

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 600 062**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **86 16146**

⑤1 Int Cl^a : C 07 D 295/18; C 07 C 103/29; C 08 K 5/32,
5/34.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 20 novembre 1986.

③0 Priorité : US, 21 novembre 1985, n° 800 627.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 51 du 18 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

Division demandée le 21 mai 1987 bénéficiant de la date de
dépôt du 20 novembre 1986 de la demande initiale
n° 86 16146 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

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

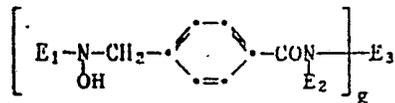
⑦2 Inventeur(s) : Ramanathan Ravichandran et Thomas E.
Snead.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Armengaud Jeune, Cabinet Lepeudry.

⑤4 Benzylhydroxylamines substituées et leur emploi comme stabilisants, compositions comprenant ces substances et
procédé pour stabiliser avec ces substances des matières organiques contre les dégradations par oxydation, par la
chaleur ou par un rayonnement actinique.

⑤7 L'invention a trait à des benzylhydroxylamines substituées.
Elles répondent à la formule générale :



dans laquelle $g = 1, 2$ ou 3 , E_1 est un alkyle, un cycloalkyle ou
un aralkyle éventuellement substitué, et, suivant que $g = 1, 2$
ou 3 , E_2 et E_3 peuvent avoir des significations différentes.

A l'aide de ces composés on peut stabiliser différentes
matières organiques, en particulier des hauts polymères, contre
les dégradations par oxydation, sous l'action de la chaleur ou
sous l'action d'un rayonnement actinique

FR 2 600 062 - A1

La présente invention concerne de nouvelles
benzylhydroxylamines, leur emploi comme stabilisants pour
matières organiques et les matières organiques qui ont été
stabilisées avec ces substances contre les dégradation sous
5 l'action de la chaleur, par oxydation et/ou par la lumière.

Bien que les antioxydants phénoliques soient
connus depuis longtemps pour être de très efficaces stabi-
lisants pour des polyoléfines et qu'ils aient eu beaucoup
de succès pour cet emploi, les compositions de polyoléfines
10 stabilisées avec des antioxydants phénoliques ont tendance
à voir leur couleur s'altérer si elles sont chauffées pen-
dant des périodes prolongées ou par exposition aux produits
de combustion de gaz naturels, et si l'addition simultanée
de phosphites organiques a de telles compositions atténué
15 leur altération de couleur, cela demeure un sérieux pro-
blème pratique. De même, des compositions de polyoléfines
contenant certains antioxydants phénoliques et des amines
à empêchement stérique comme stabilisants à la lumière ont
tendance à voir leur couleur s'altérer au stockage pendant
20 de longues périodes, même aux températures ambiantes.

Les présentes benzylhydroxylamines se mon-
trent particulièrement efficaces pour protéger des matières
organiques contre les altérations de couleur, en particu-
lier des polyoléfines contenant des antioxydants phénoliques.

25 Les brevets US n° 3 644 278 et 3 778 464 dé-
crivent l'emploi d'hydroxylamines substituées de structures
variées comme stabilisants contre l'oxydation pour des hy-
drocarbures, y compris les polyoléfines.

Le brevet US n° 3 408 422 signale l'emploi de certains dérivés d'hydroxylamines dans des compositions de polyesters insaturés pour prévenir une coagulation prématurée au cours du stockage.

5 Le brevet US n° 3 926 909 décrit l'emploi de dérivés de substitution d'hydroxylamines comme stabilisants pour empêcher l'altération de couleur de polyuréthanes par exposition à la lumière ou aux fumées industrielles.

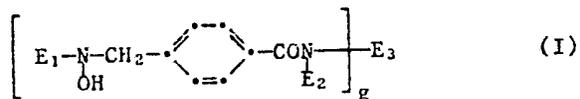
10 Le brevet US n° 4 242 224 indique que l'altération de couleur rose qui se produit dans les émulsions d'amines comme antioxydants et antiozonants employées dans l'industrie des latex à des pH élevés peut être évitée ou retardée par des dialkylhydroxylamines ou des mercaptans comme stabilisants.

15 Le brevet US n° 4 316 996 concerne un procédé de préparation d'antioxydants phénoliques en présence d'un dérivé d'hydroxylamine et d'une oxime substituée pour obtenir des antioxydants phénoliques ayant eux-mêmes une couleur et une stabilité de couleur meilleures.

20 Le brevet US n° 3 432 578 concerne des compositions de polymères de diènes conjugués stabilisées contre les effets de l'ultra-violet par des diaryl ou des diaralkyl hydroxylamines, comprenant la N,N-dibenzylhydroxylamine.

25 Le brevet US n° 4 383 224 décrit l'emploi de la N,N-diéthylhydroxylamine comme stabilisant de couleur pour des monoalkylphénols tels que le nonylphénol ou le dodécylphénol.

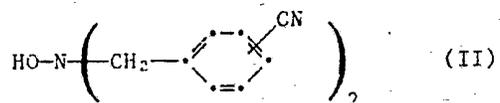
La présente invention concerne des composés de formule I ci-dessous :



30 dans laquelle g est le nombre 1, 2 ou 3, E₁ est un alkyle en C₁ à C₃₆, un cycloalkyle en C₅ à C₁₂, un aralkyle en C₇ à C₉ éventuellement substitué par un alkyle en C₁-C₃₆ ou par un groupe -CON(E₄)(E₅), E₄ et E₅ étant, indépendamment

l'un de l'autre, l'hydrogène, un alkyle en C₁ à C₁₈, un cycloalkyle en C₅ à C₇, un aryle en C₆ à C₁₀ ou un aralkyle en C₇ à C₉, l'aryle ou l'aralkyle pouvant être substitués par un alkyle en C₁ à C₃₆, ou bien E₄ et E₅ forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle pyrrolidino, pipéridino, morpholino, pipérazino, N-méthylpipérazino ou homopipéridino, si g = 1, E₂ et E₃ sont indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène, un alkyle en C₁ à C₁₈, un cycloalkyle en C₅ à C₇, un aryle en C₆ à C₁₀ ou un aralkyle en C₇ à C₉, l'aryle ou l'aralkyle pouvant être substitués par un alkyle en C₁ à C₃₆, ou bien E₂ et E₃ forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle pyrrolidino, pipéridino, morpholino, pipérazino, N-méthylpipérazino ou homopipéridino, si g = 2, E₂ a la même signification que ci-dessus et E₃ est un alkylène en C₂ à C₁₂ ou un arylène en C₆ à C₁₀, ou bien E₂ et E₃ forment ensemble et avec les atomes d'azote auxquels ils sont liés un cycle pipérazino, et si g = 3, E₂ et E₃ forment ensemble et avec les atomes d'azote auxquels ils sont liés un cycle hexahydro-1,3,5-triazinyle.

Cette invention concerne aussi les composés de formule II :



dans laquelle le groupe cyano peut être en position ortho, méta ou para par rapport au groupe -CH₂-.

E₁, en tant qu'alkyle en C₁-C₃₆, est par exemple le groupe méthyle, éthyle, isopropyle, isobutyle, tert-butyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, n-dodécyle, n-octadécyle, eicosyle, tétracosyle, tricontyle ou hexatricontyle, mais ce sera de préférence un alkyle en C₁ à C₁₈.

E₁, comme cycloalkyle en C₅ à C₁₂, peut être par exemple le groupe cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ou cyclododécyle, un cycloalkyle en C₅ à C₇ étant préférable, et particulièrement le groupe cyclohexyle, ainsi que le groupe cyclododécyle.

E_1 , E_2 , E_3 , E_4 et E_5 , en tant qu'aralkyles en C_7 à C_9 éventuellement substitués par un alkyle en C_1 à C_{36} , peuvent être chacun en particulier un phénylalkyle en C_7 à C_9 dont le cycle phénylique peut porter un alkyle en C_1 à C_{36} , de préférence le groupe éthyle, des exemples étant les groupes benzyle, α -méthylbenzyle, α,α -diméthylbenzyle, 3,5-diméthylbenzyle ou p-nonylbenzyle.

E_1 sera de préférence un groupe benzyle éventuellement substitué par un groupe $-\text{CON}(E_4)(E_5)$.

E_2 , E_3 , E_4 et E_5 , en tant qu'alkyles en C_1 à C_{18} , peuvent être chacun par exemple le groupe méthyle, éthyle, isopropyle, isobutyle, tert-butyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, n-dodécyle ou n-octadécyle.

E_2 , E_3 , E_4 et E_5 , en tant que cycloalkyles en C_5 à C_7 , sont chacun le groupe cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle.

E_2 , E_3 , E_4 et E_5 , en tant qu'aryles en C_6 à C_{10} éventuellement substitués par un alkyle en C_1 à C_{36} , seront par exemple le groupe phényle ou naphthyle, chacun pouvant être éventuellement substitué par un alkyle, de préférence en C_1 à C_8 , et notamment par le groupe méthyle, des exemples préférés étant les groupes phényle, tolyle, xylyle, 1-naphthyle et 2-naphthyle.

E_3 , comme alkylène à C_2 à C_{12} , peut être par exemple le groupe éthylène, 1,2-propylène, triméthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène ou dodécaméthylène, mais E_3 sera de préférence un alkylène en C_2 à C_8 .

E_3 , comme arylène en C_6 à C_{10} , peut être par exemple un groupe o-, m- ou p-phénylène, de préférence m- ou p-phénylène, ou encore un groupe 1,4-naphthylène.

Des composés préférés de formule I sont ceux dans lesquels E_1 est un benzyle ou un benzyle substitué par un groupe $-\text{CON}(E_4)(E_5)$, E_4 et E_5 étant, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un alkyle en C_1 à C_{18} , si $g = 1$, E_2 et E_3 sont indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou un alkyle en C_1 à C_{18} , si $g = 2$, E_2 et E_3 forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un groupe pipéra-

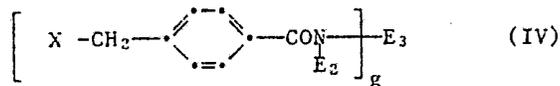
zino, et si $g = 3$, E_2 et E_3 forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un groupe hexahydro-1,3,5-triazinyle.

Un exemple préféré des composés de formule I est la N,N-bis(p-N',N'-bis(2-éthylhexyl)aminocarbonyl)benzylhydroxylamine, et un exemple préféré des composés de formule II est la N,N-bis(p-cyanobenzyl)hydroxylamine.

On peut d'une manière générale préparer les benzylhydroxylamines de formule I par des méthodes analogues aux méthodes connues, par exemple en faisant réagir une hydroxylamine de formule III :

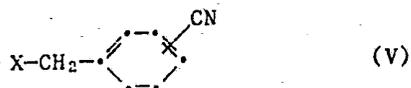


avec un composé de formule IV :



X étant un halogène, de préférence le brome, en présence d'un accepteur d'acides.

On peut préparer les composés de formule II par exemple en faisant réagir une hydroxylamine de formule III ci-dessus avec un composé de formule V :



X étant un atome d'halogène, de préférence de brome, en présence d'un accepteur d'acides.

Les produits intermédiaires de formules III, IV et V sont des produits du commerce ou bien on peut les préparer par des méthodes connues.

Les composés de formules I et II constituent d'efficaces stabilisants dans une large gamme de substrats organiques, des matières organiques pouvant être stabi-

lisées avec les composés comprenant par exemple :

1. Des polymères de mono-oléfines et de di-
oléfines, tels que le polyéthylène (lequel peut être éven-
tuellement réticulé), le polypropylène, le poly-isobutène,
5 le poly-butène-1, le poly-(méthylpentène-1), le poly-iso-
prène ou le polybutadiène, ainsi que des polymères de cyclo-
oléfines, telles que le cyclo-pentène ou le norbornène.

2. Des mélanges des polymères mentionnés sous
1), tels que des mélanges de polypropylène avec le poly-iso-
10 butène.

3. Des copolymères de mono-oléfines et de di-
oléfines entre elles ou avec d'autres monomères vinyliques,
tels que des copolymères d'éthylène et de propylène, des
copolymères de propylène et de butène-1, des copolymères de
15 propylène et d'isobutène, des copolymères d'éthylène et de
butène-1, des copolymères de propylène et de butadiène, des
copolymères d'isobutène et d'isoprène, des copolymères d'é-
thylène et d'un acrylate d'alkyle, des copolymères d'éthy-
lène et d'un méthacrylate d'alkyle, des copolymères d'éthy-
20 lène et d'acétate de vinyle ou des copolymères d'éthylène
et d'acide acrylique et leurs sels (ionomères), ainsi que
des terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène,
lequel pourra être l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou
l'éthylidène-norbornène.

25 4. Le polystyrène et le poly-(méthyl-4 styrène).

5. Des copolymères du styrène ou de l' α -mé-
thyl-styrène avec des diènes ou des composés acryliques,
entre autres styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile,
styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique
30 ou styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; des mélanges
à haute résilience constitués de copolymères du styrène et
d'un autre polymère, lequel pourra être par exemple un poly-
acrylate, un polymère de diène ou un terpolymère éthylène/
propylène/diène ; ainsi que des copolymères séquencés du
35 styrène, notamment styrène/butadiène/styrène, styrène/iso-
prène/styrène, styrène/éthylène-butène/styrène ou styrène/
éthylène-propylène/styrène.

6. Des copolymères greffés du styrène, tels que styrène sur polybutadiène, styrène et acrylonitrile sur polybutadiène, styrène et anhydride maléique sur polybutadiène, styrène et acrylates d'alkyles ou méthacrylates d'alkyles sur polybutadiène, styrène et acrylonitrile sur un terpolymère éthylène/propylène/diène, styrène et acrylonitrile sur poly-(acrylates d'alkyles) ou poly-(méthacrylates d'alkyls), styrène et acrylonitrile sur un copolymère acrylate/butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères mentionnés sous 5), tels que ceux qui sont connus sous les noms de polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

7. Des polymères halogénés, tels que le polychloroprène, le caoutchouc chloré, le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné, des homopolymères et copolymères de l'épichlorhydrine, plus particulièrement des polymères de composés vinyliques halogénés, tels que le poly-(chlorure de vinyle), le poly-(chlorure de vinylidène), le poly-(fluorure de vinyle ou le poly-(fluorure de vinylidène) ; ainsi que leurs copolymères, tels que les copolymères chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, chlorure de vinyle/acétate de vinyle, ou chlorure de vinylidène/acétate de vinyle.

8. Des polymères dérivant d'acides insaturés en α, β et de leurs dérivés, tels que des polyacrylates, des polyméthacrylates, des polyacrylamides et des polyacrylonitriles.

9. Des copolymères des monomères mentionnés sous 8) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, tels que des copolymères acrylonitrile/butadiène, acrylonitrile/acrylate d'alkyle, acrylonitrile/acrylate d'alcoxyalkyle et acrylonitrile/halogénure de vinyle, ou des terpolymères acrylonitrile/méthacrylate d'alkyle/butadiène.

10. Des polymères provenant d'alcools ou d'amines insaturés ou de leurs dérivés acylés ou de leurs acétals, tels que le poly-(alcool vinylique), le polyacétate, le polystéarate, le polybenzoate et le polymaléate de vinyle, le poly-vinylbutyral, le poly-(phtalate d'allyle) ou le poly-(allylmélamine).

11. Des homopolymères et copolymères d'éthers cycliques, tels que des poly-(alkylène-glycols), le poly-oxirane, le poly-(oxyde de propylène) ou leurs copolymères avec des éthers bis-glycidyliques.

5 12. Des polyacétals, tels que le poly-(oxyméthylène), ainsi que des poly-(oxyméthylènes) qui renferment des comonomères, par exemple de l'oxyde d'éthylène.

10 13. Des poly-(oxy-phénylènes) et des poly-(thiophénylènes) et leurs mélanges avec des polymères du styrène.

14. Des polyuréthanes qui dérivent, d'une part, de polyéthers, de polyesters et de polybutadiènes à radicaux hydroxy terminaux et, d'autre part, de poly-isocyanates aliphatiques ou aromatiques, ainsi que leurs pré-
15 curseurs (polyisocyanates, polyols ou prépolymères).

15. Des polyamides et copolyamides dérivant de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'acides aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, tels que le polyamide 4, le polyamide 6, le polyamide 6-6, le polyamide
20 6-10, le polyamide 11, le polyamide 12, le poly-(triméthyl-2,4,4 hexaméthylène-téréphtalamide), le poly-(m-phénylène-isophtalamide), ainsi que leurs copolymères séquencés avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylène-glycol, le polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol.

25 16. Des polyurées, des polyimides et des polyamide-imides.

17. Des polyesters dérivant d'acides dicarboxyliques et de diols, et/ou d'acides hydroxy-carboxyliques ou des lactones correspondantes, tels que le poly-(téréphtalate d'éthylène), le poly-(téréphtalate de butylène), le
30 poly-(téréphtalate du diméthylol-1,4 cyclohexane), des poly-(hydroxybenzoates), ainsi que des polyéther-esters séquencés qui dérivent de polyéthers à radicaux hydroxy terminaux.

35 18. Des polycarbonates et des poly-ester-carbonates.

19. Des polysulfones, des polyéther-sulfones et des polyéther-cétones.

20. Des polymères réticulés qui dérivent, d'une part, d'aldéhydes et, d'autre part, de phénols, de l'urée ou de la mélamine, tels que des résines phénol-formaldéhyde, urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde.

5 21. Des résines alkydes siccatives ou non siccatives.

22. Des résines polyesters insaturées qui dérivent de copolyesters provenant d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés et de polyols ainsi que de composés
10 vinyliques jouant le rôle de réticulants et aussi leurs modifications halogénées peu inflammables.

23. Des résines acryliques réticulables dérivant d'esters acryliques substitués, tels que des époxy-acrylates, des uréthane-acrylates ou des polyester-acrylates.
15

24. Des résines alkydes, des résines polyesters et des résines acryliques qui sont réticulées avec des résines de mélamine, des résines d'urée, des polyisocyanates ou des résines époxydiques.

20 25. Des résines époxydiques réticulées qui dérivent de polyépoxydes, par exemple d'éthers bis-glycidyliques ou de diépoxydes cyclo-aliphatiques.

26. Des polymères naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc naturel ou la gélatine, ainsi que leurs
25 dérivés modifiés chimiquement avec conservation de la structure polymère, tels que des acétates, des propionates ou des butyrates de la cellulose, ou des éthers de la cellulose, par exemple la méthylcellulose.

27. Des mélanges ("polyblends") des polymères
30 mentionnés ci-dessus, par exemple PP/EPDM, polyamide 6/EPDM ou ABS, PCV/EVA, PCV/ABS, PCV/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS.

28. Des substances organiques naturelles ou synthétiques qui sont de purs monomères ou des mélanges de monomères, notamment des huiles minérales, des graisses,
35 huiles et cires animales ou végétales, ou des huiles, cires et graisses à base d'esters synthétiques (par exemple phtalates, adipates, phosphates ou trimellitates), ainsi que des

mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales dans des proportions pondérales quelconques, tels que ceux qu'on utilise comme préparations pour le filage, ainsi que leurs émulsions aqueuses.

5 29. Des émulsions aqueuses de caoutchoucs naturels ou synthétiques, par exemple le latex de caoutchouc naturel ou les latex de copolymères styrène/butadiène carboxylés.

 Cette invention concerne aussi une composition
10 comprenant une matière organique sujette à se dégrader par oxydation, sous l'action de la chaleur et/ou sous l'action d'un rayonnement actinique, qui est stabilisée avec une proportion appropriée d'un ou de plusieurs composés de formule I et/ou de formule II.

15 Les compositions préférables sont celles dans lesquelles la matière organique est une matière polymère synthétique, par exemple une polyoléfine et notamment un homopolymère ou un copolymère d'une α -oléfine.

 La stabilisation de polyoléfines, de polymères
20 du styrène, de polyamides et de polyuréthanes est d'une importance particulière, et les présents composés sont remarquablement appropriés à cette fin. Des exemples de polymères préférés pour être stabilisés sont les polyéthylènes à haute densité et basse densité, le polypropylène, les
25 copolymères éthylène/propylène, le polystyrène, les polymères ternaires styrène/butadiène/acrylonitrile, des mélanges de polyoléfines ou de polymères du styrène et des polyuréthanes à base de polyéthers ou de polyesters.

 Les présents composés de formules I et II se
30 montrent particulièrement efficaces pour stabiliser des matières qui sont sujettes à se dégrader par oxydation, sous l'action de la chaleur ou de la lumière, choisies parmi les résines acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS), le polystyrène résistant aux chocs, les poly(oxydes de phénylène), le poly-
35 butadiène, le polyisoprène, le caoutchouc naturel et les huiles lubrifiantes.

Sont intéressantes à stabiliser ainsi les matières organiques qui ont été indiquées ci-dessus en 1, 2 et 3, et notamment les polyoléfines que sont le propylène, le polyéthylène à basse densité, à moyenne densité ou à haute densité, le polyéthylène linéaire à basse densité, le poly- (butène-1), les copolymères éthylène/acétate de vinyle, éthylène/propylène ainsi que les copolymères d'éthylène ou de propylène avec d'autres α -oléfines, les polyoléfines les plus intéressantes à stabiliser étant le polyéthylène haute densité, le polypropylène, les copolymères d'éthylène et propylène et ceux d'éthylène ou de propylène avec une autre α -oléfine .

Les benzylhydroxylamines de cette invention stabilisent les polyoléfines, notamment au cours des traitements à des températures élevées, avec un changement de couleur relativement faible, même si la matière polymère subit plusieurs extrusions.

D'une manière générale, les stabilisants de cette invention peuvent être ajoutés dans des proportions d'environ 0,01 à 5 % ou d'environ 0,05 à 5 % du poids de la composition à stabiliser, mais ces proportions peuvent varier avec le substrat particulier et l'emploi envisagé. Des intervalles avantageux sont de l'ordre de 0,1 à 2,5 % ou de 0,025 à 2 % ou encore de 0,05 à 1 %.

Les stabilisants de formules I ou II peuvent être facilement incorporés dans la matière organique par les techniques connues, à n'importe quel stade approprié avant ou au cours du façonnage. On peut par exemple mélanger le stabilisant à la masse fondue de la matière ou le mélanger avec la matière organique en poudre sèche, ou encore on peut mélanger une suspension ou une émulsion du stabilisant avec une solution, une suspension ou une émulsion de la matière organique.

Les stabilisants peuvent être également ajoutés aux matières plastiques à stabiliser sous la forme d'un mélange maître contenant ces composés à une concentration par exemple de 2,5 à 25 % en poids.

Les matières stabilisées peuvent être appliquées sous forme de vernis ou laques, filaments, pellicules, feuilles et autres.

Si les stabilisants de cette invention peuvent être avantageusement incorporés à la matière organique avant ou au cours de la fabrication d'articles façonnés, on peut également les appliquer localement aux articles finis, ce qui est particulièrement intéressant pour des fibres sur lesquelles les stabilisants sont appliqués localement, par exemple par un finissage au cours de l'opération de filage à l'état fondu.

Les compositions stabilisées de la présente invention peuvent éventuellement contenir aussi environ 0,05 à 5 %, de préférence environ 0,1 à 2,5 %, en poids, de divers additifs connus tels que les suivants :

1. Anti-oxydants

1.1. Monophénols alkylés :

di-tert-butyl-2,6 méthyl-4 phénol,
tert-butyl-2 diméthyl-4,6 phénol,
20 di-tert-butyl-2,6 éthyl-4 phénol,
di-tert-butyl-2,6 n-butyl-4 phénol,
di-tert-butyl-2,6 isobutyl-4 phénol,
dicyclopentyl-2,6 méthyl-4 phénol,
(α -méthyl-cyclohexyl)-2 diméthyl-4,6 phénol,
25 dioctadécyl-2,6 méthyl-4 phénol,
tricyclohexyl-2,4,6 phénol et
di-tert-butyl-2,6 méthoxyméthyl-4 phénol.

1.2. Hydroquinones alkylées :

di-tert-butyl-2,6 méthoxy-4 phénol,
30 di-tert-butyl-2,5 hydroquinone,
di-tert-pentyl-2,5 hydroquinone et
diphényl-2,6 octadécyloxy-4 phénol.

1.3. Sulfures de diphényles hydroxylés :

thio-2,2' bis-(tert-butyl-6 méthyl-4 phénol),
35 thio-2,2' bis-(octyl-4 phénol),

thio-4,4' bis-(tert-butyl-6 méthyl-3 phénol) et
thio-4,4' bis-(tert-butyl-6 méthyl-2 phénol).

1.4. Alkylidène-bis-phénols :

- méthylène-2,2' bis-(tert-butyl-6 méthyl-4 phénol),
5 méthylène-2,2' bis-(tert-butyl-6 éthyl-4 phénol),
méthylène-2,2' bis-[méthyl-4 (α -méthylcyclohexyl)-6 phénol],
méthylène-2,2' bis-(méthyl-4 cyclohexyl-6 phénol),
méthylène-2,2' bis-(nonyl-6 méthyl-4 phénol),
méthylène-2,2' bis-(di-tert-butyl-4,6 phénol),
10 éthylidène-2,2' bis-(di-tert-butyl-4,6 phénol),
éthylidène-2,2' bis-(tert-butyl-6 isobutyl-4 phénol),
méthylène-2,2' bis-[(α -méthylbenzyl)-6 nonyl-4 phénol],
méthylène-2,2' bis-[(α,α -diméthylbenzyl)-6 nonyl-4 phénol],
méthylène-4,4' bis-(di-tert-butyl-2,6 phénol),
15 méthylène-4,4' bis-(tert-butyl-6 méthyl-2 phénol),
bis-(tert-butyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1 butane,
bis-(tert-butyl-3 méthyl-5 hydroxy-2 benzyl)-2,6 méthyl-4
phénol,
tris-(tert-butyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1,3 butane,
20 bis-(tert-butyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1 n-dodécyl-
thio-3 butane,
bis-[bis-(tert-butyl-3 hydroxy-4 phényl)-3,3 butyrate] de
l'éthylène-glycol,
bis-(tert-butyl-3 hydroxy-4 méthyl-5 phényl)-dicyclo-penta-
25 diène et
téréphtalate de bis-[tert-butyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 ben-
zyl)-2 tert-butyl-6 méthyl-4 phényle].

1.5. Composés benzyliques :

- tris-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)-1,3,5 triméthyl-
30 2,4,6 benzène,
sulfure de bis-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzyle),
(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzylthio)-acétate d'iso-octyle,
dithiol-téréphtalate de bis-(tert-butyl-4 hydroxy-3 diméthyl-
2,6 benzyle),
35 isocyanurate de tris-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzyle),
isocyanurate de tris-(tert-butyl-4 hydroxy-3 diméthyl-2,6
benzyle),

(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)-phosphonate de dioctadécyle, et sel calcique mono-ester éthylique de l'acide (di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)-phosphonique.

- 5 1.6. Acylamino-phénols :
lauroylamino-4 phénol,
stéaroylamino-4 phénol,
bis-octylthio-2,4 (di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 anilino)-6
triazine-1,3,5 et
10 N-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-carbamate d'octyle.
- 1.7. Esters de l'acide (di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3
propionique qui dérivent de mono-alcools ou de polyols,
ces alcools étant par exemple :
le méthanol, l'octadécanol, l'hexane-diol-1,6, le néopentyl-
15 glycol, le thio-diéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le
triéthylène-glycol, le pentaérythrol, l'isocyanurate de tris-
(hydroxyéthyle) et le N,N'-bis-(hydroxyéthyl)-oxalamide.
- 1.8. Esters de l'acide (tert-butyl-5 hydroxy-4 méthyl-3
phényl)-3 propionique qui dérivent de mono-alcools ou
20 de polyols, ces alcools étant par exemple :
le méthanol, l'octadécanol, l'hexane-diol-1,6, le néopentyl-
glycol, le thio-diéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le
triéthylène-glycol, le pentaérythrol, l'isocyanurate de tris-
(hydroxyéthyle) et le N,N'-bis-(hydroxyéthyl)-oxalamide.
- 25 1.9. Amides de l'acide (di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3
propionique, par exemple :
N,N'-bis-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl)-
hexaméthylène-diamine,
N,N'-bis-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl)-
30 triméthylène-diamine et
N,N'-bis-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl)-
hydrazine.

2. Absorbeurs de rayons ultra-violets et stabilisants
à la lumière

- 35 2.1. (Hydroxy-2' phényl)-2 benzotriazoles, par exemple :

les dérivés méthyl-5', di-tert-butyl-3',5', tert-butyl-5',
 tétraméthyl-1,1,3,3 butyl)-5', chloro-5 di-tert-butyl-3',5',
 chloro-5 tert-butyl-3' méthyl-5', sec-butyl-3' tert-butyl-5',
 octyloxy-4', di-tert-pentyl-3',5' et bis-(α,α -diméthylbenzyl)-
 5 3',5'.

2.2. Hydroxy-2 benzophénones, par exemple :

les dérivés hydroxy-4, méthoxy-4, octyloxy-4, décyl-4,
 dodécyl-4, benzyloxy-4, trihydroxy-4,2',4' et hydroxy-2'
 diméthoxy-4,4'.

10 2.3. Esters d'acides benzoïques éventuellement substitués,
 par exemple :

salicylate de tert-butyl-4 phényle,

salicylate de phényle,

salicylate d'octylphényle,

15 dibenzol-résorcinol,

bis-(tert-butyl-4 benzoyl)-résorcinol,

benzoyl-résorcinol,

di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzoate de di-tert-butyl-2,4
 phényle et

20 di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzoate d'hexadécyle.

2.4. Esters acryliques, par exemple :

α -cyano- β,β -diphényl-acrylate d'éthyle ou d'iso-octyle,

méthoxycarbonyl-2 cinnamate de méthyle,

α -cyano- β -méthyl-p-méthoxy-cinnamate de méthyle ou de butyle,

25 α -méthoxycarbonyl-p-méthoxy-cinnamate de méthyle et

N-(β -méthoxycarbonyl- β -cyanovinyl) méthyl-2 indoline.

2.5. Composés du nickel, tels que :

- complexes du nickel dérivant du thio-2,2' bis-[(tétra-
 méthyl-1,1,3,3 butyl)-4 phénol], par exemple le complexe 1:1

30 ou le complexe 1:2, éventuellement avec d'autres coordina-

tels que la n-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclo-
 hexyl-diéthanolamine,

- dibutyl-dithiocarbamate de nickel,

- sels de nickel de mono-esters alkyliques de l'acide (hydro-
 35 xy-4 di-tert-butyl-3,5 benzyl)-phosphonique, tels que les
 esters méthylique et éthylique,

- complexes du nickel dérivant de cétoximes, tels que le complexe du nickel dérivant de l'oxime du dodécanoyl-1 hydroxy-2 méthyl-4 benzène, et

- complexes du nickel du phényl-1 lauroyl-4 hydroxy-5 pyrazole, éventuellement avec des coordinats supplémentaires.

2.6. Amines à empêchement stérique, par exemple :

sébaçate de bis-(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridyle),

sébaçate de bis-(pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridyle),

(n-butyl)-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)-malonate de bis-(pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridyle),

produit de condensation de l'hydroxy-éthyl-1 tétraméthyl-2,2,6,6 hydroxy-4 pipéridine avec l'acide succinique,

produit de condensation de la N,N'-(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridyl)-hexaméthylène-diamine avec la dichloro-2,6

tert-octylamino-4 triazine-1,3,5,

nitrilotriacétate de tris-(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridyle-4),

butane-tétracarboxylate-1,2,3,4 de tétrakis-(tétraméthyl-2,2,6,6 pipéridyle-4) et

(éthane-diyl-1,2)-1,1' bis-(tétraméthyl-3,3,5,5 pipérazinone).

2.7. Oxalamides, par exemple :

bis-octyloxy-4,4' oxalanilide,

bis-octyloxy-2,2' di-tert-butyl-5,5' oxalanilide,

bis-dodécyloxy-2,2' di-tert-butyl-5,5' oxalanilide,

éthoxy-2 éthyl-2' oxalanilide,

N,N'-bis-(diméthylamino-3 propyl)-oxalamide,

éthoxy-2 tert-butyl-5 éthyl-2' oxalanilide,

mélanges de ce dernier avec l'éthoxy-2 éthyl-2' di-tert-butyl-5,4' oxalanilide, et

mélanges de diméthoxy-2,2' et -4,4' oxalanilides ainsi que

de diéthoxy-2,2' et -4,4' oxalanilides.

3. Désactivants de métaux, par exemple :

N,N'-diphényl-oxalamide,

N-salicylidène-N'-salicyloyl-hydrazine,

N,N'-bis-salicyloyl-hydrazine,

N,N'-bis-(di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl)-hydrazine

salicyloylamino-3 triazole-1,2,4 et
bis-(benzylidène-hydrazide) de l'acide oxalique.

4. Phosphites et phosphonites, par exemple :
phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyles,
5 phosphites de dialkyles et de phényles, phosphite de tris-
(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de tri-
octadécyle, bis-stéaryloxy-3,9 tétra-oxa-2,4,8,10 diphospha-
3,9 spiro[5.5]undécane, phosphite de tris-(di-tert-butyl-2,4
phényle), bis-isodécyloxy-3,9 tétraoxa-2,4,8,10 diphospha-3,9
10 spiro[5.5]undécane, bis-(di-tert-butyl-2,4 phénoxy)-3,9 té-
traoxa-2,4,8,10 diphospha-3,9 spiro[5.5]undécane, triphos-
phite de sorbitol tristéarylé et biphénylylène-4,4' diphos-
phonite de tétrakis-(di-tert-butyl-2,4 phényle).

5. Composés destructeurs de peroxydes, par exemple :
15 esters de l'acide β -thio-dipropionique, tels que les esters
lauryliques, stéarylique, myristylique et tridécylique,
mercapto-benzimidazole, sel de zinc du mercapto-2 benzimi-
dazole, dibutyl-dithiocarbamate de zinc, disulfure de dioc-
tadécyle et tétrakis-(dodécylthio-3 propionate) du penta-
20 érythrol.

6. Stabilisants de polyamides, par exemple :
sels de cuivre associés à des iodures et/ou à des composés
du phosphore, et sels du manganèse divalent.

7. Co-stabilisants basiques, par exemple :
25 mélamine, polyvinylpyrrolidone, cyanoguanidine, cyanurate
de triallyle, dérivés de l'urée, dérivés de l'hydrazine,
amines, polyamides, polyuréthanes, sels de métaux alcalins,
ou de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs, tels
que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le stéarate
30 de magnésium, le ricinoléate de sodium ou le palmitate de
potassium, pyrocatecholate d'antimoine et pyrocatecholate
d'étain.

8. Agents de nucléation, par exemple :

acide tert-butyl-4 benzoïque, acide adipique et acide diphényl-acétique.

9. Charges et agents de renforcement, par exemple :

5 carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes de métaux, noir de carbone et graphite.

10. Autres additifs, par exemple :

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

Les présentes compositions sont stabilisées contre les dégradations et/ou les altérations de couleur par exposition à des températures élevées, aux produits de combustion de gaz naturels, à un rayonnement gamma ou à un
15 stockage prolongé à la température ambiante.

Plus spécialement, la présente invention concerne des matières organiques qui, en plus d'un composé de formule I et/ou II, comprend également une proportion efficace d'un ou de plusieurs additifs connus, de préférence
20 d'anti-oxydants phénoliques, d'amines à empêchement stérique et d'hydroxybenzoates alkylés comme stabilisants à la lumière, de corps absorbant l'ultra-violet, de composés organiques du phosphore, de sels de métaux d'acides gras et/ou de thio-synergiques. Un anti-oxydant phénolique ou un mélange de
25 celui-ci avec un sel de métal alcalin d'un acide gras ou leurs mélanges sont particulièrement préférables comme additifs connus. Les anti-oxydants phénoliques qui sont indiqués ci-dessus à l'article 1 sont particulièrement intéressants dans les présentes compositions, parmi lesquels on donne la
30 préférence aux suivants : 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de n-octadécyle, tétrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de di-n -octadécyle, iso-cyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle),

bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de thiodiéthylène, 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, bis(3-méthyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de 3,6-dioxaoctaméthylène, 2,6-di-tert-butyl-
 5 p-crésol, 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-tert-butylphénol), isocyanurate de 1,3,5-tris(2,6-diméthyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyle), 1,1,3-tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-tert-butylphényl)butane, isocyanurate de 1,3,5-tris[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)éthyle], 3,5-bis(3,5-di-tert-butyl-
 10 4-hydroxybenzyl)mésitol, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) d'hexaméthylène, 1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-s-triazine, N,N'-hexaméthylène-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide), bis(éthyl-
 15 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) de calcium, bis[3,3-bis(3-tert-butyl-4-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacétate d'octyle, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)-hydrazide et N,N'-bis[2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)éthyl]oxamide.

20 Des anti-oxydants phénoliques particulièrement préférables sont le tétrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de n-octadécyle, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzène, l'isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle),
 25 le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol et le 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-tert-butyl-phénol).

Si les présentes compositions contiennent un sel de métal d'un acide gras, il s'agira de préférence de
 30 sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de zinc, de cadmium ou d'aluminium, d'acides gras supérieurs, tels que par exemple le stéarate de calcium ou de zinc, le béhénate de magnésium, le ricinoléate de sodium ou le palmitate de potassium, le stéarate de calcium étant particulièrement
 35 préférable.

Si les présentes compositions contiennent un composé organique du phosphore, ceux qui ont été indiqués

ci-dessus à l'article 4 sont préférables, et spécialement le phosphite de tris[2,4-di-tert-butylphényle].

Les thiosynergiques indiqués ci-dessus comme destructeurs de peroxydes à l'article 5 sont intéressants aussi dans les présentes compositions, avec une préférence pour le thiodipropionate de distéaryle ou de dilauryle.

Si les compositions contiennent une amine à empêchement stérique, celles qui sont indiquées à l'article 2.6. sont préférables.

Comme hydroxybenzoates alkylés à titre de stabilisants à la lumière et comme corps absorbant l'ultra-violet, les composés de la liste 2 sont préférables dans les présentes compositions.

Plus spécialement, les absorbeurs d'ultra-violet qui sont ajoutés aux présentes compositions sont le 2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-2H-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphényl)-2H-benzotriazole, le 2-[2-hydroxy-3,5-bis(α,α -diméthylbenzyl)phényl]-2H-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphényl)-2H-benzotriazole, la 2-hydroxy-4-octyloxybenzophénone, le bis(O-éthyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) de nickel, la 2,4-dihydroxybenzophénone, le 2-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-2H-benzotriazole, le complexe de nickel et butylamine avec le 2,2'-thiobis(4-tert-butylphénol), le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,5'-di-tert-butyl-oxanilide et le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,5'-di-tert-butyl-oxanilide.

Les exemples qui suivent ne sont donnés que pour illustrer la présente invention, dont ils ne limitent aucunement la portée, le signe % signifiant % en poids à moins d'indication contraire.

EXEMPLE 1 : N,N-Bis[*p*-[N',N'-bis(2-éthylhexyl)aminocarbonyl]benzyl]-hydroxylamine

On ajoute une solution de 19,0 g de chlorure d' α -bromo-*p*-toluoyl dans 100 ml de chlorure de méthylène à une solution de 16,0 ml de triéthylamine et 18,11 g de bis(2-éthylhexyl)amine dans 100 ml de chlorure de méthylène,

entre 0 et 5°C, on agite le mélange réactionnel à la température ordinaire pendant une nuit puis on le concentre jusqu'à une matière huileuse épaisse dont on purifie la partie qui est soluble dans le toluène par distillation avec un
 5 tube à boules sous pression réduite (180 - 200°C/1,33 mbar), ce qui donne 28,1 g d'une matière huileuse jaune épaisse.

On garde au repos pendant une nuit à la température ordinaire un mélange de 27,52 g de cette matière huileuse, 2,15 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3,15 g
 10 de carbonate de sodium anhydre dans 100 ml de N,N-diméthylformamide anhydre (DMF) puis on élimine le solvant sous pression réduite, ce qui laisse une matière que l'on purifie par chromatographie en phase liquide pour obtenir le produit ci-dessus (7,66 g) sous la forme d'une matière huileuse jaune
 15 pâle.

Analyse :

Calculé pour $C_{48}H_{81}N_3O_3$: C, 77,1 ; H, 10,9 ; N, 5,6

Trouvé : C, 76,5 ; H, 10,5 ; N, 5,6.

EXEMPLES 2 et 3

20 En suivant le procédé de l'exemple 1 précédent mais en remplaçant la bis(2-éthylhexyl)amine par une quantité équivalente de diméthylamine ou de di-n-octadécylamine, on obtient les composés correspondants, à savoir la N,N-bis[\bar{p} -(N',N'-diméthylaminocarbonyl)benzyl]hydroxylamine
 25 et la N,N-bis[\bar{p} -(N',N'-di-n-octadécylaminocarbonyl)benzyl]hydroxylamine.

EXEMPLES 4 et 5

30 En suivant toujours le procédé de l'exemple 1 on remplace la bis(2-éthylhexyl)amine par la proportion stoechiométrique de pipérazine ou d'hexahydro-1,3,5-triazine, et le chlorhydrate d'hydroxylamine par une proportion stoechiométrique de N-benzylhydroxylamine, ce qui donne les composés correspondants, à savoir la 1,4-bis[\bar{p} -(N-benzyl-N-hydroxylaminométhyl)-benzoyl]-pipérazine et la 1,3,5-tris[\bar{p} -(N-benzyl-N-hydroxylaminométhyl)benzoyl]-hexahydro-1,3,5
 35 triazine.

EXEMPLE 6 : N,N-Bis(p-cyanobenzyl)hydroxylamine

On garde au repos pendant une nuit à la température ordinaire un mélange de 10,0 g d' α -bromo-p-cyanotoluène, 1,77 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10,6 g de carbonate de sodium anhydre dans 50 ml de N,N-diméthylformamide anhydre (DMF), puis on élimine le DMF sous pression réduite et on partage la matière restante entre du chlorure de méthylène et de l'eau. On lave la couche organique à l'eau, on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre puis on évapore sous vide, ce qui donne une matière solide que l'on triture avec de l'éthanol, et l'on obtient ainsi le composé ci-dessus sous la forme d'une matière solide blanche qui fond à 172 - 175°C.

Analyse :

15 Calculé pour $C_{16}H_{13}N_3O$: C, 72,7 ; H, 5,0 ; N, 15,9
 Trouvé : C, 72,3 ; H, 4,8 ; N, 15,8.

EXEMPLE 7 : Stabilité de polypropylène à des traitements à 260°C

La formule de base comprend 100 parties de polypropylène non stabilisé (produit Profax^(R) 6501 de Himont) avec 0,10 partie de stéarate de calcium. On dissout le stabilisant à examiner dans du chlorure de méthylène et on applique la solution sur le polypropylène, et après élimination du solvant par évaporation sous pression réduite on extrude le polypropylène stabilisé avec une extrudeuse de 2,5 cm de diamètre à 100 tours par minute dans les conditions suivantes :

	Cylindre 1	232°C
	Cylindre 2	246°C
30	Cylindre 3	260°C
	Orifice 1	260°C
	Orifice 2	260°C
	Orifice 3	260°C

Après la première, la troisième et la cinquième extrusions, on moule par compression des pastilles de la résine en plaques de 3 mm d'épaisseur à la température de 193°C et on détermine l'indice de jaunissement (IJ) suivant la méthode ASTM D1925, de basses valeurs indiquant un moindre jaunissement. Les résultats obtenus sont donnés au tableau I.

Tableau I

Stabilisant	"Indice de jaunissement" Couleur après l'extrusion		
	1	3	5
aucun	4,4	6,6	8,0
0,1 % anti-oxydant A	7,1	11,0	12,0
0,1 % anti-oxydant A plus 0,05 % du composé de l'exemple 1	4,0	4,3	5,8

Anti-oxydant A : tétrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle.

10 Le tableau I montre clairement que le présent composé de l'exemple 1 améliore beaucoup la couleur de compositions de polypropylène contenant un anti-oxydant phénolique.

EXEMPLE 8

15 En suivant exactement le procédé de l'exemple 7 on évalue la stabilité du polypropylène avec le stabilisant de l'exemple 6.

20 Le tableau II ci-dessous montre clairement que la présence de la benzylhydroxylamine cyanée dans la composition de polypropylène contenant un anti-oxydant phénolique supprime essentiellement l'altération de couleur qui est liée à la présence de l'anti-oxydant phénolique.

Tableau II

Stabilisant	"Indice de jaunissement" Couleur après l'extrusion		
	1	3	5
aucun	0,7	0,3	0,2
0,1 % anti-oxydant A	2,6	3,9	5,4
0,1 % anti-oxydant A plus 0,05 % du compo- sé de l'exemple 6	-0,1	0,7	2,3

Anti-oxydant A : tétrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle.

EXEMPLE 9

Les présents composés se perdent peu par
5 volatilisation aux températures élevées auxquelles se fait
le traitement de polyoléfines telles que le polypropylène
ou le polyéthylène.

Cela est mis en évidence par des examens à
l'analyseur thermogravimétrique depuis la température ordi-
10 naire jusqu'à 500°C à la vitesse de chauffage de 10°C par
minute sous un débit d'azote de 100 ml/minute à 80 % de
surpression, qui montrent, comme on le voit sur le tableau
ci-dessous, que les présents composés sont relativement peu
volatils et ainsi se perdent peu par volatilisation quand
15 ils sont employés comme stabilisants dans des polyoléfines.

Composé de

Perte de poids % à la
température indiquée
(°C)

	<u>1 %</u>	<u>10 %</u>	<u>50 %</u>
Exemple 1	245	295	380

EXEMPLE 10 : Résistance à l'altération de couleur aux gaz de fibres de polypropylène

La formule de base comprend 100 parties de polypropylène non stabilisé (Profax^(R) 6501, Hercules) avec
 5 0,10 partie de stéarate de calcium. Divers stabilisants sont appliqués dans un solvant sur le polypropylène qui est ensuite soumis à une extrusion comme dans l'exemple 8 et transformé en pastilles.

Les pastilles stabilisées ainsi obtenues sont
 10 filées en fibres à 260°C et on leur attribue un nombre d'évaluation de couleur par un examen visuel avant de les exposer aux gaz à 60°C ainsi qu'après 2, 6 et 24 heures d'exposition. Des nombres plus bas indiquent un plus faible jaunissement et une plus faible couleur. L'exposition aux gaz
 15 se fait dans une chambre à fumée AATCC (Drum Model n° 8727) suivant la méthode normalisée 23 de l'AATCC, Colorfastness to Burnt Gas Fumes. Les résultats obtenus sont donnés au tableau III.

Tableau III

Résistance à l'altération de couleur de fibres de polypropylène stabilisées par exposition aux gaz

Fibres de polypropylène	Exposition aux gaz à 60°C Evaluation de la couleur par examen visuel après les nombres d'heures indiqués			
	0	2	6	24
Formule X	0	2	4	5
Formule X plus 0,25 % en poids du composé de l'exemple 1	0	0	0	3

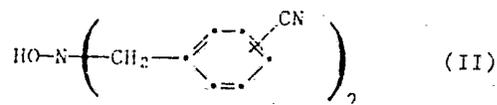
20 Formule X : Formule de base avec 0,25 % en poids d'un produit de condensation de 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine et de 1,6-bis[2,2,6,6-tétraméthylpipéridinylamino]hexaméthylène, 0,05 % de tétrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle et 0,05 % de phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle).

tué par un groupe $-\text{CON}(\text{E}_4)(\text{E}_5)$, E_4 et E_5 ayant les significations données à la revendication 1.

4. Un composé selon la revendication 1 dans lequel E_1 est le groupe benzyle ou un groupe benzyle substitué par un groupe $-\text{CON}(\text{E}_4)(\text{E}_5)$, E_4 et E_5 étant indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou un alkyle en C_1 à C_{18} , si $g = 1$, E_2 et E_3 sont indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou un alkyle en C_1 à C_{18} , si $g = 2$ E_2 et E_3 forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un groupe pipérazino, et si $g = 3$, E_2 et E_3 forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un groupe hexahydro-1,3,5-triazinyle.

5. Composé selon la revendication 1 qui est la N,N-bis(p-N',N'-bis(2-éthylhexyl)aminocarbonyl)benzyl]hydroxylamine.

6. Les composés de formule II :



dans laquelle le groupe cyano est en position ortho, méta ou para par rapport au groupe $-\text{CH}_2-$.

7. Composé selon la revendication 6 qui est la N,N-bis(p-cyano-benzyl)hydroxylamine.

8. Une composition comprenant une matière organique sujette à se dégrader par oxydation, sous l'action de la chaleur et/ou d'un rayonnement actinique, qui est stabilisée avec une proportion appropriée d'un ou de plusieurs composés de formule I selon la revendication 1 et/ou d'un composé de formule II selon la revendication 6.

9. La composition selon la revendication 8 dans laquelle la matière organique est une matière polymère synthétique.

10. La composition selon la revendication 8 dans laquelle la matière organique est une polyoléfine.

11. La composition selon la revendication 10 dans laquelle la polyoléfine est choisie parmi du polypropylène, du polyéthylène à basse, moyenne ou haute densité, du polyéthylène linéaire à basse densité, du poly(butène-1), un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, un copolymère d'éthylène et de propylène et des copolymère de l'éthylène ou du propylène avec d'autres α -oléfines.

12. La composition selon la revendication 10 dans laquelle la polyoléfine est du polypropylène, du polyéthylène haute densité, un copolymère éthylène/propylène ou un copolymère d'éthylène ou de propylène avec une autre α -oléfine.

13. La composition selon la revendication 8 qui, en plus d'un composé de formule I et/ou d'un composé de formule II, comprend également un ou plusieurs additifs connus.

14. La composition selon la revendication 13 dans laquelle l'additif est choisi parmi des anti-oxydants phénoliques, des amines à empêchement stérique et des hydroxybenzoates alkylés comme stabilisants à la lumière, des corps absorbant l'ultra-violet, des composés organiques du phosphore, des sels de métaux d'acides gras et des thiosynergiques.

15. La composition selon la revendication 13 dans laquelle l'additif est un anti-oxydant phénolique.

16. Un procédé de stabilisation de matières organiques contre les dégradations par oxydation, sous l'action de la chaleur et/ou sous l'action d'un rayonnement actinique, procédé selon lequel on incorpore dans la matière
5 organique une proportion appropriée d'un composé selon la revendication 1 et/ou d'un composé selon la revendication 6.