$ , phényle ou phénylalkyle en  $\text{C}_7-\text{C}_9$ , et

$\text{R}_5$  est tel que défini pour  $\text{R}_3$  ;

B) de l'oxyde de magnésium, de l'hydroxyde de magnésium, de l'oxyde de zinc, de l'hydroxyde de zinc ou un sel  
10 organique de zinc ou de magnésium, ou une hydrotalcite ;  
et

C) soit

(C1) un absorbant de lumière UV, soit

(C2) un pigment, soit

15 (C3) un absorbant de lumière UV et un pigment ;

à condition que, lorsque le composant A) est un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de formule (IIa) avec le chlorure cyanurique, avec un composé de formule (IIb), le composant  
20 B) soit l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium ou un sel organique de zinc ou de magnésium, ou une hydrotalcite.

2. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant B) est l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc ou un sel organique de zinc ou de magnésium ; à condition que, lorsque le composant A) est un  
25 produit pouvant être obtenu en faisant réagir un produit, obtenu par réaction d'une polyamine de formule (IIa) avec le chlorure cyanurique, avec un composé de formule (IIb),

le composant B) soit l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium ou un sel organique de zinc ou de magnésium.

3. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant A) est au moins un composé de formule (I).

4. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R_3$  et  $R_5$  sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , OH, alcoxy en  $C_6-C_{12}$ , cycloalcoxy en  $C_5-C_8$ , allyle, benzyle ou acétyle.

5. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R_3$  et  $R_5$  sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe méthyle.

6. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que

$R_1$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , cycloalkyle en  $C_5-C_8$  ou phényle,

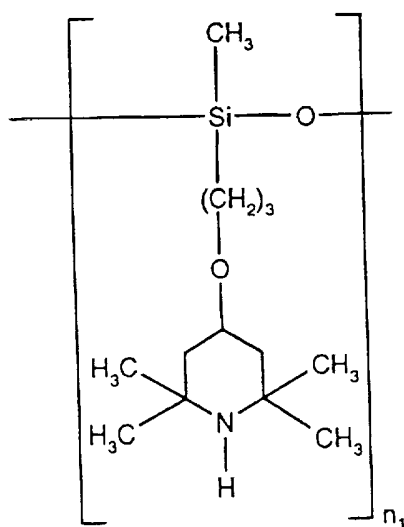
$R_2$  est un groupe alkylène en  $C_3-C_6$ , et

$n_1$  est un nombre de 2 à 25 ;

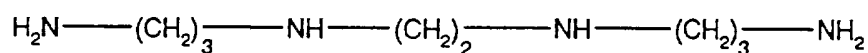
$n_2'$ ,  $n_2''$  et  $n_2'''$  sont chacun, indépendamment des autres, un nombre de 2 à 4, et

$R_4$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ .

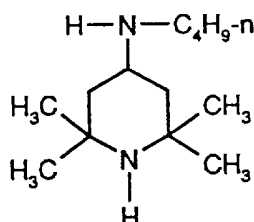
7. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est



le composé de formule (IIa) est



et le composé de formule (IIb) est



8. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel organique de zinc ou de magnésium est un acétylacétonate ou un monocarboxylate aliphatique.

9. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'absorbant de lumière UV est un 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, une 2-hydroxybenzophénone, un ester d'acide benzoïque substitué ou non substitué, un acrylate, un oxamide, une 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazine, un monobenzoate de résorcinol ou une formamidine.

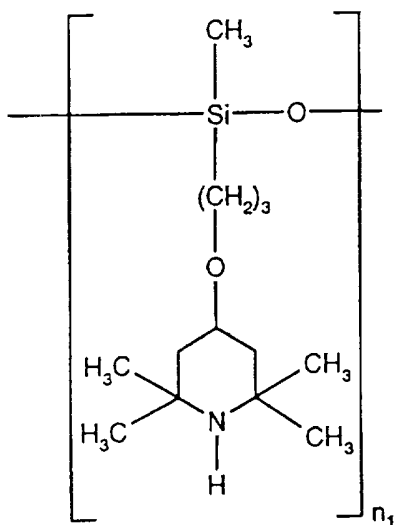
10. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'absorbant de lumière UV est un 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, une 2-hydroxybenzophénone ou une 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazine.

11. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pigment est le bioxyde de titane.

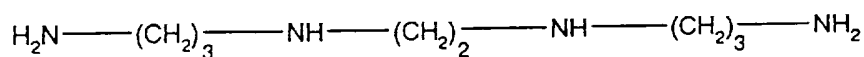
12. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient un absorbant de lumière UV comme composant C).

13. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient

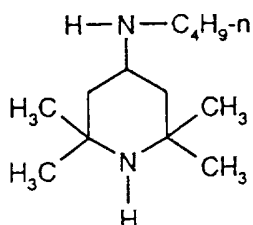
A) un composé de formule



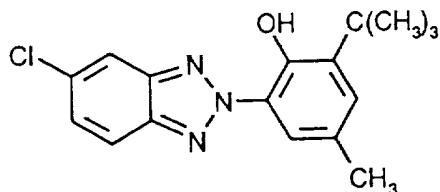
$n_1$  étant un nombre de 2 à 20 ; ou  
un produit pouvant être obtenu en faisant réagir un  
produit, obtenu par réaction d'une polyamine de formule



avec du chlorure cyanurique, avec un composé de formule



- 5 B) du stéarate de magnésium, et  
c) le composé



ou  $\text{TiO}_2$ .

14. Composition contenant une polyoléfine, caracté-  
risée en ce qu'elle contient aussi un mélange stabilisant  
10 selon la revendication 1.



15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que la polyoléfine est du polyéthylène ou du polypropylène ou un copolymère de polyéthylène ou de polypropylène.

- 5           16. Procédé pour stabiliser une polyoléfine contre une dégradation provoquée par la lumière, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la polyoléfine un mélange stabilisant selon la revendication 1.



Office européen  
des brevets

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

Numero de la demande  
nationale

BO 6658  
BE 9700562

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	EP 0 290 391 A (CIBA GEIGY AG) 9 novembre 1988 (1988-11-09) * tableaux 1,2 *	1,10,11, 14,15	C08K13/02 C08L23/02 //(C08K13/02, 5:34,5:544, 3:22,3:26)
A	FR 2 705 679 A (SANDOZ SA) 2 décembre 1994 (1994-12-02) * revendications 1,3,7 *	1,7	
A	EP 0 290 386 A (CIBA GEIGY AG) 9 novembre 1988 (1988-11-09) * page 5, ligne 40 - ligne 46 *	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 avril 2000		Engel, S	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antère-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	

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

BO 6658  
BE 9700562

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.

19-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0290391 A	09-11-1988	CA 1324860 A	30-11-1993
		DE 3871855 A	16-07-1992
		HK 11495 A	03-02-1995
		JP 2684057 B	03-12-1997
		JP 63291936 A	29-11-1988
		SG 139094 G	28-04-1995
		US 4929652 A	29-05-1990
FR 2705679 A	02-12-1994	CH 686519 A	15-04-1996
		DE 4418080 A	01-12-1994
		GB 2278362 A, B	30-11-1994
		HK 1001921 A	17-07-1998
		IT 1272993 B	01-07-1997
		JP 6329830 A	29-11-1994
EP 0290386 A	09-11-1988	CA 1324853 A	30-11-1993
		DE 3871854 A	16-07-1992
		HK 11295 A	03-02-1995
		JP 2594105 B	26-03-1997
		JP 63291957 A	29-11-1988
		SG 139194 G	28-04-1995
		US 5037870 A	06-08-1991