

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1013530A5

NUMERO DE DEPOT : 2000/0146

Classif. Internat. : C07D C07B C09K

Date de délivrance le : 05 Mars 2002

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 24 Février 2000 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSES STABILISANTS, COMPOSITIONS LES CONTENANT, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION.

PRIORITE(S) 25.02.99 US USA09257711 20.05.99 US USA09315704

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

Bruxelles, le 05 Mars 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

"Composés stabilisants, compositions les contenant,
leur préparation et leur utilisation"

La présente invention concerne des composés qui sont des amines à empêchement stérique substituées sur l'atome d'azote par des groupements N-alcoxy comportant un à trois groupes hydroxyle. Ces composés sont particulièrement efficaces pour stabiliser des polyoléfines, notamment des polyoléfines thermoplastiques, contre les effets nuisibles de l'oxydation, de la chaleur et du rayonnement actinique.

Les composés sont également efficaces pour stabiliser des systèmes de revêtement à catalyse acide et durcis en conditions ambiantes.

S. Nigam et coll., *J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc.* 1, 1976, 72, 2324, et par K.D. Asmus et coll., *Int. J. Radiat. Biol.*, 1976, 29, 211, ont signalé que la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et la 4-oxo-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ont été utilisées pour piéger des radicaux centrés sur du carbone formés à partir de méthanol, d'éthanol, d'isopropanol et de sec-butanol.

Le brevet des E.U.A. N° 5 627 248 et la demande de brevet européen N° 135 280 A2 décrivent, respectivement, des initiateurs de polymérisation radicalaire vivante, difonctionnels et monofonctionnels, dont certains contiennent des éthers d'amines à empêchement stérique substitués par des groupes hydroxyle. Ces composés diffèrent notablement des présents composés par leur structure et leur effet.

La demande de brevet européen N° 427 672 A1 et le brevet des E.U.A. N° 4 972 009 mentionnent respectivement, mais sans donner d'exemples, des structures d'hydroxylamine et de nitrone, dont certaines contiennent des dérivés de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine substituée par des groupes hydroxylalcoxy en C₁-C₄. Ces structures sortent du cadre de la présente invention.

Le brevet des E.U.A. N° 5 204 473 décrit des N-hydrocarbyloxyamines à empêchement stérique qui sont préparées exclusivement à partir de composés organiques

ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Ces composés sont très différents des présents composés au niveau de la structure.

Le brevet des E.U.A. N° 5 004 770 décrit des amines à empêchement stérique qui sont substituées sur l'atome d'azote par des groupes alcoxy, ces groupes alcoxy n'étant eux-mêmes pas substitués. Ces composés sont particulièrement utiles dans des polymères tels que des polybutadiènes, polystyrènes, ABS, polyacétals, polyamides, polyesters, 10 polyuréthannes et polycarbonates.

Le brevet des E.U.A. N° 5 096 950 décrit également des amines à empêchement stérique qui sont substituées sur l'atome d'azote par des groupes alcoxy, ces groupes alcoxy n'étant eux-mêmes pas substitués. Ces composés se sont 15 montrés utiles dans des polyoléfines.

Les présents composés sont des dérivés à substitution N-alcoxy de 2,2,6,6-tétraalkylpipéridines, dans lesquels le groupe alcoxy est substitué par un à trois groupes hydroxyle. Les présents composés comprennent 20 également des dérivés à pont N-alcoxy des 2,2,6,6-tétra-alkylpipéridines, dans lesquels le groupe alcoxy, qui est substitué par un à trois groupes hydroxyle, est partagé par deux molécules d'amine à empêchement stérique. Les groupes hydroxyle libres de ces composés peuvent être amenés à 25 réagir avec des acides carboxyliques, des chlorures d'acides ou des esters pour former des esters simples ou des polyesters, ou avec des isocyanates pour former des uréthannes ou des polyuréthannes.

En raison de la faible basicité qu'ils ont en 30 commun avec les simples composés N-alcoxylés non substitués mentionnés dans les deux brevets précités, les présents composés offrent un intérêt particulier pour la stabilisation de polyoléfines et de compositions de revêtement pour automobile, dans lesquelles l'activité des stabilisants 35 du type amine à empêchement stérique plus basiques est fortement réduite à cause de l'interaction avec le substrat polymère ou le système catalytique acide nécessaire au durcissement d'un tel substrat.

Des exemples de compositions polyoléfiniques dans lesquelles les présents composés sont efficaces comprennent les polyoléfines ignifugées dans lesquelles les résidus acides provenant de la décomposition des ignifugeants 5 halogénés désactivent les amines à empêchement stérique ne comportant pas le groupe N-OR, les films pour serres et les feuilles de couverture pour l'agriculture où des résidus acides provenant de pesticides contrarient l'activité des stabilisants du type amine à empêchement stérique "normaux", 10 et les polyoléfines thermoplastiques dans lesquelles les interactions des pigments avec les stabilisants du type amine à empêchement stérique basiques font obstacle au revêtement des surfaces du substrat par une peinture. Des exemples de compositions de revêtement dans lesquelles 15 les présents composés sont efficaces comprennent les compositions à base de résines acryliques thermodurcissables réticulées par la mélamine qui sont durcies au moyen d'acides forts qui interagissent avec les stabilisants basiques du type amine à empêchement stérique. Les présents 20 composés sont également efficaces dans les résines alkydes acryliques ou polyesters contenant des agents de réticulation du type isocyanate, et dans les résines époxy contenant des agents de réticulation du type acide carboxylique, anhydride ou amine.

25 Ainsi, les présents composés sont avantageusement utilisés dans des compositions contenant également des co-stabilisants, des ignifugeants [par exemple le phosphate de tris(3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyle, le décabromo-(oxyde de diphenyle), l'éthylène-bis(tétrabromophthalimide) 30 ou l'éthylène-bis(dibromonorbornanedicarboximide)], des catalyseurs [par exemple des acides tels que l'acide toluènesulfonique, des siccatifs métalliques ou des amines], des charges, ou dans des applications agricoles dans les quelles des pesticides viennent en contact avec le polymère 35 stabilisé. Une composition préférée est celle dans laquelle le composant (a) est le polypropylène, le polyéthylène, une polyoléfine thermoplastique (OTP), un ABS ou un polystyrène

à haute résistance au choc (HIPS) et le composant (b) est un mélange synergique efficace de

- (i) un composé de formule (1) à (30) ; et
- (ii) un ignifugeant choisi parmi les composés halogénés, phosphorés, borés, siliciés et antimoniés, les hydroxydes métalliques, les hydrates métalliques, les oxydes métalliques, et leurs mélanges.

Bien que les composés à groupe N-OR non substitué décrits dans les brevets des E.U.A. N° 5 004 770 et 5 096 950 agissent bien également dans les compositions décrites dans le paragraphe ci-dessus, les présents composés diffèrent notamment tant par leur structure que par leur effet des composés de l'art antérieur, en raison de la présence des un à trois groupes hydroxyle libres présents sur le groupement N-alcoxy. Ces groupes hydroxyle existant dans les présents composés confèrent auxdits composés des propriétés anti-statiques supérieures, ainsi que de la compatibilité dans des milieux plus polaires tels que les systèmes de revêtement pour automobile à base aqueuse ou à base de polyuréthane, et dans la stabilisation de structures en polyoléfine thermoplastique peinte pour automobiles.

Les présents composés conviennent particulièrement pour

- (a) obtenir une compatibilité supérieure dans les polycarbonates et les mélanges polycarbonates/ABS comparativement aux composés N-OE de l'art antérieur ; et
- (b) obtenir une compatibilité supérieure dans les polyesters et les polyamides comparativement aux composés N-OE de l'art antérieur.

La présente invention a pour objets :

1. des composés nouveaux ayant, à la position 1 de l'amine à empêchement stérique, un fragment -O-E-OH dans lequel le groupe OH confère d'importantes propriétés ;
2. des compositions stabilisées par les nouveaux composés décrits ci-dessus ; et
3. un procédé pour la synthèse des nouveaux composés.

2000/0146

5

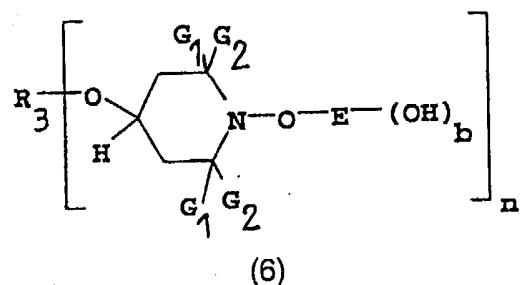
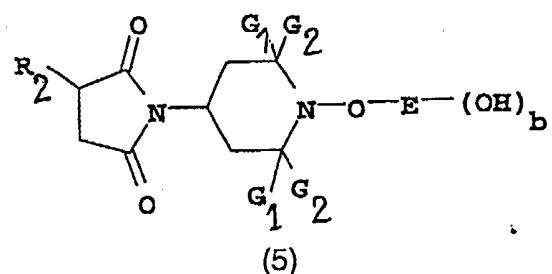
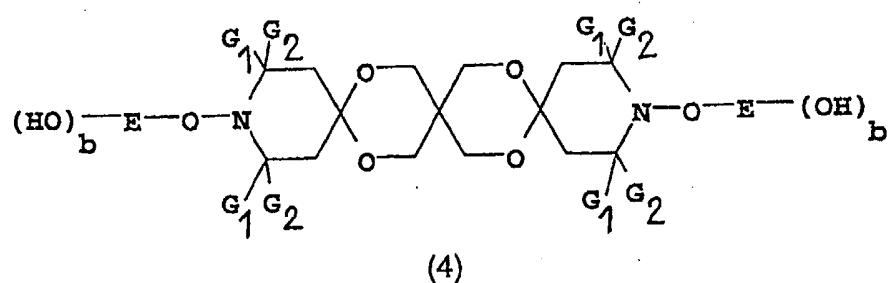
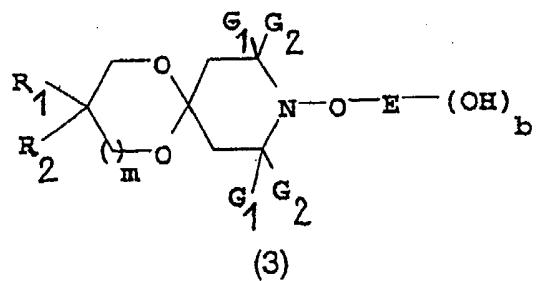
La présente invention concerne de nouvelles compositions comprenant :

- a) un polymère organique ou un matériau d'enregistrement soumis aux effets défavorables de la chaleur, de l'oxygène et de la lumière, et
- b) une quantité stabilisante efficace d'un ou de plusieurs composés qui sont des dérivés d'amine à empêchement stérique substitués à la position 1 par un groupement alcoxy, dans lesquels le groupement alcoxy est substitué par un à trois groupes hydroxyle comme décrit dans les formules (1) à (15) ; ou de nouveaux composés qui sont des dérivés d'amine à empêchement stérique pontés à la position 1 par un groupement alcoxy, dans lesquels le groupement alcoxy, substitué par un à trois groupes hydroxyle, est 10 partagé par deux molécules d'amine à empêchement stérique, comme décrit dans les formules (16) à (28) ; ou des molécules d'amine à empêchement stérique oligomères ou polymères formées par la réaction d'esters de dialkyle ou d'isocyanates avec des dérivés N-alcoxylés à substitution 15 hydroxyle de 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraalkylpipéridine, comme décrit dans la formule (29) ; ou des dérivés diesters ou diuréthannes simples de dérivés N-alcoxylés à substitution hydroxyle de 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, comme 20 décrit dans la formule (30) :

25

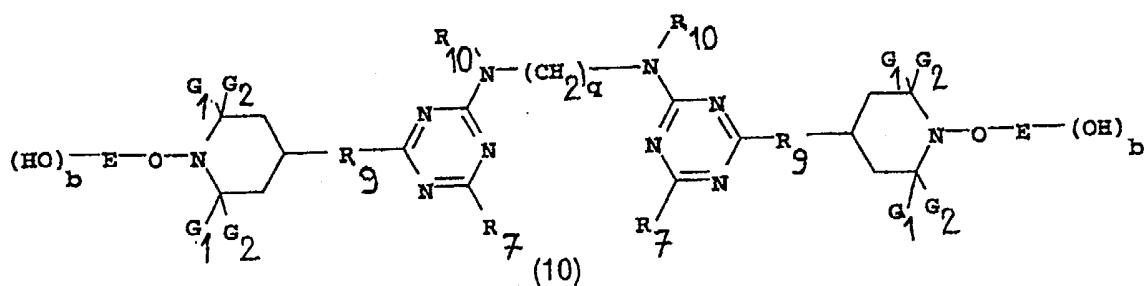
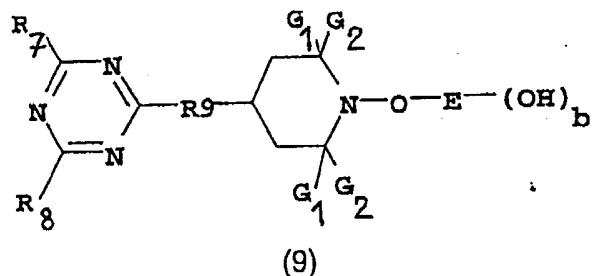
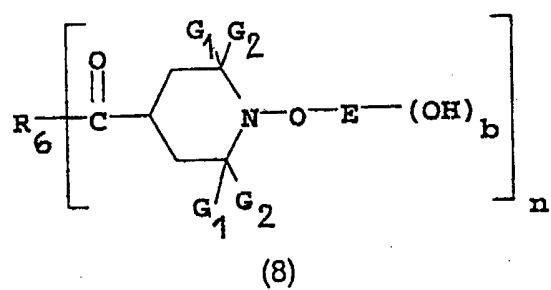
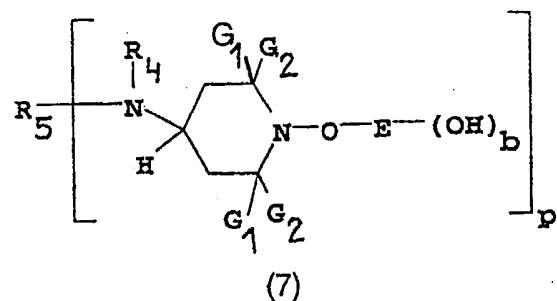
2000/0146

6



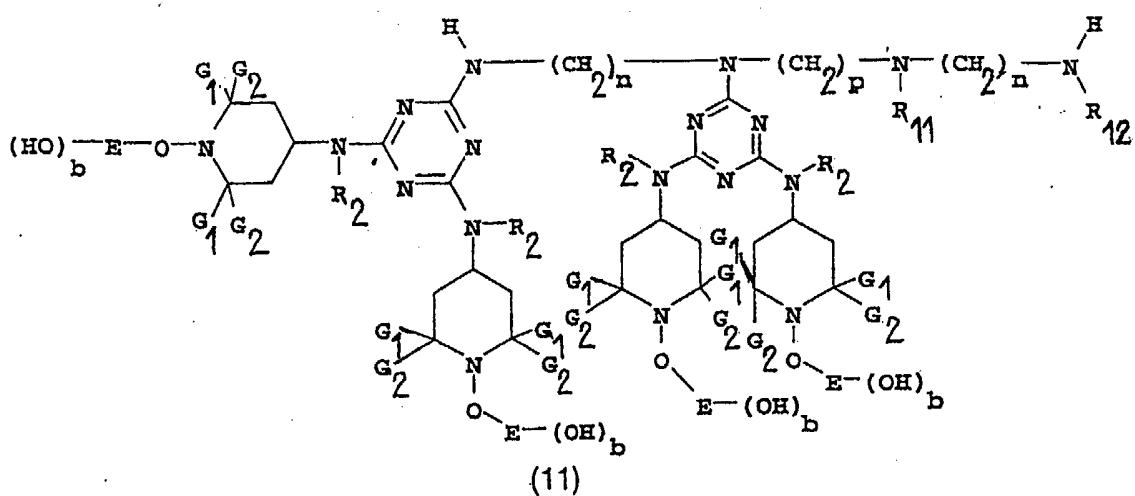
2000/0146

7

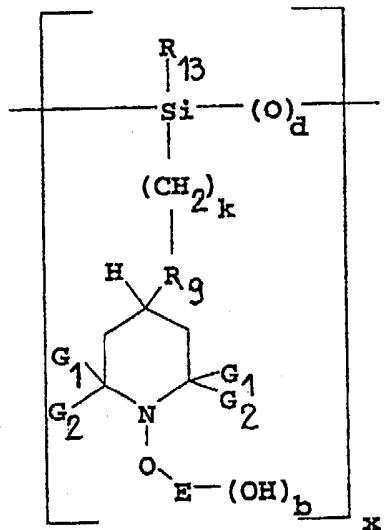


2000/0146

8



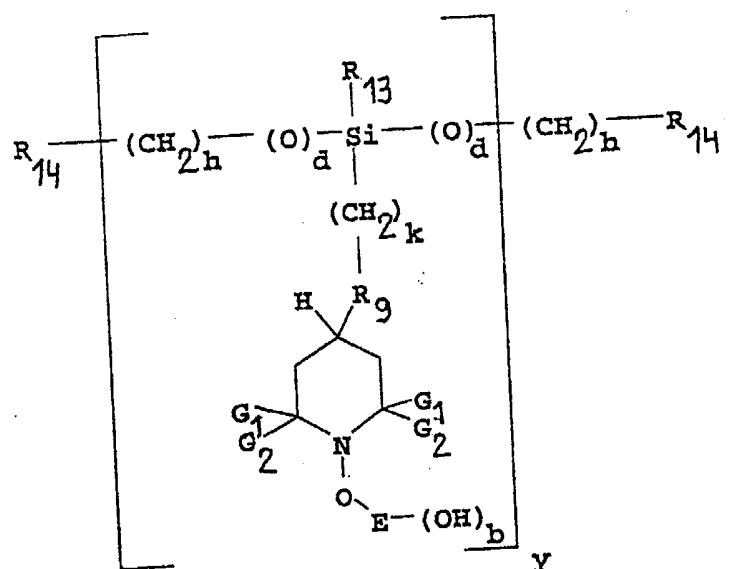
(11)



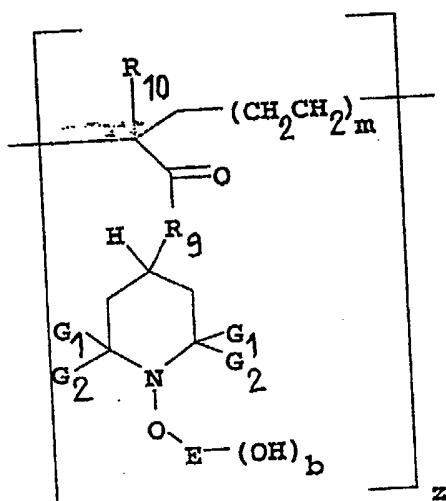
(12)

2000/0146

9



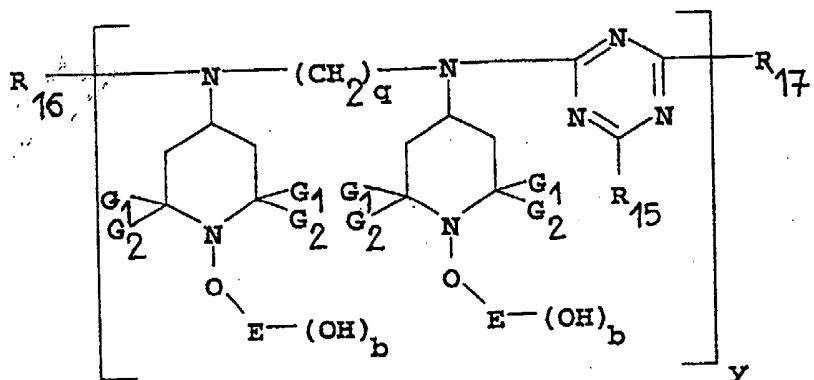
(13)



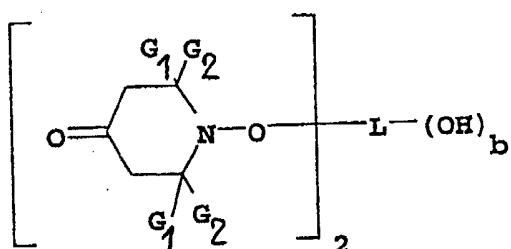
(14)

2000/0146

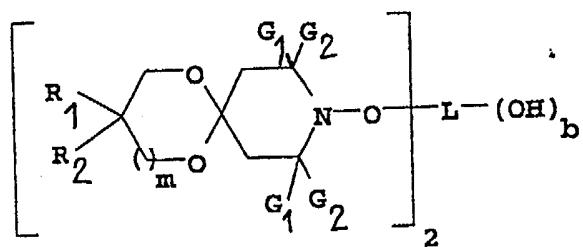
10



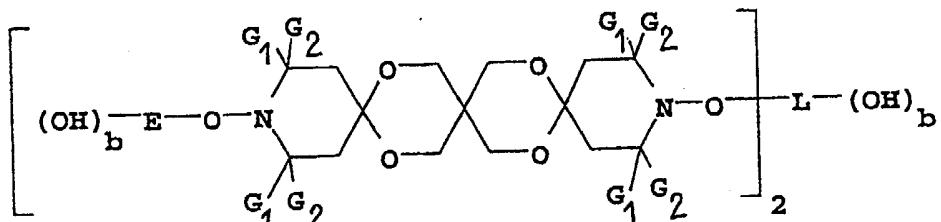
(15)



(16)

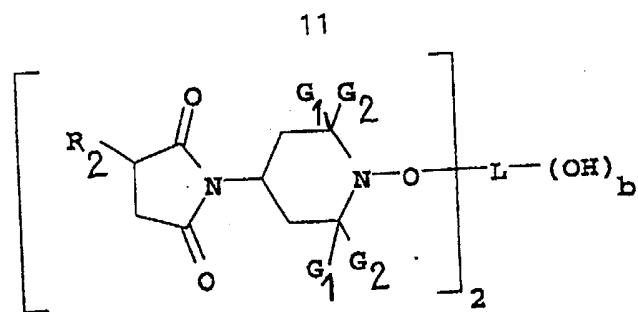


(17)

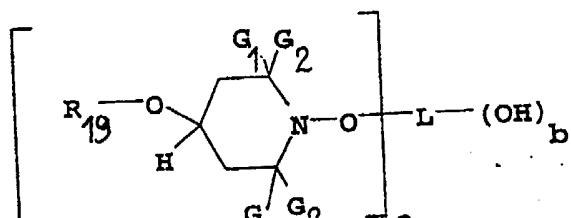


(18)

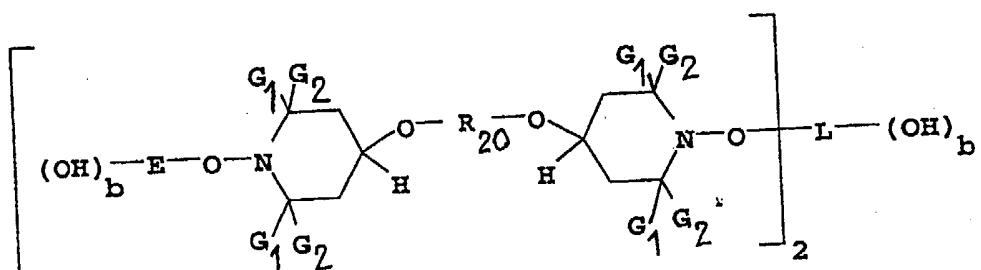
2000/0146



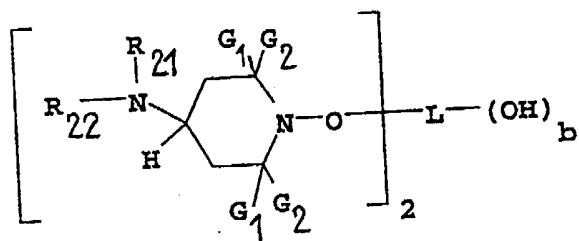
(19)



(20)

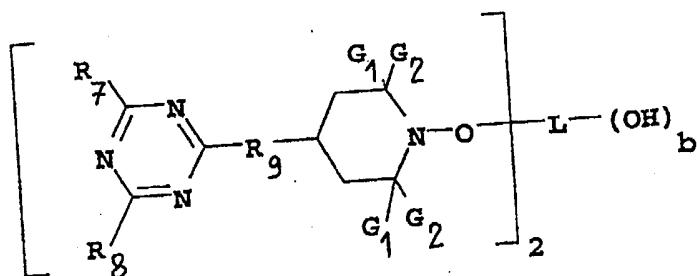
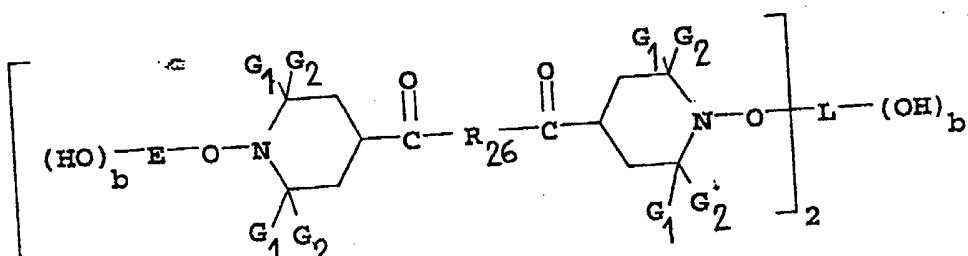
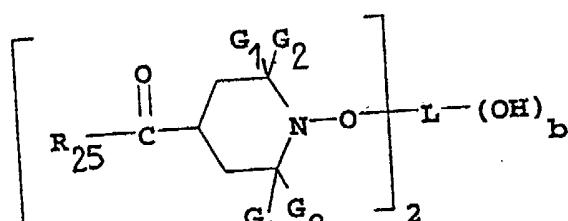
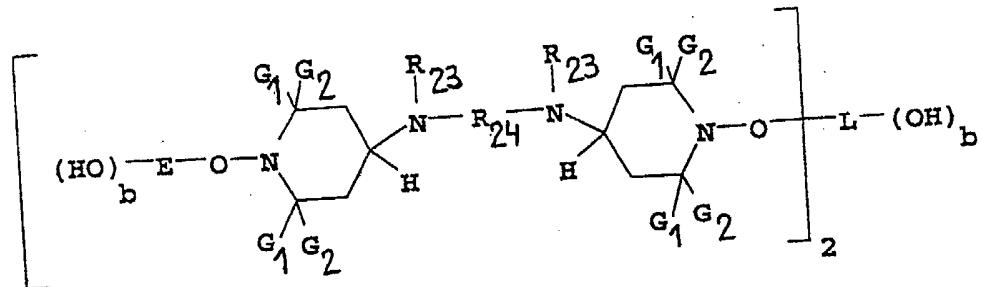


(21)



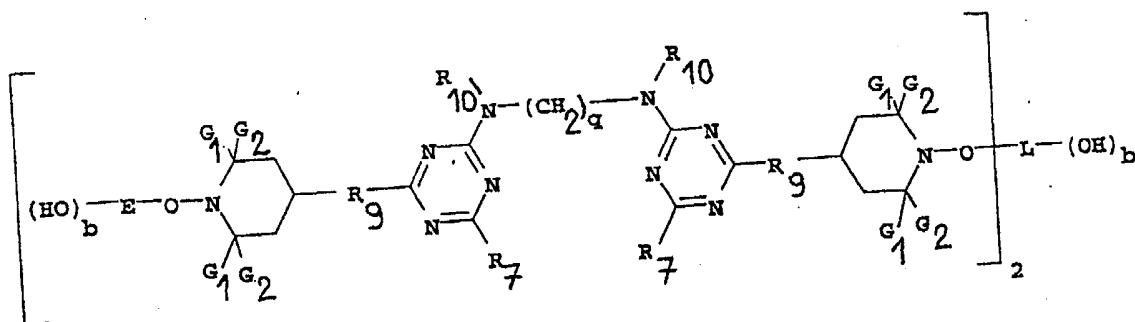
(22)

2000/0146

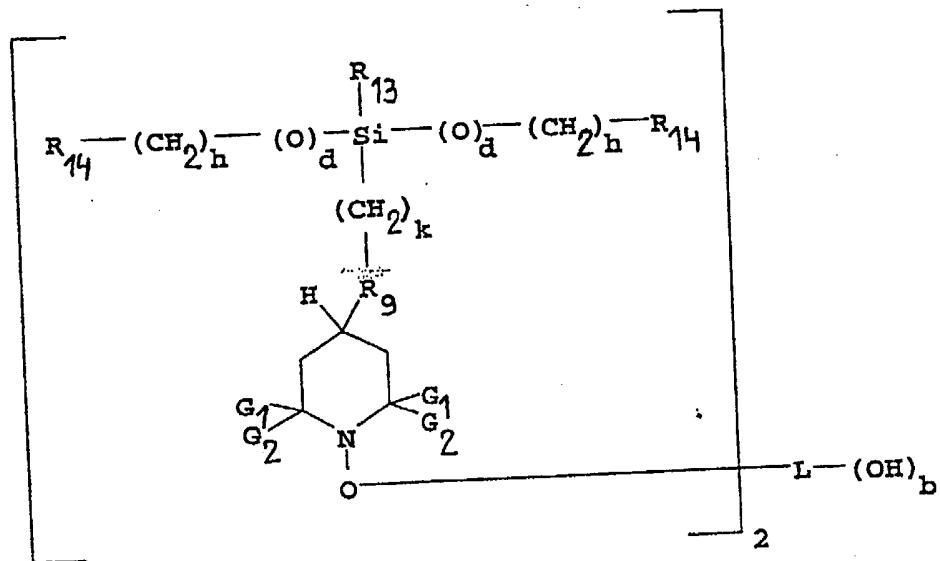


2000/0146

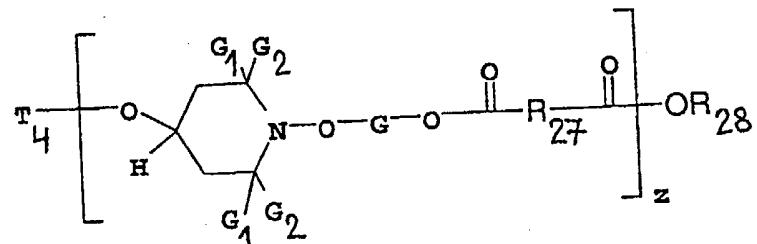
13



(27)



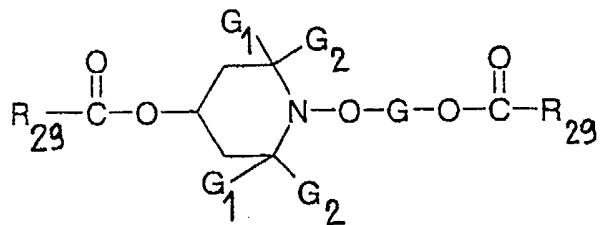
(28)



(29)

2000/0146

14



(30)

G_1 et G_2 sont chacun indépendamment un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien G_1 et G_2 forment ensemble un groupe pentaméthylène ; de préférence G_1 et G_2 sont chacun un groupe méthyle,

5 E est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 18 atomes de carbone, cycloalcényle de 5 à 18 atomes de carbone, ou un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe phényle ou par
10 10 un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

15 b est 1, 2 ou 3, à condition que b ne dépasse pas le nombre d'atomes de carbone de E ou L, et lorsque b est 2 ou 3, que chaque groupe hydroxyle soit fixé à un atome de carbone différent de E ou L ; les deux fragments amine à empêchement stérique étant généralement, mais n'étant pas toujours, attachés à deux atomes de carbone différents de L ;

20 dans chacune des formules (1) à (15) :
m est 0 ou 1 ;

R₁ est l'hydrogène ou un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle ;

R₂ est l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou alcényle de 2 à 12 atomes de carbone ;

25 n est de 1 à 4 ;
lorsque n est 1,

R₃ est un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alcoxycarbonylalkylénecarbonyle de 4 à 18 atomes de carbone,

alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, glycidyle, 2,3-di-hydroxypropyle, alkyle de 3 à 12 atomes de carbone interrompu par de l'oxygène et substitué par un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle à la position 2, un radical acyle d'un acide 5 carboxylique ou carbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle d'un acide aromatique contenant 7 à 15 atomes de carbone ;

10 lorsque n est 2,

R₃ est un groupe alkylène de 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent 15 d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 8 à 15 atomes de carbone ;

lorsque n est 3,

20 R₃ est un radical acyle trivalent d'un acide tricarboxylique ou acide tricarbamique aliphatique, aliphatique insaturé ou cycloaliphatique contenant 6 à 18 atomes de carbone, ou un radical acyle trivalent d'un acide tricarboxylique ou tricarbamique aromatique contenant 9 à 18 25 atomes de carbone, ou bien R₃ est un radical acyle trivalent d'un dérivé tris(acide alkylcarbamique) d'acide cyanurique contenant 12 à 24 atomes de carbone tel que la 1,3,5-tris-[6-carboxyaminohexyl]-2,4,6-trioxo-s-triazine ;

lorsque n est 4,

30 R₃ est un radical acyle tétravalent d'un acide tétracarboxylique aliphatique ou aliphatique insaturé, notamment l'acide butane-1,2,3,4-tétracarboxylique, l'acide but-2-ène-1,2,3,4-tétracarboxylique, l'acide pentane-1,2,3,5-tétracarboxylique et l'acide pentane-1,2,4,5-tétracarboxylique, ou bien R₃ est un radical acyle tétravalent 35 d'un acide tétracarboxylique aromatique contenant 10 à 18 atomes de carbone ;

p est de 1 à 3,

R₄ est l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone ou acyle de 2 à 6 atomes de carbone ; lorsque p est 1,

5 R₅ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 10 atomes de carbone, ou un radical acyle d'un acide carboxylique aromatique contenant 7 à 15 atomes de carbone, ou bien R₄ et R₅ forment ensemble -(CH₂)₅CO-, un groupe phtaloyle ou un radical acyle divalent d'acide maléique ; lorsque p est 2,

15 R₅ est un groupe alkylène de 2 à 12 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatique 20 contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 8 à 15 atomes de carbone ; lorsque p est 3,

R₅ est un radical acyle trivalent d'un acide tri-carboxylique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 25 6 à 18 atomes de carbone, ou un radical acyle trivalent d'un acide tricarboxylique aromatique contenant 9 à 15 atomes de carbone ; lorsque n est 1,

30 R₆ est un groupe alcoxy de 1 à 18 atomes de carbone, alcényloxy de 2 à 18 atomes de carbone, -NH(alkyle) de 1 à 18 atomes de carbone ou -N(alkyle)₂ de 2 à 36 atomes de carbone, lorsque n est 2,

R₆ est un groupe alkylènedioxy de 2 à 18 atomes 35 de carbone, alcénilylènedioxy de 2 à 18 atomes de carbone, -NH-alkylène-NH- de 2 à 18 atomes de carbone ou -N(alkyle)-alkylène-N(alkyle)- de 2 à 18 atomes de carbone, ou bien R₆ est un groupe 4-méthyl-1,3-phénylènediamino,

lorsque n est 3,

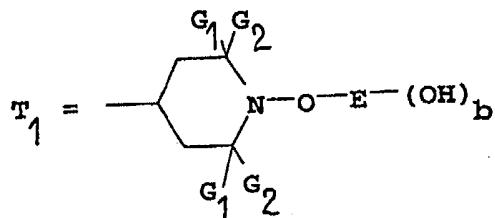
R_6 est un radical alcoxy trivalent d'un triol aliphatique saturé ou insaturé contenant 3 à 18 atomes de carbone,

5 lorsque n est 4,

R_6 est un radical alcoxy tétravalent d'un tétrrol aliphatique saturé ou insaturé contenant 4 à 18 atomes de carbone,

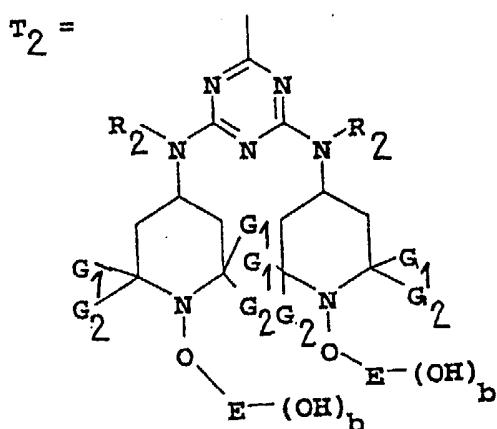
10 R_7 et R_8 sont chacun indépendamment du chlore, un groupe alcoxy de 1 à 18 atomes de carbone, $-O-T_1$, amino substitué par un groupe 2-hydroxyéthyle, $-NH(alkyle)$ de 1 à 18 atomes de carbone, $-N(alkyle)T_1$ dont le groupe alkyle compte 1 à 18 atomes de carbone, ou $-N(alkyle)_2$ de 2 à 36 atomes de carbone,

15 R_9 est un atome d'oxygène divalent, ou bien R_9 est un atome d'azote divalent substitué par l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou T_1 ,



R_{10} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, q est de 2 à 8,

20 R_{11} et R_{12} sont chacun indépendamment l'hydrogène ou le groupe T_2



2000/0146

18

R₁₃ est l'hydrogène, un groupe phényle, alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 12 atomes de carbone, alcoxy de 1 à 12 atomes de carbone, alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone à substituant(s) phényle, un groupe 5 cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbone, cycloalcényle de 5 à 8 atomes de carbone, alcényle de 2 à 12 atomes de carbone, glycidyle, allyloxy, hydroxyalkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe silyle ou silyloxy substitué trois fois indépendamment par l'hydrogène, par 10 des groupes phényle, par des groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou par des groupes alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ;

R₁₄ est l'hydrogène ou un groupe silyle substitué trois fois indépendamment par l'hydrogène, par des groupes 15 phényle, par des groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou par des groupes alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ;

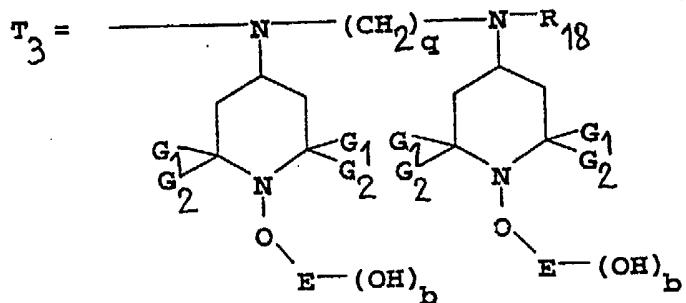
d est 0 ou 1 ;
h est de 0 à 4 ;
k est de 0 à 5 ;
20 x est de 3 à 6 ;
y est de 1 à 10 ;

z est un nombre entier tel que le composé ait un poids moléculaire de 1000 à 4000 g/mol (= unités de masse atomique, u.m.a.),

25 R₁₅ est un groupe morpholino, pipéridino, 1-pipérazinyle, alkylamino de 1 à 8 atomes de carbone, notamment alkylamino ramifié de 3 à 8 atomes de carbone tel que tert-octylamino, -N(alkyle)T₁, dont le groupe alkyle compte 1 à 8 atomes de carbone, ou -N(alkyle)₂ de 2 à 16 atomes de 30 carbone,

R₁₆ est l'hydrogène, un groupe acyle de 2 à 4 atomes de carbone, carbamoyle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, s-triazinyle substitué une fois par du chlore et une fois par R₁₅, ou s-triazinyle 35 substitué deux fois par R₁₅, étant entendu que les deux substituants R₁₅ peuvent être différents ;

R_{17} est du chlore, un groupe amino substitué par un ou des groupes alkyle de 1 à 8 atomes de carbone ou par T_1 , $-N(\text{alkyle})T_1$ dont le groupe alkyle compte 1 à 8 atomes de carbone, $-N(\text{alkyle})_2$ de 2 à 16 atomes de carbone, ou le 5 groupe T_3



R_{18} est l'hydrogène, un groupe acyle de 2 à 4 atomes de carbone, carbamoyle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, *s*-triazinyle substitué deux fois par des groupes $-N(\text{alkyle})_2$ de 2 à 16 atomes de 10 carbone ou *s*-triazinyle substitué deux fois par des groupes $-N(\text{alkyle})T_1$ dont le groupe alkyle compte 1 à 8 atomes de carbone ;

L est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 8 atomes de carbone, cycloalcényle de 5 à 8 atomes de carbone, alcényle de 3 à 18 atomes de carbone, un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe phényle ou par un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle de 1 à 4 atomes de 20 carbone,

dans les formules (16) à (28), R_1 , R_2 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{13} , R_{14} , d , h , k , m , q et T_1 sont tels que définis pour les formules (1) à (15) ;

R_{19} est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, glycidyle, 2,3-dihydroxypropyle, alkyle de 3 à 12 atomes de carbone interrompu par de l'oxygène et substitué par un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle à la position 2, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique

2000/0146

20

- aliphatic ou aliphatic insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique cycloaliphatic contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle d'un acide aromatique contenant
5 7 à 15 atomes de carbone ;

R₂₀ est un groupe alkylène de 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique aliphatic ou aliphatic insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatic contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 8 à 15 atomes de carbone ;

R₂₁ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe acyle de 2 à 6 atomes de carbone ;

R₂₂ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique aliphatic ou aliphatic insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique cycloaliphatic contenant 7 à 12 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique aromatique contenant 7 à 15 atomes de carbone, ou bien R₂₁ et R₂₂ forment ensemble -(CH₂)₅CO-, un groupe phtaloyle ou 25 un radical acyle divalent d'acide maléique ;

R₂₃ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe acyle de 2 à 6 atomes de carbone ;

R₂₄ est un groupe alkylène de 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique aliphatic ou aliphatic insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatic contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 8 à 15 atomes de carbone ;

R₂₅ est un groupe alcoxy de 1 à 18 atomes de carbone, alcényloxy de 2 à 18 atomes de carbone, -NH(alkyle)

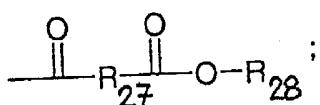
de 1 à 18 atomes de carbone ou $-N(alkyle)_2$ de 2 à 36 atomes de carbone,

- R_{26} est un groupe alkylènedioxy de 2 à 18 atomes de carbone, alcénylènedioxy de 2 à 18 atomes de carbone,
 5 $-NH\text{-}alkylène\text{-}NH\text{-}$ de 2 à 18 atomes de carbone ou $-N(alkyle)\text{-}alkylène\text{-}N(alkyle)\text{-}$ de 3 à 18 atomes de carbone,

dans les formules (29) et (30), G est un diradical centré sur du carbone dérivé d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire $G\text{-}OH$, où

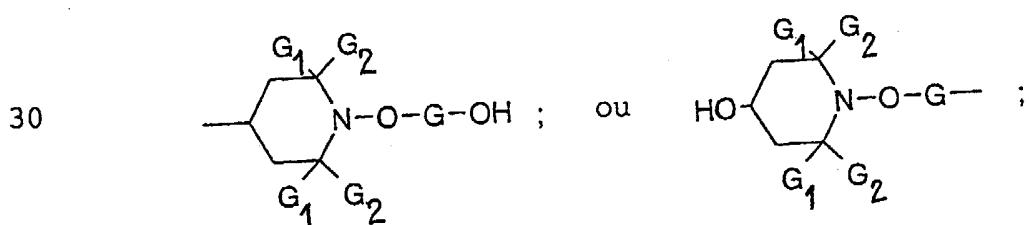
- 10 z est tel que défini ci-dessus, et
 G est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 8 atomes de carbone, cycloalcénylène de 5 à 8 atomes de carbone, alcénylène de 3 à 18 atomes de carbone, ou un groupe
 15 alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe phényle ou par un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, étant entendu que, dans la formule (29), les fragments amine à empêchement stérique successifs
 20 peuvent être orientés en configuration tête contre tête ou tête contre queue ;

T_4 est l'hydrogène ou bien T_4 est



- R_{27} est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène ou
 25 cycloalcénylène de 5 à 8 atomes de carbone, phénylène ou $-NH\text{-}alkylène\text{-}NH\text{-}$ de 2 à 18 atomes de carbone, y compris les groupes 5-amino-1-aminométhyl-1,3,3-triméthylcyclohexane et $-NH\text{-}xylylène\text{-}NH\text{-}$;

R_{28} est un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,



R_{29} est un groupe alkyle ou $-NH(alkyle)$ à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone ou $-NH(cycloalkyle)$ de 5 à 8 atomes de carbone ; et

à condition encore que, dans les formules (1) et 5 (2), lorsque b est 1, E ne soit pas un groupe méthyle, éthyle, 2-propyle ou 2-méthyl-2-propyle.

De préférence, G_1 et G_2 sont chacun un groupe méthyle.

De préférence, dans les formules (1) à (28), b est 10 1 ou 2, très préféablement 1.

Des composés ayant une importance technique particulière sont les composés de formule (1) et (2) lorsque b est 1 et E est un groupe méthylène, éthylène, 2-propylène ou 2-méthyl-2-propylène.

15 Lorsque b est 1, E-OH et L-OH sont respectivement un radical ou un diradical centré sur du carbone formé de préférence à partir de 2-méthyl-2-propanol, 2-propanol, 2,2-diméthyl-1-propanol, 2-méthyl-2-butanol, éthanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-nananol, 20 1-décanol, 1-dodécanol, 1-octadécanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-éthyl-1-hexanol, cyclohexanol, cyclooctanol, alcool allylique, alcool phénéthylique ou 1-phényl-1-éthanol ; très préféablement E-OH et L-OH sont formés à partir de 2-méthyl-2-propanol ou de cyclohexanol.

25 Lorsque b est 2, E-OH et L-OH sont respectivement un radical ou un diradical centré sur du carbone formé de préférence à partir de 1,2-éthanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, 1,2-cyclohexanediol, 30 1,3-cyclohexanediol ou 1,4-cyclohexanediol ; très préféablement, E-OH et L-OH sont formés à partir de 1,4-butanediol, 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, 1,2-cyclohexanediol, 1,3-cyclohexanediol ou 1,4-cyclohexanediol.

Lorsque b est 3, E-OH et L-OH sont respectivement 35 un radical ou un diradical centré sur du carbone formé à partir de glycérol, 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)méthane, 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol, 1,2,4-butanetriol

ou 1,2,6-hexanetriol ; très préférablement, E-OH et L-OH sont formés à partir de glycérol, 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)-méthane ou 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol.

De préférence, dans les formules (29) et (30),
5 -G-O-est formé à partir d'éthanol, d'alcool phénéthylique, de cyclohexanol ou de 2-méthyl-2-propanol (= alcool *tert*-butylique).

De préférence, dans la formule (3), m est 0, R₁ est l'hydrogène ou un groupe hydroxyméthyle, et R₂ est l'hydrogène ; ou bien m est 1, R₁ est un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle, et R₂ est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle.
10

De préférence, dans la formule (5), R₂ est l'hydrogène ou un groupe dodécyle.

15 De préférence, dans la formule (6), n est de 1 à 3, et, lorsque n est 1, R₃ est un groupe allyle, glycidyle, acroyle, méthacroyle, octadécanoyle, hexadécanoyle, tétradécanoyle, méthoxycarbonylpropionyle, méthoxycarbonylbutyryle, méthoxycarbonylpentanoyle ou méthoxycarbonylnonanoyle ; ou, lorsque n est 2, R₃ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle, sébacoyle, 1,6-hexanedicarbamoyle, *cis*-ou *trans*-5-carbamoyl-1-(carbamoylméthyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane ou toluène-2,4-dicarbamoyle ; ou, lorsque n est 20 3, R₃ est un groupe 1,3,5-tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazine.
25

De préférence, dans la formule (7), p est 1 ou 2, et, lorsque p est 1, R₄ est l'hydrogène et R₅ est un groupe butyle, ou bien R₄ et R₅ sont ensemble le radical acyle divalent d'acide maléique ; ou, lorsque p est 2, R₄ est 30 l'hydrogène ou un groupe acétyle, et R₅ est un groupe 1,6-hexanediyle.
35

De préférence, dans la formule (8), n est 1 ou 2, et, lorsque n est 1, R₆ est un groupe éthoxy, 6-méthyl-1-heptyloxy, éthylamino, butylamino ou octylamino ; ou, lorsque n est 2, R₆ est un groupe 1,2-éthanedioxy, 1,4-butanedioxy, éthylènediamino, hexaméthylènediamino ou 4-méthyl-1,3-phénylènediamino.

De préférence, dans la formule (9), R₇ et R₈ sont chacun indépendamment du chlore ou un groupe octylamino, tert-octylamino ou amino substitué par T₁ et un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ; et R₉ est un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle.

De préférence, dans la formule (10), q est 2, 4 ou 6, R₇ est du chlore ou un groupe octylamino, octadécylamino ou amino substitué par T₁ et un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ; et R₁₀ est l'hydrogène.

10 De préférence, dans la formule (11), n est 3, p est 2, R₂ est un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ; et l'un de R₁₁ et R₁₂ est T₂ et l'autre est l'hydrogène.

15 De préférence, dans la formule (12), k est 3, R₉ est un atome d'oxygène divalent ou un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle, R₁₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et, lorsque d est 0, x est 5 ou 6, ou, lorsque d est 1, x est 3 ou 4.

20 De préférence, dans la formule (13), d est 0 ou 1, h est de 0 à 2, k est 0 ou 3, y est de 1 à 8, R₉ est un atome d'oxygène divalent ou un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle, R₁₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy, et R₁₄ est l'hydrogène ou un groupe triméthylsilyle.

25 De préférence, dans la formule (14), R₉ est un atome d'oxygène divalent, R₁₀ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, m est 0 et z est un nombre entier tel que le poids moléculaire du composé soit de 1500 à 3000 u.m.a.

30 De préférence, dans la formule (15), q est 6, y est de 1 à 7, R₁₅ est un groupe tert-octylamino, morpholino, amino substitué par T₁ et un groupe butyle, qui peut également être appelé un groupe T₁-butylamino, R₁₆ est l'hydrogène ou un groupe acétyle, éthylcarbamoyle, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyle, 2,4-bis(diéthylamino)-s-triazinyle, s-triazinyle substitué deux fois par des groupes T₁-butyl-35 amino ou s-triazinyle substitué une fois par un groupe diéthylamino ou dibutylamino et une fois par un groupe T₁-butylamino ; R₁₇ est un groupe dibutylamino, diéthylamino,

T_1 -butylamino, ou bien R_{17} est T_3 où R_{18} est un groupe acétyle ou éthylcarbamoyle.

De préférence, dans la formule (17), m est 0, R_1 est l'hydrogène ou un groupe hydroxyméthyle, et R_2 est l'hydrogène ; ou bien m est 1, R_1 est un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle, et R_2 est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

De préférence, dans la formule (19), R_2 est l'hydrogène ou un groupe dodécyle.

De préférence, dans la formule (20), R_{19} est l'hydrogène ou un groupe allyle, acroyle, méthacroyle, octadécanoyle ou hexadécanoyle.

De préférence, dans la formule (21), R_{20} est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle, sébacoyle, 1,6-hexanedicarbamoyle ou *cis*- ou *trans*-5-carbamoyl-1-(carbamoylméthyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane.

De préférence, dans la formule (22), R_{21} est l'hydrogène et R_{22} est l'hydrogène ou un groupe butyle ; ou bien R_{21} et R_{22} forment ensemble le radical acyle divalent d'acide maléique.

De préférence, dans la formule (23), R_{23} est l'hydrogène ou un groupe acétyle, et R_{24} est un groupe éthylène ou hexaméthylène.

De préférence, dans la formule (24), R_{25} est un groupe éthoxy, 6-méthyl-1-heptyloxy, éthylamino, butylamino ou octylamino.

De préférence, dans la formule (25), R_{26} est un groupe 1,2-éthanedioxy, 1,4-butanedioxy, éthylènediamino ou hexaméthylènediamino.

De préférence, dans la formule (26), R_7 et R_8 sont chacun indépendamment du chlore ou un groupe octylamino, *tert*-octylamino, octadécylamino, T_1 -éthylamino, T_1 -butylamino ou T_1 -dodécylamino, et R_9 est un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle.

De préférence, dans la formule (27), q est 2, 4 ou 6, R_7 est du chlore ou un groupe octylamino, octadécylamino, T_1 -éthylamino, T_1 -butylamino ou T_1 -dodécylamino, et R_{10} est l'hydrogène.

De préférence, dans la formule (28), d est 0 ou 1, h est de 0 à 2, k est 0 ou 3, R₉ est un atome d'oxygène divalent ou un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle, R₁₃ est l'hydrogène ou 5 un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy, et R₁₄ est l'hydrogène ou un groupe triméthylsilyle.

De préférence, dans la formule (29), R₂₇ est un groupe éthylène, triméthylène, tétraméthylène, octaméthylène, 10 1,6-diaminohexane ou 5-amino-1-aminométhyl-1,3,3-triméthylcyclohexane ; z est un nombre entier tel que le poids moléculaire du composé soit de 1500 à 3000 u.m.a., R₂₈ est un groupe méthyle ou éthyle, et G est un groupe éthylène, cyclohexane-1,2-diyle, cyclohexane-1,3-diyle, cyclohexane-1,4-diyle, -CH(C₆H₅)CH₂- ou -CH₂C(CH₃)₂-.

15 De préférence, dans la formule (30), R₂₉ est un groupe pentadécyle, heptadécyle, butylamino ou cyclohexylamino.

Des formes de réalisation davantage préférées de la présente invention sont les composés des formules (1) à (30) 20 dans lesquels E-OH, L-OH et G-O- sont formés à partir de 2-méthyl-2-propanol (= alcool *tert*-butylique) ou de cyclohexanol.

Très préférablement, dans la formule (6), lorsque n est 1, R₃ est un groupe acroyle, méthacroyle, glycidyle, 25 octadécanoyle, hexadécanoyle, méthoxycarbonylpropionyle, méthoxycarbonylbutyryle, méthoxycarbonylpentanoyle ou méthoxycarbonylnonanoyle ; ou, lorsque n est 2, R₃ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle, sébacoyle, 1,6-hexanedicarboyle ou *cis*- ou *trans*-5-carbamoyl-1-(carbamoyl-30 méthyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane ou toluène-2,4-dicarboyle ; ou, lorsque n est 3, R₃ est un groupe 1,3,5-tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazine.

Très préférablement, dans la formule (7), p est 1 ou 2, et, lorsque p est 1, R₄ est l'hydrogène et R₅ est 35 l'hydrogène ou un groupe butyle ; ou, lorsque p est 2, R₄ est l'hydrogène et R₅ est un groupe 1,6-hexanediyle.

Très préférablement, dans la formule (9), R₇ est du chlore, un groupe octylamino ou T₁-butylamino, R₈ est du chlore ou un groupe T₁-butylamino, et R₉ est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle.

5 Très préférablement, dans la formule (10), q est 6, R₇ est un groupe T₁-butylamino et R₁₀ est l'hydrogène.

Très préférablement, dans la formule (11), n est 3, p est 2, et l'un de R₁₁ et R₁₂ est T₂ et l'autre est l'hydrogène.

10 Très préférablement, dans la formule (12), k est 3, R₉ est un atome d'oxygène divalent, R₁₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et, lorsque d est 0, x est 5 ou 6, et lorsque d est 1, x est 3 ou 4.

15 Très préférablement, dans la formule (13), d est 0 ou 1, h est de 0 à 2, k est 0 ou 3, y est de 1 à 8, R₉ est un atome d'oxygène divalent, R₁₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy, et R₁₄ est l'hydrogène ou un groupe triméthylsilyle.

20 Très préférablement, dans la formule (15), q est 6, y est de 1 à 7, R₁₅ est un groupe T₁-butylamino, R₁₆ est l'hydrogène ou un groupe acétyle, éthylcarbamoyle, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyle, 2,4-bis(diéthylamino)-s-triazinyle, s-triazinyle substitué deux fois par des groupes T₁-butylamino ou s-triazinyle substitué une fois par un groupe diéthylamino ou dibutylamino et une fois par un groupe T₁-butylamino, R₁₇ est un groupe dibutylamino, diéthylamino ou T₁-butylamino, ou bien R₁₇ est T₃ où R₁₈ est un groupe acétyle ou éthylcarbamoyle.

25 Très préférablement, dans la formule (20), R₁₉ est l'hydrogène ou un groupe octadécanoyle ou hexadécanoyle.

30 Très préférablement, dans la formule (22), R₂₁ est l'hydrogène et R₂₂ est l'hydrogène ou un groupe butyle.

Très préférablement, dans la formule (23), R₂₃ est l'hydrogène et R₂₄ est un groupe hexaméthylène.

35 Très préférablement, dans la formule (26), R₇ est du chlore ou un groupe octylamino ou T₁-butylamino, R₈ est du chlore ou un groupe T₁-butylamino, et R₉ est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle.

Très préférablement, dans la formule (27), q est 6, R₇ est un groupe T₁-butylamino et R₉ est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle.

5 Très préférablement, dans la formule (29), R₂₇ est un groupe éthylène, triméthylène, tétraméthylène ou octaméthylène, z est un nombre entier tel que le poids moléculaire du composé soit de 1500 à 2000 u.m.a. et R₂₈ est un groupe méthyle.

10 Très préférablement, dans la formule (30), R₂₉ est un groupe pentadécycle ou heptadécycle.

Des formes de réalisation encore préférées de la présente invention sont les composés des formules (1) à (30) dans lesquels E-OH, L-OH et -G-O- sont formés à partir 15 de 2-méthyl-2-propanol (= alcool tert-butylque), ou de cyclohexanol.

Des composés particulièrement préférés de formule (6) sont ceux dans lesquels, lorsque n est 1, R₃ est un groupe acroyle, méthacroyle, glycidyle, octadécanoyle, 20 hexadécanoyle, méthoxycarbonylpropionyle, méthoxycarbonylbutyryle ou méthoxycarbonylpentanoyle, et, lorsque n est 2, R₃ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle ou sébacoyle.

Des composés particulièrement préférés de formule (7) 25 sont ceux dans lesquels R₄ est l'hydrogène et, lorsque p est 1, R₅ est l'hydrogène ou un groupe butyle, ou, lorsque p est 2, R₅ est un groupe hexaméthylène.

Des composés particulièrement préférés de formule (9) 30 sont ceux dans lesquels R₇ est du chlore ou un groupe octylamino ou T₁-butylamino, R₈ est un groupe T₁-butylamino, et R₉ est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle.

Des composés particulièrement préférés de formule (10) sont ceux dans lesquels q est 6, R₇ est un groupe T₁-butylamino et R₁₀ est de l'hydrogène.

5 Des composés particulièrement préférés de formule (11) sont ceux dans lesquels n est 3, p est 2, l'un de R₁₁ et R₁₂ est T₂ et l'autre est de l'hydrogène.

Des composés particulièrement préférés de formule (12) sont ceux dans lesquels d est 1, k est 3, x est 3 ou 4, R₉ est un atome d'oxygène divalent, et R₁₃ est un groupe méthyle.

Des composés particulièrement préférés de formule (13) sont ceux dans lesquels k est 3, y est de 4 à 8, R₉ est un atome d'oxygène divalent, R₁₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, d et h sont 0 et R₁₄ est l'hydrogène, ou bien d est 1 et h est 0, et R₁₄ est un groupe triméthylsilyle.

Des composés particulièrement préférés de formule (14) sont ceux dans lesquels m est 0, R₉ est un atome d'oxygène divalent, R₁₀ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et z est un nombre entier tel que le poids moléculaire du composé soit de 1500 à 3000 u.m.a.

Des composés particulièrement préférés de formule (15) sont ceux dans lesquels q est 6, y est de 1 à 7, R₁₅ est un groupe T₁-butylamino, R₁₆ est l'hydrogène ou un groupe acétyle, éthylcarbamoyle, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyle, 2,4-bis(diéthylamino)-s-triazinyle, triazinyle substitué deux fois par des groupes T₁-butylamino ou s-triazinyle substitué une fois par un groupe diéthylamino ou dibutylamino et une fois par un groupe T₁-butylamino, R₁₇ est un groupe dibutylamino, diéthylamino, ou T₃ où R₁₈ est un groupe acétyle ou éthylcarbamoyle.

Des composés particulièrement préférés de formule (20) sont ceux dans lesquels R₁₉ est l'hydrogène ou un groupe octadécanoyle ou hexadécanoyle.

5 Des composés particulièrement préférés de formule (21) sont ceux dans lesquels R₂₀ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle ou sébacoyle.

Un composé particulièrement préféré de formule (30) est celui dans lequel R₂₉ est un groupe heptadécycle.

10 La présente invention concerne également un composé des formules (1) à (30) tels que décrits ci-dessus, avec des réserves que :

- (i) dans la formule (2), si G₁ et G₂ sont chacun un méthyle, le groupement -E(OH)_b n'est pas 1-phényl-2-hydroxy-éthyl, et
- 15 (ii) dans la formule (1), si G₁ et G₂ sont chacun un méthyle, le groupement -E(OH)_b n'est pas hydroxyméthyl, hydroxyéthyl, et 2-hydroxy-2-méthyl-propyl.

20 En général les quantités à effet stabilisant d'un composé des formules (1) à (30) dans les compositions de l'invention sont de 0,01 à 10%, notamment de 0,05 à 5% en poids du composant stabilisant (b) par rapport au poids du composant (a).

25 De préférence, la matière organique à stabiliser est un polymère naturel, semi-synthétique ou synthétique, ou un matériau de photographie en couleurs, notamment un polymère thermoplastique ou une composition de revêtement.

Très préférablement, le polymère est une polyoléfine, 30 notamment une polyoléfine thermoplastique utile dans les revêtements et applications pour l'automobile, ou un revêtement à base d'uréthane pour automobile.

Les composés de la présente invention manifestent une stabilité à l'hydrolyse, des caractéristiques de

2000 / 0146

30A

manipulation et une stabilité au stockage supérieures, ainsi que d'une bonne résistance à l'extraction lorsqu'ils sont présents dans une composition stabilisée.

5 En général, les matières organiques qui peuvent être stabilisées comprennent celles qui suivent :

1. Polymères de monooléfines et dioléfines, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le poly-but-1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou le 10 polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfines 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-élévé (PEHD-PMUE), le polyéthylène moyenne densité (PEMD), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), (PETBD) et (PEUBD).

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

25

- a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).
- 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 oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryle qui peuvent être coordinés par des liaisons π ou σ . Ces complexes métalliques peuvent être sous la forme libre ou être fixés 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 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 alkyl-métaloxanes, 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 monoooléfines 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 poly-
5 éthylène 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,
10 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/
15 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
20 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
25 d'autres polymères, par exemple des polyamides.

4. Résines d'hydrocarbures (par exemple en C₅-C₉), y compris leurs produits de modification hydrogénés (par exemple des agents d'adhésivité), et les mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

30 5. Polystyrène, poly(*p*-méthylstyrène), poly-(α -méthylstyrène).

6. Copolymères de styrène ou α -méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; mélanges

à grande résistance au choc de copolymères styréniques et d'un autre polymère, par exemple d'un polyacrylate, d'un polymère de diène ou d'un terpolymère éthylène/propylène/diène ; et copolymères séquencés de styrène, par exemple 5 styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène.

7. Copolymères greffés de styrène ou α -méthyl-styrène, par exemple styrène sur polybutadiène, styrène sur 10 copolymères polybutadiène-styrène ou polybutadiène-acrylonitrile ; styrène et acrylonitrile (ou méthacrylonitrile) sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et méthacrylate de méthyle sur polybutadiène ; styrène et anhydride maléique sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et anhydride 15 maléique ou maléimide sur polybutadiène ; styrène et maléimide sur polybutadiène ; styrène et acrylates ou méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène ; styrène et acrylonitrile sur terpolymères éthylène/propylène/diène ; styrène et acrylonitrile sur polyacrylates d'alkyle ou 20 polyméthacrylates d'alkyle, styrène et acrylonitrile sur copolymères acrylate/butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères énumérés en 6), par exemple les mélanges de copolymères connus en tant que polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

25 8. Polymères halogénés tels que le polychloroprène, les caoutchoucs chlorés, un copolymère chloré et bromé d'isobutylène-isoprène (caoutchouc halogénobutyle), le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné, les copolymères d'éthylène et d'éthylène chloré, les homo- et copolymères d'épichlorhydrine, en particulier les polymères de composés vinyliques halogénés, par exemple le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène, ainsi que leurs copolymères tels que les copolymères chlorure de vinyle/chlorure de 30 vinylidène, chlorure de vinyle/acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène/acétate de vinyle.

9. Polymères qui sont dérivés d'acides insaturés en α,β et de leurs dérivés, tels que les polyacrylates et polyméthacrylates ; les polyméthacrylates de méthyle, polyacrylamides et polyacrylonitriles modifiés par l'acrylate de butyle pour améliorer la résistance au choc.

10. Copolymères des monomères mentionnés en 9) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple les copolymères acrylonitrile/butadiène, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alkyle, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alcooxyalkyle ou acrylonitrile/halogénure de vinyle ou les terpolymères acrylonitrile/méthacrylate d'alkyle/butadiène.

11. Polymères qui sont dérivés d'alcools et amines insaturés, ou leurs dérivés acylés ou leurs acétals, par exemple l'alcool polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, le stéarate de polyvinyle, le benzoate de polyvinyle, le maléate de polyvinyle, le polyvinylbutyral, le phtalate de polyallyle ou la polyallylmélamine ; ainsi que leurs copolymères formés avec les oléfines mentionnées en 1) ci-dessus.

12. Homopolymères et copolymères d'éthers cycliques, tels que les polyalkylène-glycols, le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène) ou leurs copolymères formés avec des éthers bisglycidyliques.

13. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène et les polyoxyméthylènes qui contiennent de l'oxyde d'éthylène comme comonomère ; polyacétals modifiés par des polyuréthannes thermoplastiques, des acrylates ou MBS.

14. Polyoxydes et polysulfures de phénylène et mélanges de polyoxydes de phénylène avec des polymères styréniques ou des polyamides.

15. Polyuréthannes qui sont dérivés, d'une part, de polyéthers, polyesters ou polybutadiènes ayant des groupes hydroxyle terminaux, et, d'autre part, de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques, ainsi que leurs précurseurs.

16. Polyamides et copolyamides qui sont dérivés de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'amino-acides carboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple

le polyamide 4, le polyamide 6, les polyamides 6-6, 6-10, 6-9, 6-12, 4-6, 12-12, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides aromatiques préparés à partir de *m*-xylénediamine et d'acide adipique ; les polyamides préparés à partir 5 d'hexaméthylénediamine et d'acide isophthalique et/ou téraphthalique et avec ou sans un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-2,4,4-triméthylhexaméthylène-téréphthalamide ou le poly-*m*-phénylène-isophthalamide ; et également les copolymères séquencés des polyamides susmentionnés avec 10 des polyoléfines, des copolymères oléfiniques, des ionomères ou des élastomères chimiquement liés ou greffés, ou avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylène-glycol, le polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol ; ainsi que les polyamides ou copolyamides modifiés par EPDM 15 ou ABS ; et les polyamides condensés pendant la transformation (systèmes R.I.M. pour polyamides).

17. Polyurées, polyimides, polyamide-imides, polyétherimides, polyesterimides, polyhydantoïnes et polybenzimidazoles.

18. Polyesters qui sont dérivés d'acides dicarboxyliques et de diols et/ou d'hydroxy-acides carboxyliques ou des lactones correspondantes, par exemple le polytéraphthalate d'éthylène, le polytéraphthalate de butylène, le polytéraphthalate de 1,4-diméthylolcyclohexane et les 25 polyhydroxybenzoates, ainsi que les copolyétheresters séquencés dérivés de polyéthers ayant des groupes hydroxyle terminaux ; et également les polyesters modifiés par des polycarbonates ou MBS.

19. Polycarbonates et polyestercarbonates.

20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéthercétones.

21. Polymères réticulés qui sont dérivés d'aldéhydes, d'une part, et des phénols, urées et mélamines, d'autre part, tels que les résines phénol/formaldéhyde, les résines 35 urée/formaldéhyde et les résines mélamine/ formaldéhyde.

22. Résines alkydes siccatives et non siccatives.

23. Résines polyesters insaturées qui sont dérivées de copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des polyalcools et des composés vinyliques comme agents de réticulation, et également leurs produits de modification halogénés à faible inflammabilité.

24. Résines acryliques réticulables dérivées d'acrylates substitués, par exemple les époxy-acrylates, les uréthane-acrylates ou les polyester-acrylates.

25. Résines alkydes, résines polyesters et résines acryliques réticulées avec des résines de mélamine, des résines d'urée, des isocyanates, des isocyanurates, des polyisocyanates ou des résines époxy.

26. Résines époxy réticulées qui sont dérivées de composés glycidylés aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques, par exemple les produits d'éthers diglycidyliques de bisphénol A et de bisphénol F, qui sont réticulés par des durcisseurs usuels tels que des anhydrides ou des amines, avec ou sans accélérateurs.

27. Polymères naturels tels que la cellulose, le caoutchouc, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, par exemple les acétates de cellulose, propionates de cellulose et butyrates de cellulose, ou les éthers de cellulose tels que la méthylcellulose ; ainsi que les colophanes et leurs dérivés.

28. Mélanges des polymères susmentionnés, par exemple PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermoplastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6-6 et copolymères, PA/PEHD, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ou PBT/PET/PC.

29. Matières organiques naturelles et synthétiques qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de tels composés, par exemple des huiles minérales, des graisses, huiles et cires animales et végétales, ou des huiles, graisses et cires à base d'esters synthétiques (par exemple phtalates, adipates, phosphates ou trimellates) et également les mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales

en tous rapports en poids, typiquement ceux utilisés comme compositions de filature, ainsi que les émulsions aqueuses de telles matières.

30. Émulsions aqueuses de caoutchouc naturel ou
5 synthétique, par exemple le latex naturel ou les latex de copolymères styrène/butadiène carboxylés.

31. Polysiloxanes tels que les polysiloxanes hydrophiles nous décrits, par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 4 259 467 ; et les polyorganosiloxanes
10 durs décrits, par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 4 355 147.

32. Polycétimines en association avec des résines polyacétylacétates acryliques insaturées ou avec des résines acryliques insaturées. Les résines acryliques insaturées
15 comprennent les uréthane-acrylates, les polyéther-acrylates, les copolymères vinyliques ou acryliques ayant des groupes insaturés latéraux et les mélamines acrylées. Les polycétimines sont préparées à partir de polyamines et de cétones en présence d'un catalyseur acide.

20 33. Compositions durcissables par irradiation contenant des monomères ou oligomères éthyléniquement insaturés et un oligomère aliphatique polyinsaturé.

34. Résines époxy-mélamine telles que les résines époxy stables à la lumière réticulées par une résine de
25 mélamine co-éthérifiée à fonctionnalité époxy à haute teneur en matière sèche telle que LSE-4103 (Monsanto).

En général, les composés de la présente invention sont utilisés à raison d'environ 0,01 à environ 5 % en poids de la composition stabilisée, bien que ce taux puisse varier
30 avec le substrat et l'usage particuliers. Un intervalle avantageux est d'environ 0,05 à environ 3 %, et notamment de 0,05 à environ 1 %.

Les stabilisants de la présente invention peuvent être facilement incorporés aux polymères organiques par
35 des techniques classiques, à tout stade commode précédent leur transformation en articles façonnés. Par exemple, le stabilisant peut être mélangé avec le polymère sous forme

2000/0146

38

de poudre sèche, ou bien une suspension ou émulsion du stabilisant peut être mélangée avec une solution, suspension ou émulsion du polymère. Les compositions stabilisées résultantes de l'invention peuvent facultativement contenir également environ 0,01 à environ 5 %, de préférence environ 0,025 à environ 2 % et notamment environ 0,1 à environ 1 % en poids de divers additifs classiques, tels que les substances énumérées ci-dessous, ou de mélanges d'entre eux.

1. Antioxydants

- 10 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-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol,
- 15 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'-méthyl-
- 20 heptadéc-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-didodécyl-
- 25 thiométhyl-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-octa-décyloxyphénol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-
- 30 *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 : α -tocophérol, β -tocophérol, γ -tocophérol, δ -tocophérol et leurs mélanges (Vitamine E).
- 35 1.5. Thioéthers de diphényle hydroxylés, par exemple : 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis-(4-octylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol),

4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis-(3,6-di-sec-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

- 1.6. Alkylidène-bisphénols, par exemple : 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-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-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-(α , α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-n-dodécylmercaptopbutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène, téréphthalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthylphényle], 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propane, 2,2-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-n-dodécylmercaptopbutane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

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

- 1.8. Malonates hydroxybenzylés, par exemple : 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de didodécylmercaptopoéthyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle].
- 1.9. Composés hydroxybenzylés aromatiques, par exemple : 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène, 1,4-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.
- 1.10. Composés triaziniques, par exemple : 2,4-bis(octylmercacho)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercacho-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercacho-4,6-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, 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, 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, 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 β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par

- exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'iso-octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonane-diol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol,
- 5 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.
- 10 1.14. Esters de l'acide β -(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthyl-phényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'iso-octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonane-diol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.
- 15 1.15. Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), 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.
- 20 1.16. Esters de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-phénylacétique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle),

le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospho-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 5 1.17. Amides de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl]propionyloxy)éthyl]oxamide (Naugard®XL-1 fourni par Uniroyal).

1.18. Acide ascorbique (vitamine C)

- 1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-p-phénylènediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine, N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-p-phénylènediamine, N,N'-bis(1-éthyl-3-méthylpentyl)-p-phénylènediamine, N,N'-bis(1-méthylheptyl)-p-phénylènediamine, N,N'-dicyclohexyl-p-phénylènediamine, N,N'-diphényl-p-phénylènediamine, N,N'-bis(2-naphtyl)-p-phénylènediamine, N-isopropyl-N'-phényle-p-phénylènediamine, N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényle-p-phénylènediamine, N-(1-méthylheptyl)-N'-phényle-p-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényle-p-phénylène-diamine, 4-(*p*-toluène-sulfamoyl)diphénylamine, N,N'-diméthyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine, diphénylamine, N-allyldiphénylamine, 4-isopropoxydiphénylamine, N-phényle-1-naphtylamine, N-(4-*tert*-octylphényl)-1-naphtylamine, N-phényle-2-naphtylamine, diphénylamine octylée telle que la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol, 4-butyrylaminophénol, 4-nanonoylaminophénol, 4-dodécanoyleaminophénol, 4-octadécanoyleaminophénol, bis(4-méthoxyphényl)amine, 2,6-di-*tert*-butyl-4-diméthylaminométhylphénol, 2,4'-diaminodiphénylméthane, 4,4'-diaminodiphénylméthane, N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 1,2-bis[(2-méthylphényl)amino]éthane, 1,2-bis(phénylamino)propane, (*o*-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-diméthylbutyl)phényl]amine, N-phényle-1-naphtylamine *tert*-octylée, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de

nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl isohexyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de tert-butyldiphénylamines mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-5,3-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-diaminobut-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yl)hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yle), 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.

2. Absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière

- 2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :
- 15 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole,
- 20 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxypheényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole,
- 25 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-[3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)phényl]benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-estérification

du 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le polyéthylène-glycol 300 ; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂ où R = 3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle ; 2-[2'-hydroxy-3'-(α,α -diméthylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl]benzotriazole, 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-5'-(α,α -diméthylbenzyl)phényl]benzotriazole.

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

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

2.4. Acrylates, par exemple : α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle, α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'isooctyle, α -carbaméthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-p-méthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-p-méthoxycinnamate de butyle, α -carbaméthoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle et N-(β -carbaméthoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que 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 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 le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands supplémentaires.

2.6. 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, produits de condensation linéaires ou cycliques 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 tétrakisis(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), produits de condensation linéaires ou cycliques 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-di(4-*n*-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, mélange de 4-hexadécyloxy- et 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridines, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine,

produit de condensation du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane et de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine ainsi que de la 4-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (N° d'enregistrement au CAS [136504-96-6]), N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-n-dodécylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-n-dodécylsuccinimide, 2-undécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane, produit réactionnel du 7,7,9,9-tétraméthyl-2-cycloundécyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane et de l'épichlorhydrine,

10 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyloxycarbonyl)-2-(4-méthoxyphényl)éthène, N,N'-bisformyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine, diester de l'acide 4-méthoxyméthylène-malonique avec la 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-hydroxypipéridine, poly[méthylpropyl-3-oxy-15 4-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)]siloxane, produit réactionnel d'un copolymère anhydride d'acide maléique/α-oléfine avec la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-aminopipéridine ou la 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-aminopipéridine.

2.7. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide,
 20 2,2'-diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-éthoxy-2'-éthyloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butoxanilide,
 25 mélanges d'*ortho*- et *para*-diméthoxy-oxanilides et mélanges de *o*- et *p*-diéthoxy-oxanilides.

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

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

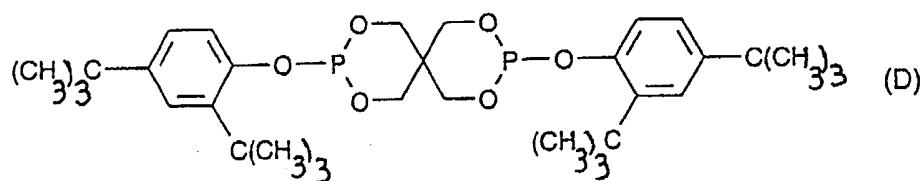
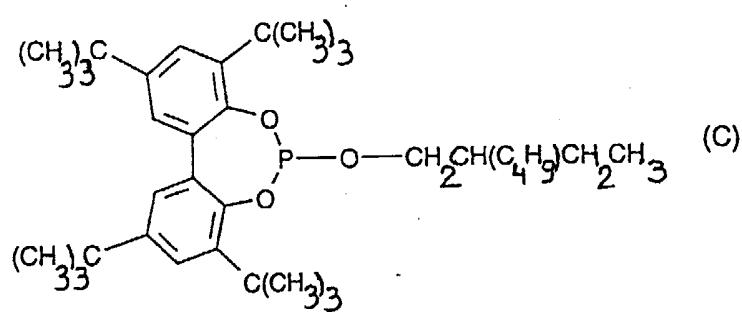
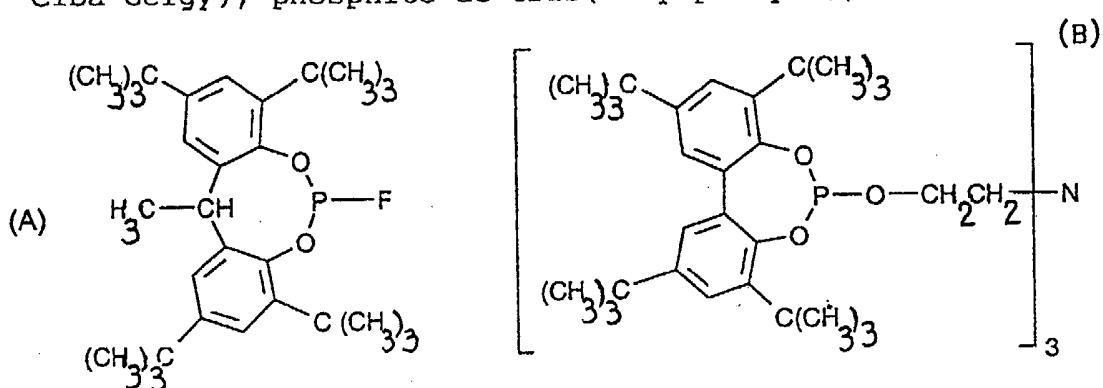
3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényl-oxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylepropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidène)dihydrazide oxalique, oxanilide, dihydrazide isophthalique, bisphénylhydrazide sébacique, N,N'-diacétyl-adipoyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionyldihydrazide.

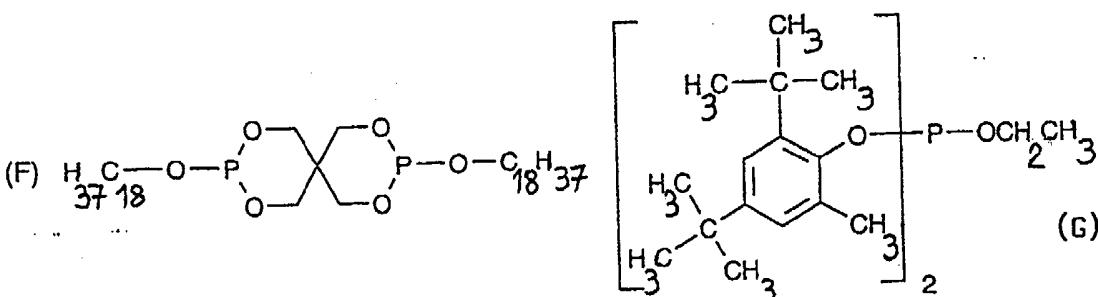
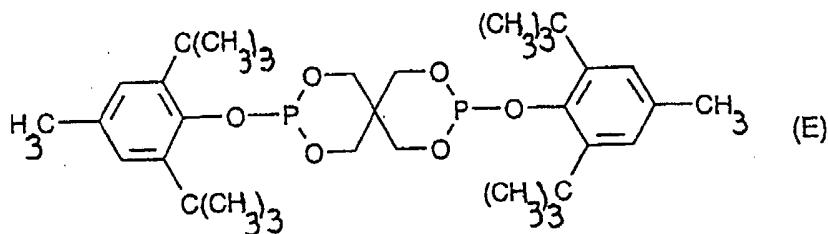
4. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyle, phosphites de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle), 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 tristéaryl-sorbitol, 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-tert-butylphényle), 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 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, 6-fluoro-2,4,8,10-
tétra-tert-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxa-
phosphocine, 2,2',2"-nitrilo[tris(phosphite de 3,3',5,5'-
5 tétra-tert-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et d'éthyle)],
phosphite de 3,3',5,5'-tétra-tert-butyl-1,1'-biphényle-
2,2'-diyle et de 2-éthylhexyle, 5-butyl-5-éthyl-2-(2,4,6-
tri-tert-butylphénoxy)-1,3,2-dioxaphosphirane.

Les phosphites suivants sont particulièrement
10 préférés :

phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle) (Irgafos®168,
Ciba-Geigy), phosphite de tris(nonylphényle),



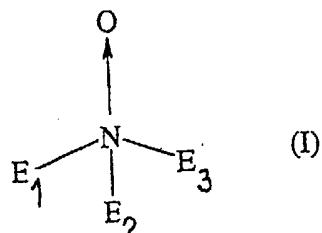


5. Hydroxylamines, par exemple : N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditétradécylhydroxylamine, N,N-dihexadécylhydroxylamine, N,N-dioctadécylhydroxylamine, N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.
6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitrone, N-éthyl-alpha-méthylnitrone, N-octyl-alpha-heptylnitrone, N-lauryl-alpha-undécylnitrone, N-tétradécyl-alpha-tridécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-pentadécylnitrone, N-octadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-pentadécylnitrone, N-heptadécyl-alpha-heptadécylnitrone, N-octadécyl-alpha-hexadécylnitrone, 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 β -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-(β -dodécylmercapto)propionate de pentaérythritol.

9. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.
10. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine, 5 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 bénenate 10 de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatecholate d'antimoine ou pyrocatecholate de zinc.
11. Agents de nucléation, par exemple : substances minérales telles que le talc, des oxydes métalliques tels que 15 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 diphenylacétique, 20 le succinate de sodium ou le benzoate de sodium ; composés polymères tels que des copolymères ioniques (ionomères). Des composés particulièrement préférés sont le 1,3:2,4-bis-(3',4'-diméthylbenzylidène)sorbitol, le 1,3:2,4-di(para-méthyldibenzylidène)sorbitol et le 1,3:2,4-di(benzylidène)- 25 sorbitol.
12. 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, 30 graphite, farine de bois et farines ou fibres d'autres produits naturels, fibres synthétiques.
13. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnants, pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, agents de réglage d'écoulement, agents d'avivage optique, ignifugeants, agents antistatiques et agents 35 gonflants.

14. Benzofurannones et indolinones, par exemple : celles proposées dans les documents US-4 325 863, US-4 338 244, US-5 175 312, US-5 216 052, US-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-0 591 102,
- 5 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, 3-(4-acétoxy-
- 10 3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,4-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(2,3-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one.
- 15 15. Oxydes d'amines, par exemple les dérivés d'oxydes d'amines proposés dans les brevets des E.U.A. N° 5 844 029 et 5 880 191, l'oxyde de didécylméthylamine, l'oxyde de tridécylamine, l'oxyde de tridodécylamine et l'oxyde de trihexadécylamine. Les brevets des E.U.A. N° 5 844 029 et 5 880 191 proposent l'utilisation d'oxydes d'amines hydrocarbonés saturés pour la stabilisation de résines thermoplastiques. Il est enseigné que les compositions thermoplastiques peuvent en outre contenir un stabilisant ou un mélange de stabilisants choisi parmi les antioxydants phénoliques, les stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique, les absorbeurs de lumière ultraviolette, les composés organophosphorés, les sels de métaux alcalins d'acides gras et les agents de synergie sulfurés. Il n'est pas donné d'exemples de l'utilisation conjointe d'oxydes d'amines avec d'autres stabilisants pour la stabilisation de polyoléfines.
- 20 25 30

Les co-stabilisants du type oxyde d'amine sont représentés par la Formule (I)



2000/0146

dans laquelle

E₁ et E₂ sont chacun indépendamment un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 6 à 36 atomes de carbone, aryle de 6 à 12 atomes de carbone, aralkyle de 7 à 36 atomes de carbone, alkaryle de 7 à 36 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 36 atomes de carbone, alkylcycloalkyle de 6 à 36 atomes de carbone ou cycloalkylalkyle de 6 à 36 atomes de carbone ;

E₃ est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 36 atomes de carbone, aryle de 6 à 12 atomes de carbone, aralkyle de 7 à 36 atomes de carbone, alkaryle de 7 à 36 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 36 atomes de carbone, alkylcycloalkyle de 6 à 36 atomes de carbone ou cycloalkylalkyle de 6 à 36 atomes de carbone ; à condition qu'au moins l'un de E₁, E₂ et E₃ contienne une liaison carbone-hydrogène ; et

lesdits groupes alkyle, aralkyle, alkaryle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle et cycloalkylalkyle pouvant être interrompus par un à seize -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, -CO-, -NE₄-, -CONE₄- et -NE₄CO-, ou lesdits groupes alkyle, aralkyle, alkaryle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle et cycloalkylalkyle pouvant être substitués par un à seize groupes choisis parmi -OE₄, -SE₄, -COOE₄, -OCOE₄, -COE₄, -N(E₄)₂, -CON(E₄)₂, -NG₄COE₄ et des cycles penta- et hexagonaux contenant le groupe -C(CH₃)(CH₂R_x)NL₁(CH₂R_x)(CH₃)C-, ou lesdits groupes alkyle, aralkyle, alkaryle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle et cycloalkylalkyle pouvant être à la fois interrompus et substitués par les groupes mentionnés ci-dessus, dans lesquels

E₄ est indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 8 atomes de carbone ;

R_x est l'hydrogène ou un groupe méthyle, de préférence l'hydrogène ;

L₁ est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₃₀, un groupe -C(O)R₃₀ où R₃₀ est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₃₀, ou un groupe -OR₃₀ où R₃₀ est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C₁-C₃₀ ; et

lesdits groupes aryle pouvant être substitués par un à trois atomes d'halogènes, groupes alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, alcoxy de 1 à 8 atomes de carbone, ou associations d'entre eux.

5 Une structure préférée de formule (I) est celle où E₁ et E₂ sont chacun indépendamment un groupe benzyle ou benzyle substitué. Il est également possible que chacun de E₁, E₂ et E₃ représente le même résidu. E₁ et E₂ sont également de préférence des groupes alkyle de 8 à 26 atomes de carbone et très préféablement des groupes alkyle de 10 à 26 atomes de carbone, et E₃ est de préférence un groupe alkyle de 1 à 22 atomes de carbone et très préféablement un groupe méthyle ou méthyle substitué. En outre, des oxydes d'amines préférés comprennent ceux dans lesquels E₁, E₂ et E₃ sont des groupes alkyle identiques de 6 à 36 atomes de carbone. De préférence, tous les résidus susmentionnés pour E₁, E₂ et E₃ sont des résidus hydrocarbonés saturés ou des résidus hydrocarbonés saturés contenant au moins l'un des motifs -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO- ou -CON- susmentionnés.
10 20 L'homme pourra envisager d'autres résidus utiles pour chacun de E₁, E₂ et E₃, sans s'écartier de la présente invention.

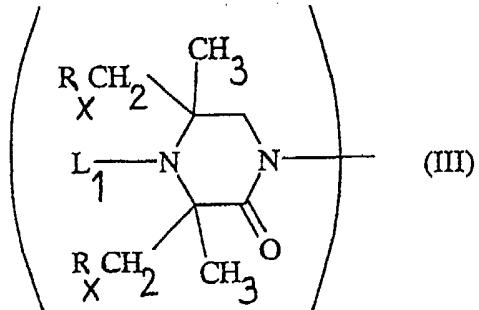
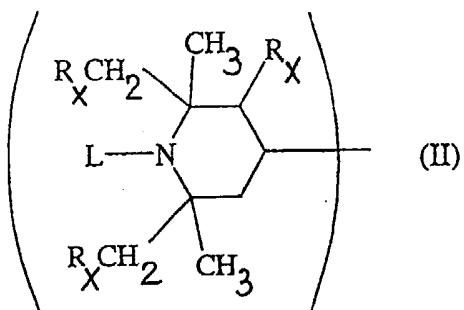
Les oxydes d'amines saturés peuvent également inclure des poly(oxydes d'amines). Par les poly(oxydes d'amines), on entend les oxydes d'amines tertiaires contenant au moins deux oxydes d'amines tertiaires par molécule. Des exemples de poly(oxydes d'amines), également appelés "poly(oxydes d'amines tertiaires)", comprennent les oxydes d'amines tertiaires correspondant à des diamines aliphatisques et alicycliques telles que, par exemple, le 1,4-diaminobutane, le 1,6-diaminohexane, le 1,10-diaminodécane et le 1,4-diaminocyclohexane, et des diamines à base aromatique telles que, par exemple, les diamino-anthraquinones et les diamino-anisoles.

Il y est également inclus les oxydes d'amines tertiaires dérivés d'oligomères et de polymères des diamines susmentionnées. Les oxydes d'amines utiles comprennent également des oxydes d'amines attachés à des polymères,

par exemple à des polyoléfines, polyacrylates, polyesters, polyamides, polystyrènes, etc. Lorsque l'oxyde d'amine est attaché à un polymère, le nombre moyen d'oxydes d'amines par molécule de polymère peut varier largement du fait qu'il n'est pas nécessaire que toutes les chaînes polymères contiennent un oxyde d'amine. Tous les oxydes d'amines susmentionnés peuvent facultativement contenir au moins un motif -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO- ou -CONE₄-.

Dans une forme de réalisation préférée, chaque oxyde d'amine 10 tertiaire de l'oxyde d'amine tertiaire polymère contient un résidu en C₁.

Les groupes E₁, E₂ et E₃ de la formule (I) peuvent être attachés à une molécule contenant une amine à empêchement stérique. Les amines à empêchement stérique sont connues dans la technologie et l'oxyde d'amine de la présente invention peut être attaché à l'amine à empêchement stérique de n'importe quelle manière et en toute position structurale de l'amine à empêchement stérique. Les amines à empêchement stérique utiles, lorsqu'elles font partie d'un oxyde d'amine 15 utilisé comme co-additif, comprennent celles des formules générales (II) et (III) :



dans lesquelles L_1 et R_x sont tels que définis ci-dessus. Il y est également inclus les oxydes d'amines contenant plus d'une amine à empêchement stérique et plus d'un oxyde d'amine saturé par molécule. L'amine à empêchement stérique 5 peut être attachée à un poly(oxyde d'amine tertiaire) ou attachée à un substrat polymère, comme expliqué ci-dessus.

Les co-stabilisants, à l'exception des benzofuranones citées en 14 dans la liste, sont ajoutés par exemple à des concentrations de 0,01 à 10 % par rapport au poids 10 total de la matière à stabiliser.

D'autres compositions préférées comprennent, en plus des composants (a) et (b), d'autres additifs, en particulier des antioxydants phénoliques, des stabilisants à la lumière ou des stabilisants de transformation.

15 Des additifs particulièrement préférés sont les antioxydants phénoliques (section 1 de la liste), les amines à empêchement stérique (section 2.6 de la liste), les phosphites et phosphonites (section 4 de la liste) et les composés détruisant les peroxydes (section 8 de la liste).

20 D'autres additifs (stabilisants) qui sont également particulièrement préférés sont les benzofurane-2-ones telles que décrites, par exemple, dans les documents US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 et US-A-5 175 312.

Un antioxydant phénolique particulièrement intéress-
25 sant est choisi parmi le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydro-
cinnamate de *n*-octadécyle, le tétrakis(3,5-di-tert-butyl-
4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle, le 3,5-di-
tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de di-*n*-octadécyle,
30 l'isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-
benzyle), le bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)
de thiodiéthylène, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-
tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le bis(3-méthyl-5-tert-
butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de 3,6-dioxaoctaméthylène,
35 le 2,6-di-tert-butyl-*p*-crésol, le 2,2'-éthylidène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol), l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(2,6-diméthyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyle), le 1,1,3-tris-(2-méthyl-4-hydroxy-5-tert-butylphényl)butane, l'isocyanurate

de 1,3,5-tris[2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)éthyle], le 3,5-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-mésitol, le bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) d'hexaméthylène, la 1-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-

5 3,5-di(octylthio)-*s*-triazine, le N,N'-hexaméthylène-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide), le sel de calcium de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate d'éthyle), le bis[3,3-di(3-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle)-butyrate] d'éthylène, le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl-

10 thioglycolate d'octyle, le bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide et le N,N'-bis[2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)éthyl]oxamide.

Un antioxydant phénolique très apprécié est 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), le 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol ou le 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol).

Une amine à empêchement stérique particulièrement intéressante est choisie parmi le sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le (3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonate de di(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 3-*n*-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-décané-2,4-dione, le nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le 1,2-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3-oxopipérazine-4-yl)éthane, le 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]henéicosane, le produit de polycondensation de la 2,4-dichloro-6-*tert*-octylamino-*s*-triazine et de la 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine), le produit de polycondensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, le produit de polycondensation

de la 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine) et du 1,2-dibromoéthane, le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis-5 (1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le produit de polycondensation de la 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine et de la 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine), le N,N',N",N'''-tétrakis[4,6-bis(butyl-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)amino)-s-triazine-10 2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadécane, le produit de condensation de 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine et de 4,4'-hexaméthylènebis(amino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine), le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate mixte de [2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle/β,β,β',β'-tétraméthyl-3,9-(2,4,8,10-15 téraoxaspiro[5.5]undécane)diéthyle], le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate mixte de [1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle/β,β,β',β'-téraméthyl-3,9-(2,4,8,10-téraoxaspiro-[5.5]undécane)diéthyle], le bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-carboxylate) d'octaméthylène, la 4,4'-éthylène-20 bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one), le N-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl-n-dodécylsuccinimide, le N-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl-n-dodécylsuccinimide, le N-1-acétyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl-n-dodécylsuccinimide, la 1-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-25 1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, le sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le succinate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), la 1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine, le poly{[6-tert-octylamino-s-triazine-30 2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)imino]-hexaméthylène-[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)imino]}, la 2,4,6-tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-n-butylamino]-s-triazine, la 2-(2-hydroxyéthylamino)-4,6-bis(N-[1-(cyclo-35 hexyloxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino)-s-triazine, un oligomère de N-{[2-(N-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine

terminé par un groupe 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yle, la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine et la N,N',N",N""-tétrakis{2,4-bis[N-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine ; la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, la N,N',N",N""-tétrakis{2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, un oligomère de N-{2-[(1-propoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis(1-propoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine terminé par un groupe 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yle, ou le produit de condensation de 2-morpholino-4,6-dichloro-s-triazine avec la N,N'-bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine.

Une amine à empêchement stérique très appréciée est le sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le produit de polycondensation de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et d'acide succinique, le produit de polycondensation de 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine et de 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine), le N,N',N",N""-tétrakis[4,6-bis(butyl-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)amino)-s-triazine-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadécane, le sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le succinate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle),

la 1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine, le poly{[6-*tert*-octylamino-*s*-triazine-2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)imino-hexaméthylène-[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)imino]} ou la 2,4,6-tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-*n*-butylamino]-*s*-triazine.

La présente composition peut contenir, de plus, un autre absorbeur d'UV choisi parmi les *s*-triazines, les oxanilides, les hydroxybenzophénones, les benzoates et les 10 α -cyanoacrylates.

En particulier, la présente composition peut contenir, de plus, une quantité à effet stabilisant d'au moins un autre 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazole, une autre tris-aryl-*s*-triazine ou une amine à empêchement stérique, 15 ou d'un mélange d'entre eux.

De préférence, le 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazole est choisi parmi ceux qui suivent :

2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-2H-benzotriazole,
2-[2-hydroxy-3,5-di(α,α -diméthylbenzyl)phényl]-

20 2H-benzotriazole,

2-[2-hydroxy-3-(α,α -diméthylbenzyl)-5-octylphényl]-
2H-benzotriazole,

2-(2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-[2-(ω -hydroxy-octa(éthylèneoxy)-carbonyl)éthyl]phényl)-2H-benzotriazole, et

25 2-(2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-[2-(octyloxy)carbonyl]éthyl)-phényl)-2H-benzotriazole.

De préférence, le 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazole peut également être choisi parmi ceux qui suivent :

- (a) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octyl-phényl)-2H-benzotriazole ;
- 30 (b) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole ;
- (c) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-octyl-phényl)-2H-benzotriazole ;
- 35 (d) 2,2'-méthylène-bis[6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-4-*tert*-octylphénol] ;

- (e) méthylène-2-[4-*tert*-octyl-6-(2H-benzotriazole-2-yl)-phénol]-2'-[4-*tert*-octyl-6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)phénol] ;
- (f) acide 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamique ;
- 5 (g) 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle ;
- (h) 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'isooctyle ;
- 10 (i) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- (j) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acroyloxypropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- (k) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacroyloxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 15 (l) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acrylaminopropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- (m) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacrylamino-propyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 20 (n) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole ;
- (o) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-nonyl-phényl)-2H-benzotriazole ;
- (p) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- α -cumyl-5-(2-hydroxy-éthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 25 (q) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- α -cumyl-5-(3-hydroxy-propyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (r) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-2H-benzotriazole ;
- 30 (s) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butyl-phényl)-2H-benzotriazole ;
- (t) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3-dodécyl-5-méthyl-phényl)-2H-benzotriazole ;
- (u) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 35 (v) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;

- (w) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(2-hydroxyéthyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
(x) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole ;
5 (y) 5-fluoro-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole ;
(z) 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole ;
10 (aa) 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphényl)-2H-benzotriazole ;
(bb) 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-octylphényl)-2H-benzotriazole ; et
(cc) 5-phénylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphényl)-2H-benzotriazole.

15 De préférence, l'autre tris-aryl-s-triazine est choisie parmi les composés suivants :

2,4-bis(2,4-diméthylphényl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-s-triazine ;
2,4-diphényl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyphényl)-s-triazine ;
20 2,4-bis(2,4-diméthylphényl)-6-[2-hydroxy-4-(3-dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-s-triazine ; et
2-(2-hydroxyéthylamino)-4,6-bis[N-butyl-N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)amino]-s-triazine.

D'autres matières à stabiliser selon l'invention sont les matériaux d'enregistrement. Par ces matériaux, on entend, par exemple, ceux décrits dans *Research Disclosure* 1990, 31429 (pages 474-480) pour la reproduction photographique et d'autres techniques reprographiques.

Les nouveaux matériaux d'enregistrement comprennent, par exemple, ceux convenant à des systèmes de duplication sensibles à la pression, des systèmes de photocopie utilisant des microcapsules, des systèmes de duplication thermosensibles, du matériel photographique et l'impression à jet d'encre.

35 Le nouveau matériau photographique peut être un matériau photographique en noir et blanc ou en couleurs ; on préfère un matériau photographique en couleurs. D'autres

détails concernant la structure du matériau photographique en couleurs et des composants qui peuvent être utilisés dans le nouveau matériau peuvent se trouver, entre autres, dans le document US-A-5 538 840, colonne 27, ligne 25, à colonne 5 106, ligne 16, et dans les publications qui y sont citées ; ces passages du document US-A-5 538 840 sont inclus ici par référence. L'application des nouveaux composés est essentiellement telle que décrite dans cette référence pour les absorbeurs d'UV ou les stabilisants du type amine à 10 empêchement stérique. D'autres composants plus importants, notamment des coupleurs, sont décrits dans le document US-5 578 437.

Les vernis à base de résine acrylique qui peuvent être stabilisés contre la lumière, l'humidité et l'oxygène 15 selon la présente invention sont les vernis au four classiques à base de résine acrylique ou les résines thermodurcissables comprenant des systèmes acrylique/mélamine qui sont décrits, par exemple, dans "Lehrbuch und Beschichtungen" de H. Kittel, Vol. 1, Partie 2, pages 735 et 742 (Berlin 20 1972), "Lackkunstharze" (1977) par H. Wagner et H.F. Sarx, aux pages 229-238, et dans "Surface Coatings : Science and Technology", de S. Paul (1985).

Les vernis polyesters qui peuvent être stabilisés contre l'action de la lumière et de l'humidité sont des 25 vernis au four classiques décrits, par exemple, par H. Wagner et H.F. Sarx, *op. cit.*, pages 86-99.

Les vernis à base de résine alkyde qui peuvent être stabilisés contre l'action de la lumière et de l'humidité selon la présente invention sont les vernis au four classiques qui sont utilisés, en particulier, dans les revêtements pour automobiles (vernis de finition d'automobiles), par exemple les vernis à base de résines alkyde/mélamine et de résines alkyde/acrylique/mélamine (voir : H. Wagner et H.F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), pages 99-123). 35 D'autres agents de réticulation comprennent des résines de glycolurile, des isocyanates bloqués ou des résines époxy. D'autres vernis qui peuvent être stabilisés comprennent ceux

ayant des fonctionnalités réticulables telles que carbamate et siloxane.

Les vernis stabilisés selon l'invention sont utilisables aussi bien pour les revêtements de finition métallisés que pour les finitions à teinte unie, notamment dans le cas des retouches de finition, ainsi que pour diverses applications d'enduction de bandes en continu. Les vernis stabilisés selon l'invention sont de préférence appliqués de la manière classique par deux procédés, soit 10 le procédé à couche unique, soit le procédé à deux couches. Dans ce dernier procédé, la couche de base contenant le pigment est appliquée d'abord, puis une couche de vernis incolore de recouvrement est appliquée sur celle-ci.

Bien que dans cette demande, on s'intéresse principalement aux produits de finition cuits catalysés par un acide, il faut également remarquer que les composés de la présente invention sont utilisables dans des résines thermodurcissables non catalysées par un acide telles que les résines époxy, époxy-polyesters, vinyliques, alkydes, 20 acryliques et polyesters, facultativement modifiées par du silicium, des isocyanates ou des isocyanurates. Les résines époxy et époxy-polyesters sont réticulées par des agents de réticulation classiques tels que des acides, anhydrides d'acides, amines, etc.. De même, l'époxyde peut être utilisé 25 comme agent de réticulation pour divers systèmes de résines acryliques ou polyesters qui ont été modifiés par la présence de groupes réactifs sur la structure du squelette.

La quantité utilisée du présent stabilisant est de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids du liant sans solvant, de préférence 0,5 à 2 % en poids. Les liants peuvent être dissous ou dispersés dans des solvants organiques usuels ou dans l'eau ou peuvent être sans solvant.

Lorsqu'ils sont utilisés dans des finitions à deux couches, les composés de la présente invention peuvent être 30 incorporés à la couche incolore ou simultanément à la couche incolore et à la couche de base pigmentée.

Pour atteindre le maximum de stabilité à la lumière, il peut être avantageux d'utiliser conjointement d'autres stabilisants à la lumière classiques. Des exemples sont les absorbeurs d'UV des types benzophénone, benzotriazole, 5 dérivé d'acide acrylique, oxanilide, ou aryl-s-triazine ou métalliques (par exemple des composés organiques du nickel). Dans les systèmes à deux couches, ces stabilisants à la lumière supplémentaires peuvent être ajoutés à la couche incolore et/ou à la couche de base pigmentée.

10 Si l'on utilise de telles associations de stabilisants, la somme de tous les stabilisants à la lumière est de 0,2 à 20 % en poids, de préférence 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids de la résine filmogène.

15 Lorsqu'on souhaite obtenir un produit de revêtement soluble dans l'eau, miscible à l'eau ou dispersable dans l'eau, on forme des sels d'ammonium des groupes acides présents dans la résine. Une composition de revêtement en poudre peut être préparée en faisant réagir le méthacrylate de glycidyle avec des alcools choisis.

20 Il est également envisagé que les présents composés trouvent une intérêt particulier lorsqu'ils sont utilisés avec des encres hydrosolubles et des produits polaires orientés du même genre où la présence du groupe OH assure une meilleure compatibilité et de meilleures propriétés vis-à-vis 25 de tels environnement aqueux.

Les présents composés sont également utiles pour stabiliser les résines thermodurcissables à catalyse acide qui sont proposées dans le brevet des E.U.A. N° 5 112 890, dont les passages appropriés sont incluses ici par référence.

30 Ces résines sont utilisées dans des peintures-émaux cuites ou des vernis au four. Il est bien connu que les stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique sont efficaces pour stabiliser une multitude de substrats organiques comprenant des polymères contre les 35 effets nuisibles de l'oxygène et de la lumière. Ces stabilisants à la lumière du type à empêchement stérique ont été utilisés dans la stabilisation de vernis au four métallisés

à base de résine alkyde ou acrylique réticulable à chaud (voir le brevet des E.U.A. N° 4 426 472) et pour stabiliser des vernis au four à catalyse acide à base de résines alkydes ou polyesters acryliques réticulables à chaud (voir les 5 brevets des E.U.A. N° 4 344 876 et 4 426 471). Aucun des stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique de ces brevets ne possède de structures ayant un groupe hydroxyle O-substitué fixé directement à l'atome d'azote de l'amine à empêchement stérique. Les présents 10 composés ont une telle substitution et, de plus, ils sont encore moins basiques que les composés NOR décrits dans le brevet des E.U.A. N° 5 112 890, comme on le voit dans le présent Exemple de travail 114.

Dans leurs applications industrielles, les peintures- 15 émauxs à haut extrait sec à base de résines acryliques, polyesters, uréthannes ou alkydes sont durcies avec un catalyseur acide supplémentaire. Les stabilisants à la lumière contenant un groupe azoté basique sont généralement moins que satisfaisants dans cette application. La formation 20 d'un sel entre le catalyseur acide et le stabilisant à la lumière entraîne une incompatibilité ou insolubilité et une précipitation du sel, ainsi qu'un degré réduit de durcissement et une plus faible action de protection contre la lumière et une mauvaise résistance à l'humidité.

25 Les peintures-émauxs thermodurcissables à catalyse acide doivent être stabilisées afin de se comporter d'une manière satisfaisante dans les applications finales. Les stabilisants utilisés sont des amines à empêchement stérique, de préférence celles qui sont substituées sur l'atome d'azote 30 par un groupe bloquant inerte afin d'empêcher une précipitation de l'amine basique avec le catalyseur acide accompagnée d'un ralentissement du durcissement, éventuellement en association avec des absorbeurs d'UV tels que décrits ci-dessus.

35 Les stabilisants doivent conférer une plus grande rétention de durabilité aux peintures-émauxs durcies (comme mesurée par le brillant à 20°, la netteté d'image,

le fendillement ou le farinage) ; les stabilisants ne doivent pas freiner le durcissement (cuisson normale pour finitions automobiles à 121°C, et réparation par cuisson à basse température à 82°C) comme mesuré par la dureté, l'adhérence, 5 la résistance aux solvants et la résistance à l'humidité ; la peinture-émail ne doit pas jaunir au durcissement et il faut en outre minimiser une altération de teinte par exposition à la lumière ; les stabilisants doivent être solubles dans les solvants organiques normalement utilisés dans les 10 applications de revêtement, tels que la méthylamylcétone, le xylène, l'acétate de *n*-hexyle, un alcool, etc.

Les présents stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique substituée sur l'atome N par un groupement O-substitué contenant un groupe hydroxyle 15 libre répondent à chacune de ces exigences et apportent, seuls ou en association avec un absorbeur d'UV, une remarquable protection par stabilisation à la lumière aux peintures-émaux thermodurcissables à catalyse acide après leur durcissement.

20 La présente invention concerne également des systèmes résineux capables d'être complètement durcis dans les conditions ambiantes. Par exemple, des résines utilisables comprennent les résines alkydes, acryliques, polyesters et époxydes telles que décrites par S. Paul dans "Surface 25 Coatings : Science and Technology" (1985), pages 70-310. Diverses résines acryliques et acryliques modifiées sont décrites par H. Kittel dans "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol. 1, Partie 2, pages 735 et 742 (Berlin 1972) et par H. Wagner et H.F. Sarx dans "Lackkunstharze" 30 (1977), *op. cit.*, pages 229-238. Des résines polyesters réticulables représentatives, qui peuvent être stabilisées contre l'action de la lumière et de l'humidité, sont décrites, par exemple, par H. Wagner et H.F. Sarx, *op. cit.*, pages 86-99. Les résines alkydes non modifiées et modifiées 35 qui peuvent être stabilisées sont les résines classiques qui sont utilisées dans les produits vendus dans le commerce, les produits de revêtement d'entretien et de réparation pour

automobiles. Par exemple, ces revêtements sont à base de résines alkydes, de résines alkydes/acryliques et de résines alkydes/siliciées (voir : H. Wagner et H.F.Sarx, *op. cit.*, pages 99-123) facultativement réticulées par des isocyanates 5 ou des résines époxy.

De plus, diverses compositions de revêtement du type vernis acrylique sont décrites dans le brevet des E.U.A. N° 4 162 249. D'autres résines alkydes/acryliques contenant des polyisocyanates comme additifs sont décrites 10 dans le brevet des E.U.A. N° 4 471 083 ; et des résines acryliques contenant des groupes ester d'amine latéraux ou des groupes glycidyle sont décrites dans le brevet des E.U.A. N° 4 525 521.

Les revêtements durcis en conditions ambiantes stabilisés par les présents composés sont utilisables aussi bien pour les revêtements de finition métallisés que pour les finitions à teinte unie, notamment dans le cas des retouches de finition. Les vernis stabilisés selon l'invention sont de préférence appliqués d'une manière classique par deux 20 procédés, soit le procédé à couche unique, soit le procédé à deux couches. Dans ce dernier procédé, la couche de base contenant le pigment est appliquée d'abord, puis une couche de vernis incolore de recouvrement est appliquée sur celle-ci. Lorsqu'il est utilisé dans des finitions à deux couches, 25 le présent composé du type amine à empêchement stérique peut être incorporé dans la couche incolore ou à la fois dans la couche incolore et la couche de base pigmentée.

La présente invention concerne également des compositions de revêtement résistant à l'abrasion, utilisables pour l'application sur les polycarbonates. Ces revêtements, tels que décrits dans le brevet des E.U.A. N° 5 214 085, comprennent un acrylate de silyle, de la silice colloïdale aqueuse, un photo-initiateur et facultativement un acrylate polyfonctionnel, ainsi que des absorbeurs 30 d'UV. Ces revêtements offrent de la résistance après une exposition prolongée en conditions extérieures à la lumière solaire, à l'humidité, aux cycles thermiques provoquant 35

un jaunissement, à la déstratification, à la formation de microfissures et à la réduction de transparence.

Des stabilisants apparentés du type amine à empêchement stérique ont été utilisés individuellement et en association avec des absorbeurs d'UV pour améliorer les caractéristiques fonctionnelles de systèmes de revêtement durcissables en conditions ambiantes. Malgré ces améliorations, il existe encore un besoin de freiner encore la photo-oxydation et la photodégradation de ces systèmes durcissables en conditions ambiantes et d'assurer ainsi une meilleure efficacité en maintenant l'intégrité physique des revêtements. Cette efficacité peut se manifester par le fait d'empêcher la fragilisation, le fendillement, la corrosion, l'érosion, la perte de brillant, le farinage et le jaunissement du revêtement.

On a maintenant déterminé que les améliorations susmentionnées peuvent être obtenues par substitution de l'atome d'azote des amines à empêchement stérique par un groupement -OR et par l'utilisation de ces dérivés dans des systèmes de revêtement durcissables en conditions ambiantes de la manière enseignée dans le brevet des E.U.A. N° 5 124 378, dont les passages appropriés sont inclus ici par référence. Les présents composés sont encore moins basiques que les composés du brevet N° 5 124 378 et ils sont particulièrement bien adaptés à cette tâche. En particulier, l'intégrité physique des revêtements est maintenue à un plus haut degré avec une important réduction de la perte de brillant et du jaunissement. En conséquence, la présente invention concerne l'utilisation des présents composés NOR, où le fragment R est encore substitué par un groupe hydroxyle, facultativement avec d'autres stabilisants, pour stabiliser des revêtements durcissables en conditions ambiantes à base de résines alkydes ; résines acryliques thermodurcissables ; alkydes acryliques ; résines polyesters ou alkydes acryliques facultativement modifiées par du silicium, des isocyanates, des isocyanurates, des cétimines ou des oxazolidines ; et résines époxy réticulées avec des

acides carboxyliques, des anhydrides, des polyamines ou des mercaptans ; et systèmes de résines polyesters et acryliques modifiées par des groupes réactifs dans leur squelette et réticulées par des époxydes, contre les effets de dégradation exercés par la lumière, l'humidité et l'oxygène.

La présente invention concerne également des revêtements d'électrodéposition appliqués à des substrats métalliques, sur lesquels peuvent être appliquées diverses couches finales. L'inclusion des présents composés dans le revêtement d'électrodéposition apporte à celui-ci de la résistance à la déstratification. Les principales résines contenues dans ces revêtements d'électrodéposition sont des résines acryliques ou époxy. Ces revêtements d'électrodéposition sont décrits dans la demande de brevet européen N° 0 576 943 A1.

La présente invention concerne également des systèmes de revêtement durcissables par irradiation UV qui utilisent des résines acryliques insaturées, des polyuréthane-acrylates, des époxy-acrylates, des polyester-acrylates, des résines de styrène/polyester insaturé et des acrylates de silyle.

Revêtements en Poudre

La présente invention concerne également des formulations de revêtement en poudre qui doivent avoir de la résistance à la photodégradation. Les systèmes résineux qui sont applicables comprennent des hybrides acryliques ou acryliques à fonctionnalité méthacrylate ou acrylate de glycidal, réticulés avec des diacides ou des anhydrides ; des résines acryliques ou polyesters à fonctionnalité acide ou anhydride réticulées par l'isocyanurate de triglycidyle ; des résines acryliques ou polyesters à fonctionnalité hydroxyle réticulées par des isocyanates. Le revêtement stabilisé peut être une simple couche appliquée au substrat, ou peut être une couche incolore appliquée sur une couche de base à l'eau ou au solvant.

Le revêtement stabilisé peut également contenir un absorbeur d'UV, consistant en l'un des composés mentionnés ci-dessus.

Systèmes Durcissables par Irradiation

La présente invention concerne également des systèmes de revêtement durcissables par irradiation. Ces systèmes se composent de :

- 5 a. Composés polymérisables éthyléniquement insaturés
- b. Au moins un photo-initiateur
- c. Un ou plusieurs des présents composés stabilisants.

La composition de revêtement peut également comprendre un stabilisant absorbeur d'UV représenté par 10 l'une des classes mentionnées.

Le revêtement peut également comprendre des pigments ou autres colorants destinés à conférer de l'opacité ou des propriétés esthétiques.

Les composés polymérisables éthyléniquement insaturés peuvent contenir une ou plusieurs doubles liaisons oléfiniques. Il peut s'agir de composés de bas poids moléculaire (monomères) ou de haut poids moléculaire (oligomères).

Des exemples représentatifs de monomères contenant une double liaison sont les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, par exemple les acrylates de méthyle, éthyle, butyle, 2-éthylhexyle et 2-hydroxyéthyle, l'acrylate d'isobornyle et les méthacrylates de méthyle et d'éthyle. D'autres exemples de ces monomères sont l'acrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, les (méth)acrylamides N-substitués, des esters de vinyle tels que l'acétate de vinyle, des éthers de vinyle tels que l'éther d'isobutyle et de vinyle, le styrène, des alkylstyrènes, des halogéno-styrènes, la N-vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle et 30 le chlorure de vinylidène.

Des exemples de monomères contenant plus d'une double liaison sont le diacrylate d'éthylène-glycol, le diacrylate de propylène-glycol, le diacrylate de néopentyl-glycol, le diacrylate d'hexaméthylène-glycol, le diacrylate 35 de bisphénol A, le 4,4'-bis(2-acroyloxyéthoxy)diphényl-propane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate et le tétraacrylate de pentaérythritol, l'éther divinylique

de pentaérythritol, l'acrylate de vinyle, le divinylbenzène, le succinate de divinyle, le phtalate de diallyle, le phosphate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle ou l'isocyanurate de tris(2-acrolyléthyle). Des exemples de 5 composés polyinsaturés de haut poids moléculaire (oligomères) sont les résines époxy acrylées, les polyéthers acrylés, les polyuréthannes acrylés et les polyesters acrylés. D'autres exemples d'oligomères insaturés sont 10 les résines polyesters insaturées qui sont habituellement préparées à partir d'acide maléique, d'acide phtalique et d'un ou plusieurs diols et qui ont des poids moléculaires supérieurs à environ 500. Les oligomères insaturés de ce type sont également appelés des prépolymères.

Des exemples représentatifs de composés insaturés 15 sont les esters d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés et de polyols ou polyépoxydes, et les polymères contenant des groupes éthyléniquement insaturés dans la chaîne ou dans des groupes latéraux, y compris des polyesters, polyamides et polyuréthannes insaturés et leurs 20 copolymères, le polybutadiène et les copolymères de butadiène, le polyisoprène et les copolymères d'isoprène, les polymères et copolymères contenant des groupes (méth)-acryliques dans des chaînes latérales, ainsi que les mélanges d'un ou plusieurs de ces polymères.

Des exemples illustratifs d'acides carboxyliques 25 insaturés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide cinnamique, les acides gras insaturés tels que l'acide linolénique ou l'acide oléique. Les acides acrylique et méthacrylique sont 30 préférés.

Des polyols appropriés sont les polyols aromatiques et, de préférence, aliphatiques et cycloaliphatiques. Des exemples représentatifs de polyols aromatiques sont l'hydroquinone, le 4,4'-dihydroxydiphényle, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane, ainsi que les novolaques et les crésols. Les 35 polyépoxydes comprennent ceux qui sont à base des polyols mentionnés, de préférence à base des polyols aromatiques

et d'épichlorhydrine. D'autres polyols appropriés sont les polymères et copolymères qui contiennent des groupes hydroxyle dans la chaîne polymère ou dans des groupes latéraux, par exemple l'alcool polyvinyle et ses copolymères ou les polyméthacrylates d'hydroxylalkyle ou leurs copolymères. D'autres polyols appropriés sont des oligoesters portant des groupes hydroxyle terminaux.

Des exemples illustratifs de polyols aliphatiques et cycloaliphatiques sont des alkylènediols contenant de préférence 2 à 12 atomes de carbone, y compris l'éthylène-glycol, le 1,2- ou 1,3-propanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, l'octanediol, le dodécanediol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, les polyéthylène-glycols ayant de préférence des poids moléculaires de 200 à 1500, le 1,3-cyclopentanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane, le glycérol, la tris(β -hydroxyéthyl)amine, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le sorbitol.

Les polyols peuvent être estérifiés partiellement ou totalement avec un ou avec plusieurs différents acides carboxyliques insaturés, auquel cas les groupes hydroxyle libres des esters partiels peuvent être modifiés, par exemple éthérifiés ou estérifiés, avec d'autres acides carboxyliques.

Des exemples illustratifs d'esters sont les suivants : triacrylate de triméthylolpropane, triacrylate de triméthyloléthane, triméthacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthyloléthane, diméthacrylate de tétraméthylène-glycol, diméthacrylate de triéthylène-glycol, diacrylate de tétraéthylène-glycol, diacrylate de pentaérythritol, triacrylate de pentaérythritol, tétraacrylate de pentaérythritol, diacrylate de dipentaérythritol, triacrylate de dipentaérythritol, tétraacrylate de dipentaérythritol, pentaacrylate de dipentaérythritol, hexaacrylate de dipentaérythritol, octaacrylate de tripentaérythritol, diméthacrylate de pentaérythritol, triméthacrylate de pentaérythritol, diméthacrylate de dipentaérythritol,

tétraméthacrylate de dipentaérythritol, octaméthacrylate de tripentaérythritol, diitaconate de pentaérythritol, triitaconate de dipentaérythritol, penta-itaconate de dipentaérythritol, hexa-itaconate de dipentaérythritol,
5 diacrylate d'éthylène-glycol, diacrylate de 1,3-butanediol, diméthacrylate de 1,3-butanediol, diitaconate de 1,4-butanediol, triacrylate de sorbitol, tétraacrylate de sorbitol, triacrylate de pentaérythritol modifié, tétraméthacrylate de sorbitol, pentaacrylate de sorbitol, hexaacrylate
10 de sorbitol, acrylates et méthacrylates d'oligoesters, diacrylate et triacrylate de glycérol, diacrylate de 1,4-cyclohexanediol, bisacrylates et bisméthacrylates de polyéthylène-glycol ayant un poids moléculaire de 200 à 1500, et leurs mélanges. Des monomères et oligomères
15 polyfonctionnels sont disponibles, par exemple, chez UCB Chemicals, Smyrna, Georgie, et Sartomer, Exton, Pennsylvanie.

Des composés éthyléniquement insaturés polymérisables qui conviennent également sont les amides d'acides carboxyliques insaturés, identiques ou différents, avec des
20 polyamines aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques ayant de préférence 2 à 6, notamment 2 à 4, groupes amino. Des exemples de ces polyamines sont l'éthylènediamine, la 1,2- ou 1,3-propylènediamine, la 1,2-, 1,3- ou 1,4-butylènediamine, la 1,5-pentylènediamine, la 1,6-hexylène-
25 diamine, l'octylènediamine, la dodécylènediamine, le 1,4-diaminocyclohexane, l'isophoronediamine, la phénylènediamine, la bisphénylènediamine, l'éther de bis(β -aminoéthyle), la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, le bis(β -aminoéthoxy)éthane ou le bis(β -aminopropoxy)éthane.
30 D'autres polyamines appropriées sont des polymères et copolymères qui peuvent contenir des groupes amino supplémentaires en chaîne latérale, et des oligoamides ayant des groupes amino terminaux.

Des exemples de ces amides insaturés sont le
35 méthylènebisacrylamide, le 1,6-hexaméthylènebisacrylamide, le diéthylènetriamine-trisméthacrylamide, le bis(méthacrylamidopropoxy)éthane, le méthacrylate de β -méthacrylamidoéthyle et le N-[$(\beta$ -hydroxyéthoxy)éthyl]acrylamide.

2000/0143

Des polyesters et polyamides insaturés appropriés sont couramment dérivés d'acide maléique et de diols ou diamines. L'acide maléique peut être partiellement remplacé par d'autres acides dicarboxyliques tels que l'acide 5 fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique ou l'acide chloromaléique. Pour maîtriser la réactivité du polyester et pour agir sur la densité de réticulation et donc sur les propriétés du produit, il est possible d'utiliser, en plus des acides dicarboxyliques 10 insaturés, diverses quantités d'acides dicarboxyliques saturés tels que l'acide phtalique, l'acide isophthalique, l'acide téraphthalique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide succinique ou l'acide adipique. Les polyesters insaturés peuvent être utilisés conjointement à des comonomères 15 éthyléniquement insaturés tels que le styrène. Les polyesters et polyamides peuvent également être dérivés d'acides dicarboxyliques et de diols ou diamines éthyléniquement insaturés, notamment de ceux qui ont de longues chaînes contenant habituellement 6 à 20 atomes de carbone. Les poly- 20 uréthannes sont habituellement ceux dérivés de diisocyanates saturés ou insaturés et de diols insaturés et saturés.

Des polyester-acrylates ou polyesters acrylés appropriés sont obtenus en faisant réagir des oligomères, généralement des époxydes, uréthannes, polyéthers ou poly- 25 esters, avec des acrylates tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle ou l'acrylate d'hydroxypropyle.

Le polybutadiène et le polyisoprène et leurs copolymères sont connus. Des comonomères appropriés comprennent des oléfines telles que l'éthylène, le propène, le butène, 30 l'hexène, les (méth)acrylates, l'acrylonitrile, le styrène ou le chlorure de vinyle. Des polymères contenant des groupes (méth)acrylate en chaîne latérale sont également connus. Ils peuvent habituellement être les produits réactionnels de résines époxy à base de novolaque avec 35 l'acide (méth)acrylique, des homo- ou copolymères d'alcool polyvinyle ou leurs dérivés hydroxyalkylés qui sont estérifiés avec l'acide (méth)acrylique ou des homo- et

copolymères de (méth)acrylates qui sont estérifiés avec des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle.

Les monomères préférés sont habituellement des acrylates ou méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle,
5 le styrène, le diacrylate d'éthylène-glycol, le diacrylate de propylène-glycol, le diacrylate de néopentyl-glycol, le diacrylate d'hexaméthylène-glycol ou le diacrylate de bisphénol A, le 4,4'-bis(2-acroyloxyéthoxy)diphénylpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate
10 ou tétraacrylate de pentaérythritol, de préférence des acrylates, le styrène, le diacrylate d'hexaméthylène-glycol ou de bisphénol A, le 4,4'-bis(2-acroyloxyéthoxy)diphényl-propane ou le triacrylate de triméthylolpropane.

Des composés (oligomères) polyinsaturés particulièrement préférés sont les polyester-acrylates ou les résines polyesters insaturées qui sont préparées à partir d'acide maléique, d'acide fumarique, d'acide phthalique et d'un ou plusieurs diols, et qui ont habituellement des poids moléculaires d'environ 500 à 3000.
15

20 Les acides carboxyliques insaturés préférés sont l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

Les composés photopolymérisables sont utilisés individuellement ou sous forme de tous mélanges souhaités. Il est préférable d'utiliser des mélanges de (méth)acrylates
25 de polyols.

Des liants peuvent également être ajoutés aux composés insaturés photopolymérisables. L'addition de liants est particulièrement utile si les composés photopolymérisables sont des substances liquides ou visqueuses.
30 La quantité de liant peut être de 5 à 95, de préférence 10 à 90 et très préféablement 40 à 90, pour cent en poids par rapport au poids total de la composition. Le choix du liant dépend du domaine d'utilisation et des propriétés souhaitées à cet effet, telles que l'aptitude des compositions à être
35 développées dans des systèmes dissolvants aqueux et organiques, l'adhérence à des substrats et la sensibilité à l'oxygène.

Des liants appropriés sont habituellement des polymères ayant un poids moléculaire d'environ 5000 à 2 000 000, de préférence 10 000 à 1 000 000. Des exemples illustratifs sont : les homo- et copolymères d'acrylates et 5 de méthacrylates, y compris les copolymères de méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique, les poly(méthacrylates d'alkyle), les poly(acrylates d'alkyle) ; des esters et éthers de cellulose tels que l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, la méthylcellulose, 10 l'éthylcellulose ; le polyvinylbutyral, le polyvinylformal, le caoutchouc cyclisé, des polyéthers tels que le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène), le polytétrahydrofuranne ; le polystyrène, un polycarbonate, un polyuréthane, les polyoléfines chlorées, le chlorure de polyvinyle, les 15 copolymères de chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, les copolymères de chlorure de vinylidène avec l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle et l'acétate de vinyle, l'acétate de polyvinyle, un copoly(éthylène/acétate de vinyle), des polymères tels que le polycaprolactame et 20 le poly(hexaméthylène-adipamide), des polyesters tels que le polytéraphthalate d'éthylène-glycol et le polysuccinate d'hexaméthylène-glycol.

Les composés insaturés peuvent également être utilisés en mélange avec des composants filmogènes non 25 photopolymérisables. Ces composants peuvent être des polymères séchant physiquement ou leurs solutions dans des solvants organiques, par exemple la nitrocellulose ou l'acétobutyrate de cellulose. Les monomères insaturés photopolymérisables peuvent être un composant d'un mélange à 30 durcissement ionique radicalaire tel qu'un mélange à durcissement cationique radicalaire. Des systèmes importants également sont ceux qui subissent à la fois des cycles de durcissement par la chaleur et par la lumière tels que ceux utilisés dans des revêtements en poudre, des stratifiés, 35 certains adhésifs et des revêtements conformes.

Des mélanges d'un prépolymère avec des monomères polyinsaturés qui contiennent, de plus, un autre monomère

insaturé sont souvent utilisés dans les systèmes de peinture. Dans ce cas, c'est le prépolymère qui détermine principalement les propriétés du film de peinture et, en le modifiant, l'homme de l'art peut agir sur les propriétés du film durci.

5 Le monomère polyinsaturé agit comme un agent de réticulation qui rend le film de peinture insoluble. Le monomère mono-insaturé agit comme un diluant réactif au moyen duquel la viscosité est abaissée sans qu'il soit besoin d'utiliser de solvant. En outre, les propriétés de la composition durcie,

10 telles que la vitesse de durcissement, la densité de réticulation et les propriétés de surface dépendent du choix du monomère.

Les résines polyesters insaturées sont habituellement utilisées dans les systèmes à deux composants, 15 conjointement à un monomère mono-insaturé, de préférence le styrène.

Des systèmes binaires de monomères riche en électrons/pauvre en électrons sont souvent utilisés dans les revêtements pigmentés épais. Par exemple, des systèmes 20 éther de vinyle/polyester insaturé sont utilisés dans les revêtements en poudre et des systèmes styrène/polyester insaturé sont utilisés dans les enduits gélifiés.

Un procédé préféré est celui dans lequel les composés polymérisables éthyléniquement insaturés consistent 25 en un mélange de (i) au moins un composé oligomère et (ii) au moins un monomère.

Un procédé intéressant est celui dans lequel les composés polymérisables éthyléniquement insaturés consistent en un mélange de (i) polyesters insaturés, en particulier 30 ceux qui sont préparés à partir d'acide maléique, d'acide fumarique et/ou d'acide phthalique et d'un ou plusieurs diols, et qui ont des poids moléculaires de 500 à 3000, et (ii) acrylates, méthacrylates ou styrène, ou des associations d'entre eux.

35 Un procédé important est également celui dans lequel les composés polymérisables éthyléniquement insaturés consistent en un mélange de (i) polyesters insaturés et (ii) acrylates ou méthacrylates, ou des associations d'entre eux.

Un autre procédé intéressant est celui dans lequel les composés polymérisables éthyléniquement insaturés consistent en un mélange de (i) polyester-acrylates insaturés et (ii) acrylates ou méthacrylates, ou des 5 associations d'entre eux.

Synthèse des Composés

Les présents composés peuvent être préparés par la réaction d'hydrure de tributylétain et d'un alcool halogéné pour produire des radicaux centré sur du carbone qui sont 10 fixés par les composés nitroxylés.

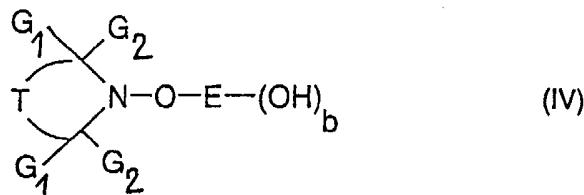
Les présents composés peuvent également être préparés en couplant une N-oxylamine à empêchement stérique avec un radical centré sur du carbone engendré par la décomposition photochimique ou thermique d'un perester ou 15 peroxyde de dialkyle en présence d'un alcool. Les composés pontés décrits ci-dessus peuvent être formés lorsque deux radicaux nitroxyle sont couplés avec la même molécule de solvant, notamment lorsque la quantité de solvant est réduite.

Le procédé préféré de préparation des présents composés consiste à faire réagir une N-oxylamine à empêchement stérique avec un radical centré sur du carbone engendré en mélangeant une solution aqueuse ou alcoolique d'un ion métallique tel que Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ou Cu^+ et un peroxyde tel 20 que l'hydroperoxyde de *tert*-butyle ou le peroxyde d'hydrogène en présence d'un solvant alcoolique à une température de 20 à 80°C. Une association particulièrement efficace est celle de chlorure ferreux, chlorure ferrique ou sulfate ferreux, notamment de chlorure ferreux ou chlorure ferrique, 25 avec du peroxyde d'hydrogène. De l'eau peut être ajoutée à l'alcool au début de la réaction pour améliorer la solubilité du sel métallique ou pour dissoudre un alcool qui est solide à la température de réaction. Un ligand tel que le 2,2'-dipyridyle, le 2,2':6',2"-terpyridyle, peut être ajouté 30 au mélange réactionnel. Deux radicaux nitroxyle peuvent parfois être couplés avec la même molécule de solvant pour produire les composés pontés décrits dans certaines formules 35

énoncées précédemment. La formation de composés pontés est encore favorisée lorsque la quantité de solvant est réduite.

Certains des présents composés N-alcoxylés à substitution hydroxyle peuvent être amenés à réagir avec 5 des esters, acides ou chlorures d'acides ou isocyanates monofonctionnels ou difonctionnels pour former des dérivés esters ou uréthannes.

Ainsi, un autre objet de l'invention est un procédé pour la synthèse des amines à empêchement stérique à 10 substitution N-(hydroxyalcoxy) de formule IV



dans laquelle

G_1 et G_2 sont chacun indépendamment un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien G_1 et G_2 forment ensemble un groupe pentaméthylène ;

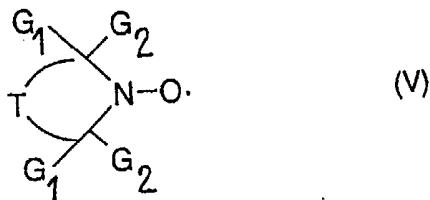
15 T est un radical organique divalent nécessaire pour compléter un cycle penta- ou hexagonal contenant l'atome d'azote d'amine à empêchement stérique et les deux atomes de carbone quaternaires substitués par G_1 et G_2 ;

E est un radical, de valence ($b + 1$), alkylène de 20 2 à 18 atomes de carbone, alcénylène de 3 à 19 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 12 atomes de carbone, cyclo-alcénylène de 5 à 12 atomes de carbone ou alkylène de 2 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe phényle ou par un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle 25 de 1 à 4 atomes de carbone ; et

b est 1, 2 ou 3 ; à condition que b ne dépasse pas le nombre d'atomes de carbone saturés dans E, et, lorsque b est 2 ou 3, que chaque groupe hydroxyle soit lié à un atome de carbone différent dans E ;

30 ce procédé consistant à

faire réagir une N-oxylamine à empêchement stérique de formule V



avec un alcool de formule VI



en présence d'un peroxyde ou d'un hydroperoxyde organique et d'une quantité catalytique d'un sel métallique ou complexe 5 métal-ligand.

Les composés N-oxylés de formule V peuvent être préparés par la réaction de l'amine à empêchement stérique N-H correspondante avec le peroxyde d'hydrogène et le tungstate de sodium comme décrit par E.G. Rozantsev et 10 coll., dans *Synthesis*, 1971, 192 ; ou avec l'hydroperoxyde de *tert*-butyle et le molybdène-VI comme enseigné dans le brevet des E.U.A. N° 4 691 015.

Plus particulièrement, le présent procédé comporte la réaction d'un mélange de 5 à 100 moles de l'alcool de 15 formule VI, 1 à 15 moles de peroxyde d'hydrogène ou d'hydroperoxyde organique et 0,001 à 0,5 mole d'un sel métallique ou complexe métal-ligand par mole de composé N-oxylé de formule V. La réaction est conduite de préférence à une température comprise entre 20° et 100°C.

20 L'alcool peut remplir deux fonctions, à la fois comme corps réagissant et comme solvant pour la réaction. Il peut en résulter un mélange de produits si l'alcool contient des liaisons carbone-hydrogène non équivalentes qui sont réactives dans le présent procédé. Par exemple, 25 l'alcool *tert*-butylique ne peut donner qu'un produit tandis que l'alcool *tert*-amylique peut donner trois produits réactionnels distincts. Un co-solvant peut être utilisé si l'alcool est un solide à la température de la réaction ou si le sel métallique ou le complexe métal-ligand n'est pas 30 très soluble dans l'alcool. Des co-solvants représentatifs sont l'eau, le méthanol et l'éthylène-glycol.

Le présent procédé utilise principalement une quantité moins que stoechiométrique, par rapport au peroxyde, d'un sel de métal de transition ou d'un complexe métal-ligand dont le métal est choisi dans les Groupes IVA, V VA, VIIA, VIIIA ou IB (métaux de transition, les métaux de plus bas poids dans ces Groupes étant Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) du Tableau Périodique. Le fer-II, le fer-III, le cuivre-I et le cuivre-II sont les catalyseurs les plus efficaces. Le métal peut être sous la forme d'un sel simple tel qu'un chlorure ou sulfate métallique, un sel métallique d'un acide organique tel que l'acide acétique, ou un oxyde métallique qui peut également contenir un cation du Groupe IA ou IIIA du Tableau Périodique, tel que le métavanadate de sodium. Le métal peut également être complexé avec un ligand tel que le 2,2'-dipyridyle, l'acide éthylènediamine-tétracétique ou son sel disodique, l'oxyde de triphénylphosphine ou l'anion d'acétylacétone. Ces complexes ligand-métal sont des produits du commerce ou peuvent être formés *in situ* en mélangeant un sel métallique avec le ligand. La quantité de ligand peut être inférieure à la quantité requise pour complexer totalement le métal sur la base de son état d'oxydation. Le sel métallique ou le complexe métal-ligand peut être fixé à un support solide tel que le gel de silice de sorte qu'il puisse être récupéré et réutilisé.

Un acide minéral ou un acide sulfonique peut être ajouté au mélange réactionnel en une quantité correspondant à un maximum de 1 mole par mole de groupes nitroxyle.

Le présent procédé peut être exécuté à l'air ou dans une atmosphère inerte telle que l'azote ou l'argon.

Le présent procédé admet plusieurs variantes. Une variante consiste à ajouter une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ou d'hydroperoxyde organique à un mélange de la N-oxylamine à empêchement stérique, de l'alcool, du co-solvant (s'il est utilisé), de l'acide (s'il est utilisé) et du sel métallique ou complexe métal-ligand, qui a été porté à la température souhaitée pour la réaction. La température appropriée est maintenue en agissant sur la vitesse

d'addition du peroxyde et/ou en utilisant un bain de chauffage ou de refroidissement. Après l'addition du peroxyde, le mélange réactionnel est agité jusqu'à ce que le composé N-oxylé de départ de formule V ait disparu ou ne soit plus converti en le composé de formule IV. La réaction est contrôlée au mieux par chromatographie en couche mince, chromatographie en phase gazeuse ou chromatographie en phase liquide. Des portions supplémentaires de sel métallique ou de complexe métal-ligand peuvent être ajoutées pendant que la réaction est en cours. Après l'addition de la charge initiale de peroxyde au mélange réactionnel, un supplément de peroxyde peut être ajouté goutte à goutte pour amener la réaction à son terme.

Une deuxième variante du présent procédé consiste à ajouter simultanément des solutions séparées du peroxyde et du composé nitroxylé à un mélange de l'alcool, du co-solvant (s'il est utilisé), de l'acide (s'il est utilisé) et du sel métallique ou complexe métal-ligand. Le composé nitroxylé peut être dissous dans de l'eau ou dans le solvant alcoolique utilisé dans la réaction. Une partie du composé nitroxylé peut être introduite dans le mélange réactionnel avant le début de l'addition du peroxyde, et la totalité du composé nitroxylé doit être ajoutée avant la fin de l'addition du peroxyde.

Une autre variante du présent procédé consiste à ajouter simultanément une solution du peroxyde et la solution aqueuse ou alcoolique du sel métallique ou du complexe métal-ligand sous forme de solutions séparées à un mélange du composé nitroxylé, de l'alcool, du co-solvant (s'il est utilisé) et de l'acide (s'il est utilisé). Une partie du métal peut être introduite dans le mélange réactionnel avant le début de l'addition du peroxyde.

Une autre variante encore du présent procédé consiste à ajouter simultanément une solution du peroxyde, la solution aqueuse ou alcoolique du composé nitroxylé et une solution aqueuse ou alcoolique du sel métallique ou complexe métal-ligand à l'alcool sous forme de solutions

séparées au co-solvant (s'il est utilisé) et à l'acide (s'il est utilisé). Une partie du composé nitroxylé et/ou du sel métallique ou complexe métal-ligand peut être introduite dans le mélange réactionnel avant le début de l'addition de 5 peroxyde. La totalité du composé nitroxylé doit être ajoutée avant la fin de l'addition de peroxyde.

Si un acide est utilisé dans la réaction, l'acide peut être ajouté en une seule fois au début de la réaction, ou bien une partie de l'acide peut être ajoutée au début de 10 la réaction et le reste pendant le cours de la réaction, ou bien la totalité de l'acide peut être ajoutée pendant le cours de la réaction. Une partie ou la totalité de l'acide peut être mélangée avec le sel métallique si le sel métallique est ajouté sous forme d'une solution pendant le cours 15 de la réaction.

Si un complexe métal-ligand est préparé *in situ*, le sel métallique et le ligand sont mélangés le plus efficacement avant le contact avec le composé nitroxylé.

A la fin de la réaction, le peroxyde résiduel 20 doit être décomposé avec précaution avant l'isolement de n'importe quels produits.

Procédés Préférés

Dans les formules (IV) et (V), G_1 et G_2 sont de préférence des groupes méthyle. T est de préférence le 25 groupe 2-hydroxypropane-1,3-diyle ou 2-oxopropane-1,3-diyle.

Lorsque b est 1, $-E-(OH)$ est un radical centré sur du carbone formé de préférence à partir de 2-méthyl-2-propanol (= alcool *tert*-butylique), 2-propanol, 2,2-diméthyl-1-propanol, 2-méthyl-2-butanol, éthanol, 1-propanol, 30 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-nananol, 1-décanol, 1-dodécanol, 1-octadécanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-éthyl-1-hexanol, 2-octanol, cyclohexanol, cyclooctanol, alcool allylique, alcool phénéthylique ou 1-phényl-1-éthanol ; et 35 $-E-(OH)$ est très préférablement formé à partir de 2-méthyl-2-propanol (= alcool *tert*-butylique) ou cyclohexanol.

Lorsque b est 2, $-E-(OH)_2$ est un radical centré sur du carbone formé de préférence à partir de 1,2-propanediol,

1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,4-butanediol, 2,2-di-méthyl-1,3-propanediol, 2,5-diméthyl-2,5-hexanediol, 1,2-cyclohexanediol, 1,3-cyclohexanediol ou 1,4-cyclohexane-diol ; et $-E-(OH)_2$ est formé très préférablement à partir 5 de 1,4-butanediol, 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, 1,2-cyclohexanediol, 1,3-cyclohexanediol ou 1,4-cyclohexanediol.

Lorsque b est 3, $-E-(OH)_3$ est un radical centré sur du carbone formé de préférence à partir de 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane, 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-10 propanediol, 1,2,4-butanetriol ou 1,2,6-hexanetriol ; et $-E-(OH)_3$ est formé très préférablement à partir de 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane ou 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol.

b est de préférence 1 ou 2 ; très préférablement 1. 15 Les produits préférés du présent procédé sont les composés des formules (1) à (30) décrites ci-dessus.

De préférence les peroxydes sont le peroxyde d'hydrogène, le composé d'addition d'urée et de peroxyde d'hydrogène, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle, l'hydroperoxyde 20 de *tert*-amyle et l'hydroperoxyde de cumène. De préférence encore, les peroxydes sont le peroxyde d'hydrogène et le composé d'addition d'urée et de peroxyde d'hydrogène ; et très préférablement le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène peut être une solution à 25 15 à 50 % en poids dans l'eau, de préférence une solution à 30 à 50 % en poids dans l'eau.

De préférence, les métaux sont choisis dans les Groupes IVA, VA, VIIA, VIIIA et IB du Tableau Périodique. Les métaux encore préférés sont le fer-II, le fer-III, 30 le cuivre-I, le cuivre-II, le cobalt-II, le cobalt-III, le manganèse-II, le manganèse-III, le vanadium-II, le vanadium-III, le cérium-III et le titane-III. Les plus appréciés sont le fer-II, le fer-III, le cuivre-I et le cuivre-II.

De préférence, les ions complémentaires pour les 35 métaux ci-dessus sont les ions chlorure, sulfate, acétyl-acetonate (acac), acétate, citrate, oxalate, nitrate,

perchlorate, cyanure, hydroxyde, phosphate, pyrophosphate et oxyde.

De préférence, les ligands pour les métaux ci-dessus sont le 2,2'-dipyridyle, le 2,2':6,2"-terpyridyle, la 5 1,10phénanthroline, l'acide éthylènediamine-tétraacétique, le sel disodique de l'acide éthylènediamine-tétraacétique, la pyridine, l'acide picolinique, l'acide pyrazine-2-carboxylique, les diimines aromatiques formées par la réaction d'aniline ou d'anilines substituées avec des 10 1,2-dicétones telles que la 2,3-butanedione, et l'oxyde de triphénylphosphine.

De préférence, les sels métalliques sont le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, l'acétylacétonate ferrique, le phosphate ferrique, le pyrophosphate ferrique, le 15 phosphate ferreux, le sulfate ferreux, le sulfate ferrique, l'acétate ferreux, le citrate ferrique, l'oxalate ferreux, l'oxalate ferrique, le nitrate ferrique, le perchlorate ferreux, le perchlorate ferrique, le chlorure cuivreux, le chlorure cuivrique, le sulfate cuivreux, le chlorure de 20 manganèse, le métavanadate de sodium, le chlorure de titane, le chlorure de vanadium-II et le chlorure de vanadium-III. Les sels métalliques les plus appréciés sont le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, l'acétylacétonate ferrique, le phosphate ferrique, le pyrophosphate ferrique, le 25 phosphate ferreux, le sulfate ferreux, le sulfate ferrique et le sulfate cuivrique.

De préférence, les complexes métal-ligand sont ceux formés à partir de sels de fer-II, fer-III, cuivre-I ou cuivre-II et de 2,2'-dipyridyle, oxyde de triphénylphosphine, acide éthylènediamine-tétraacétique ou sel disodique d'acide éthylènediamine-tétraacétique. Très préférablement, les complexes métal-ligand sont ceux formés à partir de chlorure ferreux ou chlorure ferrique et de 2,2'-dipyridyle.

35 De préférence, les acides sont l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide méthanesulfonique, l'acide oxalique, l'acide trifluoracétique, l'acide polyphosphorique

et l'acide phosphorique ; très préférablement, l'acide est l'acide méthanesulfonique, l'acide polyphosphorique ou l'acide phosphorique.

La quantité préférée de solvant alcoolique pour le présent procédé dépend dans une certaine mesure du nombre relatif d'atomes d'hydrogène réactifs présents sur l'alcool réagissant et le composé nitroxylé du type amine à empêchement stérique. La réaction est habituellement conduite avec un rapport de 5 à 100 moles de solvant par mole de groupes nitroxyle, le rapport préféré étant de 10 à 50 moles par mole de groupes nitroxyle, et le rapport le plus apprécié étant de 10 à 30 moles de solvant par mole de groupes nitroxyle. Un co-solvant peut être présent et il est habituellement choisi parmi l'eau, le méthanol, l'éthylène-glycol ou des mélanges d'entre eux.

La quantité préférée de peroxyde d'hydrogène ou d'hydroperoxyde organique est de 1 à 20 moles par mole de groupes nitroxyle, la quantité davantage préférée étant de 1 à 5 moles de peroxyde par mole de groupes nitroxyle, et la quantité la plus appréciée étant de 1 à 3 moles de peroxyde par mole de groupes nitroxyle.

La quantité préférée de sel métallique ou de complexe métal-ligand est de 0,001 à 0,5 équivalent molaire par mole de groupes nitroxyle, le rapport le plus apprécié étant de 0,001 à 0,05 mole de sel métallique ou de complexe métal-ligand par mole de groupes nitroxyle.

Si l'on utilise un acide dans le présent procédé, la quantité préférée d'acide est de 0,01 à 1 équivalent molaire par mole de groupes nitroxyle, le rapport le plus apprécié étant de 0,01 à 0,5 équivalent molaire d'acide par mole de groupes nitroxyle.

La réaction est habituellement conduite entre 20° et 100°C, de préférence entre 60° et 100°C.

Les exemples suivants ont une vocation purement illustrative et ne sont destinés à limiter la présente invention en aucune manière. La température ambiante est une température comprise entre 20 et 25°C.

Abréviations :

- 5 RMN de ^1H résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^1H
m/z spectrométrie de masse (unités de masse atomique)
u.m.a. poids moléculaire en g/mol (= unités de masse
atomique).

Les Exemples P1 à P63 illustrent le nouveau procédé de préparation des composés de l'invention.

L'Exemple P1 illustre l'utilisation de chlorure ferrique dans le présent procédé.

10 Exemple P1

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 9,4 g (140 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé avec 20 ml d'alcool *tert*-butylique est ajoutée en quatre heures entre 45 et 50°C à un mélange de 3,44 g (20,0 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 0,125 g (0,77 mmol) de chlorure ferrique anhydre, 30 ml d'alcool *tert*-butylique et 10 ml d'eau. La température est ensuite maintenue entre 45 et 50°C pendant 19 heures. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de moins de 1 % du composé nitroxylé de départ.

L'Exemple P2 illustre le recyclage d'un catalyseur métallique sur un support solide.

25 Exemple P2

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Du 2,2'-dipyridyle (0,16 g, 1,0 mmol) et du chlorure ferrique à 5 % sur du gel de silice (2,54 g, 0,80 mmol) sont agités ensemble dans 30 ml d'alcool *tert*-butylique qui est chauffé à 45°C. On ajoute au mélange 3,44 g (20,0 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 10 ml d'eau. Une solution de 9,4 g (138 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 %, mélangé avec 20 ml d'alcool *tert*-butylique est ajoutée en quatre heures au mélange réactionnel entre 45 et 50°C. La température est maintenue entre 45 et 50°C pendant 30 minutes. L'analyse par chromatographie

en phase gazeuse montre que le composé nitroxylé de départ a complètement réagi pour former plus de 90 % du composé du titre.

Le gel de silice est séparé par filtration et 5 l'expérience ci-dessus est répétée en utilisant le gel de silice récupéré. Après l'addition de la quasi-totalité du peroxyde au mélange réactionnel en 4,5 heures, la chromatographie en phase gazeuse montre qu'il reste encore 36 % du composé nitroxylé de départ. Après chauffage du mélange 10 réactionnel pendant 19 heures de plus entre 45 et 50°C, il ne reste que 5 % du composé nitroxylé de départ.

Exemple P3

Réaction de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec l'alcool isopropylique

15 On ajoute 0,156 g (1 mmol) de 2,2'-dipyridyle à un mélange de 0,20 g (1 mmol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans 30 ml d'alcool isopropylique à 40°C. On ajoute à ce mélange 3,44 g (20 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 10 ml d'eau. Une solution de 9,4 g 20 (138 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % dans 20 ml d'alcool isopropylique est ajoutée en sept heures entre au mélange ci-dessus 40 et 45°C. Le mélange réactionnel brut est refroidi et amené à réagir avec 0,5 g de borohydrure de sodium. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse/ 25 spectrométrie de masse indiquent que le composant principal du mélange réactionnel est la 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-propoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ($m/z = 231$).

Exemple P4

Réaction de la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one avec l'alcool tert-amyle

On ajoute 0,078 g (0,50 mmol) de 2,2'-dipyridyle à 30 un mélange de 0,99 g (5,0 mmol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans 150 ml d'alcool tert-amyle à 25°C. On ajoute à ce mélange 0,2 g de chlorure de tétrabutylammonium et 35 17,2 g (101 mmol) de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one. Une solution de 29,5 g (434 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée en trois heures au

mélange ci-dessus entre 25 et 30°C. Une solution aqueuse de sulfite de sodium est ajoutée pour décomposer les peroxydes. Le mélange réactionnel est extrait à fond avec de l'acétate d'éthyle pour donner 23,4 g d'une huile orangée. Les analyses 5 par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse indiquent que l'huile contient trois produits réactionnels principaux en un rapport d'environ 2:2:1 (pour cent en aire). Les trois produits correspondent à la réaction du composé nitroxylé de départ avec chacun des radicaux carbonés 10 possibles formés à partir de l'alcool *tert*-amylique.

Exemple P5

Réaction de la 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one avec le 1-butanol

On reprend le mode opératoire de l'Exemple P4 avec 15 150 ml d'alcool *n*-butylique à la place de l'alcool *tert*-amylique. Le traitement du mélange réactionnel donne 19,2 g d'une huile orangée. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse indiquent que trois des composants du mélange de produits correspondent à la 20 réaction du composé nitroxylé de départ avec les radicaux formés par abstraction d'hydrogène du 1-butanol.

Exemple P6

Réaction de la 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one avec le néopentyl-glycol

25 On reprend le mode opératoire de l'Exemple P4 avec un mélange de 400 ml de 2,2-diméthyl-1,3-propanediol (= néopentyl-glycol) et 55 ml d'eau à la place de l'alcool *tert*-amylique. Le traitement final du mélange réactionnel donne 14,0 g d'une huile brune.

Exemple P7

Réaction de la 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one avec le 2-octanol

30 On reprend le mode opératoire de l'Exemple P4 avec un mélange de 150 ml de 2-octanol à la place de l'alcool *tert*-amylique. Le peroxyde est ajouté en une période de six heures entre 25 et 30°C et le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. Le traitement

final du mélange réactionnel donne 19,4 g d'une huile orangée. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse/ spectrométrie de masse indiquent que cinq des composants du mélange de produits correspondent à la réaction du composé 5 nitroxylé de départ avec les radicaux formés par abstraction d'hydrogène du 2-octanol.

Les Exemples P8 à P12 illustrent l'utilisation d'un acide minéral avec divers sels de fer dans le présent procédé.

10

Exemple P84-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 40 ml 15 d'eau et les trois quarts d'une solution de 25,0 g (0,37 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutés simultanément en trois heures à un mélange de 1,12 g (4,0 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 25 ml d'eau, 0,5 ml d'acide sulfurique à 98 % et 200 ml d'alcool tert-butylique à 40°C. 20 A la fin de l'addition du composé nitroxylé, on ajoute au mélange réactionnel 0,145 g (0,5 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 0,1 ml d'acide sulfurique à 98 % et 1 à 2 ml d'eau. Le quart restant de la solution de peroxyde est ajouté en 1 heure à 40°C. Une heure plus tard, une solution 25 de 2,9 g (40 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel. Après encore 1,3 heures, une solution de 0,14 g (0,5 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 0,15 ml d'acide sulfurique à 98 % et 1 à 2 ml d'eau sont ajoutés en une seule fois. Le mélange 30 réactionnel est agité pendant 40 minutes de plus à 40°C. Après la décomposition des peroxydes par du sulfite de sodium, le mélange réactionnel est traité avec de l'hydroxyde de sodium et du borohydrure de sodium et concentré. Le résidu est dissous dans l'acétate d'éthyle 35 et passé à travers du gel de silice pour donner 20,5 g (rendement : 84 %) du composé du titre sous forme d'un solide blanc.

Exemple P94-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 34,5 g (200 mmol) de 4-hydroxy-
5 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 75 ml
d'eau et une solution de 49,5 g (0,73 mol) de peroxyde
d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en
sept heures à un mélange de 1,61 g (8,1 mmol) de chlorure
10 ferreux tétrahydraté, 50 ml d'eau, 1,6 ml d'acide chlor-
hydrique à 37 % et 390 ml d'alcool tert-butylque à 40°C.
Après environ quatre heures d'addition, on ajoute au mélange
réactionnel une solution de 0,22 g (1,1 mmol) de chlorure
ferreux tétrahydraté, 0,2 ml d'acide chlorhydrique à 37 %
et 1 à 2 ml d'eau. Le mélange réactionnel est agité pendant
15 une nuit à la température ambiante. La réaction est ensuite
achevée par addition d'une solution de 0,11 g (0,55 mmol) de
chlorure ferreux tétrahydraté, 0,1 ml d'acide chlorhydrique
à 37 % et 1 à 2 ml d'eau et une solution de 5,8 g (85 mmol)
20 de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 %, tandis que le mélange
réactionnel est chauffé à 40°C. Le mélange réactionnel est
filtré pour enlever les solides, désactivé avec du sulfite
de sodium, traité avec de l'hydroxyde de sodium et du
borohydrure de sodium et concentré. Le résidu est dissous
dans de l'acétate d'éthyle et passé à travers du gel de
25 silice pour donner 42,6 g (rendement : 87 %) du composé du
titre sous forme d'un solide blanc.

Exemple P104-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

30 Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-
1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 50 ml
d'eau et une solution de 25,3 g (0,37 mmol) de peroxyde
d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 3 à
3,5 heures à un mélange de 0,27 g (1,0 mmol) de chlorure
35 ferrique hexahydraté, 25 ml d'eau, 1,1 ml d'acide chlor-
hydrique à 37 % et 200 ml d'alcool tert-butylque à 40°C.

Après environ deux heures d'addition, on ajoute 0,5 ml d'acide chlorhydrique à 37 % au mélange réactionnel. Lorsque l'addition du peroxyde est terminée, on ajoute 1,2 ml d'acide chlorhydrique à 37 % et le mélange réactionnel est 5 chauffé entre 40 et 50°C pendant 3,5 heures. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. La réaction est achevée par addition de deux portions de 0,3 ml d'acide chlorhydrique à 37 %, tandis que le mélange réactionnel est chauffé à 45°C pendant 5,5 heures. 10 Le traitement final est effectué comme dans l'Exemple P9 et donne 21,5 g (rendement : 88 %) du composé du titre sous forme d'un solide blanc. La chromatographie en phase gazeuse montre que le produit a une pureté supérieure à 96 %.

Exemple P11

15 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 40 ml d'eau et les trois quarts d'une solution de 25,0 g (0,37 mol) 20 de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutés simultanément en 2,5 heures à un mélange de 1,46 g (4,1 mmol) d'acétylacétionate ferrique, 25 ml d'eau, 0,5 ml d'acide sulfurique à 98 % et 200 ml d'alcool tert-butylique à 40°C. A la fin de l'addition du nitroxyle, on ajoute au 25 mélange réactionnel 0,18 g (0,5 mmol) d'acétylacétionate ferrique. Le quart restant de la solution de peroxyde est ajouté en 1 heure à 40°C. Après chauffage pendant deux heures, la chromatographie en phase gazeuse montre qu'il reste moins de 10 % de composé nitroxylé dans le mélange 30 réactionnel. On ajoute 0,3 ml d'acide sulfurique et une solution de 4,9 g (72 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % au mélange réactionnel à 40°C et le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. Le traitement final comme dans l'Exemple P9 donne 35 18,1 g (rendement : 74 %) du composé du titre sous forme d'un solide blanc.

Exemple P124-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

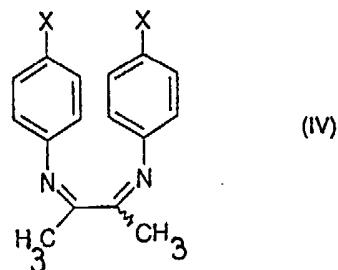
Lorsqu'on reprend le mode opératoire de l'Exemple
 5 P11 sans ajouter d'acide sulfurique, il reste 69 % du composé nitroxylé de départ 1,5 heure près l'addition du peroxyde. Cette valeur est à comparer avec les 10 % seulement de composé nitroxylé restant au bout d'un temps comparable comme le montre l'Exemple P11.

10

Exemple P131-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine-4-one

Une solution de 23,6 g (347 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée en 7,5 heures à un
 15 mélange de 17,0 g (100 mmol) de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-one, 0,994 (5 mmol) de chlorure ferreux tétra-hydraté, 1 ml d'acide chlorhydrique à 37 %, 360 ml d'alcool *tert*-butylique et 120 ml d'eau. Le mélange réactionnel est saturé avec du chlorure de potassium et la phase aqueuse est
 20 extraite à l'alcool *tert*-butylique. Les phases organiques réunies sont concentrées en une huile orangée. L'huile est dissoute dans du chlorure de méthylène et purifiée par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane:acétate d'éthyle à 4:1 (en volume). L'huile
 25 jaune résultante est cristallisée en donnant 8,3 g d'un solide blanc fondant à 57-60°C. Le produit isolé est injecté dans un chromatographe à gaz et présente le même temps de rétention qu'un échantillon authentique du composé du titre.

Les Exemples P14, P15 et P16 illustrent l'effet de
 30 divers ligands de formule (IV)



sur la formation du composé de l'Exemple P13.

Exemple P141-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-one

A un mélange de 0,994 g (5 mmol) de chlorure ferreux tétrahydraté et 150 ml d'alcool *tert*-butylique à 35°C, on ajoute successivement 1,18 g (5,0 mmol) de N,N'-(1,2-di-méthyl-1,2-éthanediylidène)bis(aniline) où, dans la formule IV, X est l'hydrogène, et 17,0 g (100 mmol) de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one. Une solution de 47,5 g (700 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé à 60 ml d'alcool *tert*-butylique est ajoutée en huit heures au mélange ci-dessus entre 35 et 40°C. Le mélange réactionnel est agité pendant 16 heures de plus à 40°C. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre qu'il y a moins de 4 % du composé nitroxylé de départ. Les solides sont enlevés par filtration et le filtrat est mis à réagir avec une solution aqueuse de sulfite de sodium pour décomposer l'excès de peroxyde. Le mélange réactionnel est extrait à fond avec de l'acétate d'éthyle pour donner, après concentration, 21,4 g de produit brut contenant plus de 93 % du composé du titre d'après la chromatographie en phase gazeuse.

Exemple P151-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-one

On répète l'Exemple P14 en utilisant 1,48 g (5 mmol) de N,N'-(1,2-diméthyl-1,2-éthanediylidène)bis(4-méthoxy-aniline) où, dans la formule IV, X est un groupe méthoxy, à la place de la N,N'-(1,2-diméthyl-1,2-éthanediylidène)-bis(aniline) où, dans la formule IV, X est l'hydrogène. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de 3 % du composé nitroxylé de départ à la fin du temps de réaction. Après traitement final, le mélange réactionnel livre 17,7 g d'une matière orangée qui contient 97 % du composé du titre d'après la chromatographie en phase gazeuse.

Exemple P161-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-one

On répète l'Exemple P14 en utilisant 5,0 mmol de
 5 N,N'-(1,2-diméthyl-1,2-éthanediylidène)bis(4-chloraniline) où, dans la formule IV, X est du chlore, à la place de la N,N'-(1,2-diméthyl-1,2-éthanediylidène)bis(aniline) où, dans la formule IV, X est l'hydrogène.

Exemple P1710 4-benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 18,4 g (0,27 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé avec 50 ml d'alcool tert-butylque est ajoutée en deux heures à un mélange de 24,9 g
 15 (0,090 mol) de 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, 7,13 g (0,036 mol) de chlorure ferreux tétra-hydraté, 3,7 g (0,030 mol) d'acide picolinique et 150 ml d'alcool tert-butylque à 60°C. La température de réaction est maintenue à 60°C pendant cinq heures après la fin de
 20 l'addition du peroxyde. Le mélange réactionnel est filtré pour enlever les solides et le filtrat est agité pendant 30 minutes avec 1 litre d'une solution aqueuse à 10 % de sulfite de sodium pour décomposer l'excès de peroxyde. La solution aqueuse est extraite trois fois au chlorure de
 25 méthylène et les phases organiques réunies sont déshydratées sur sulfate de magnésium anhydre et finalement concentrées en laissant une huile orangée. Une purification par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane:acétate d'éthyle à 4:1 (en volume) donne 12,0 g d'une
 30 huile ambrée. Les analyses RMN et de spectrométrie de masse confirment que le produit est le composé du titre.

L'Exemple P18 montre l'effet résultant de l'omission de l'acide picolinique dans l'Exemple P17.

Exemple P1835 4-benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 20,4 g (0,30 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé avec 25 ml d'alcool

tert-butylique est ajoutée en trois heures à un mélange de 27,6 g (0,10 mol) de 4-benzyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 7,13 g (0,036 mol) de chlorure ferreux tétrahydraté et 115 ml d'alcool tert-butylique à 40°C.

- 5 La température de réaction est maintenue à 40°C pendant vingt heures après la fin de l'addition du peroxyde. Le mélange réactionnel brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice pour donner 16,2 g du composé du titre.

10

Exemple P19

Réaction du sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yle) avec l'alcool néopentylique

- On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yle) et de chlorure ferreux dans l'alcool néopentylique selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P20

Réaction de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec le néopentyl-glycol

- 20 On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux dans le néopentyl-glycol selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P21

- 25 Réaction du 4-octadécanoxyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec l'alcool tert-amylique

- On ajoute peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-octadécanoxyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux dans l'alcool tert-amylique selon 30 le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P22

Réaction de la 4-octadécanoxyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec l'alcool tert-butylique

- On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un 35 mélange de 4-octadécanoxyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine et de chlorure ferreux dans l'alcool tert-butylique selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P23Réaction de la 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le propylène-glycol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un
5 mélange de 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans le propylène-glycol selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P24Réaction de la 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one avec le triméthylène-glycol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one et de chlorure ferreux tétrahydraté dans le triméthylène-glycol selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P25Réaction du sébacate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) avec le 2-propanol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de sébacate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) et de chlorure ferreux tétrahydraté dans le 2-propanol selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P26Réaction de la 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le 1,4-butanediol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans le 1,4-butanediol selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Exemple P27Réaction de la 4-hexyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le pinacol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-hexyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans le pinacol selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

2000/0146

98

Exemple P28Réaction de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le 2-éthyl-1-hexanol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un
 5 mélange de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et
 de chlorure ferreux tétrahydraté dans le 2-éthyl-1-hexanol
 selon le mode opératoire de l'Exemple P18.

Les Exemples P38 à P47 montrent l'efficacité de divers métaux dans le présent procédé.

10

Exemple P384-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée à un débit d'environ 100 mmol par heure et, 15 simultanément, une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 40 à 45 ml d'eau est ajoutée à un débit de 35 à 50 mmol par heure à un mélange d'un sel métallique, d'un acide s'il est utilisé, de 25 ml d'eau et de 200 ml d'alcool tert-butylique 20 maintenu entre 35 et 45°C. Le mélange réactionnel est maintenu entre 35 et 45°C après l'addition de tous les corps réagissants et, dans certains cas, le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. La réaction est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse.

25 Les résultats sont énoncés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I

Formation de 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine en utilisant du
peroxyde d'hydrogène et divers métaux

30

mol % de métal ^a	mol % d'acide ^a	Moles de H ₂ O ₂ ^b	Rendement ^c
4 % CoCl ₂	10 % HCl	2,9	3 %
11 % MnCl ₂	10 % HCl	3,6	16 %
4 % NaVO ₃	Néant	1,5	<1 %
4 % CeCl ₃	Néant	1,5	<1 %
4 % TiCl ₃	60 % HCl	3,5	2 %
4 % VCl ₂	10 % HCl	2,2	1 %
4 % VCl ₃	10 % HCl	3,6	6 %

- (a) moles par mole de composé nitroxylé de départ ;
 (b) moles de peroxyde ajouté au mélange réactionnel par mole
 de composé nitroxylé de départ ; et
 (c) rendement par chromatographie en phase gazeuse d'après
 5 l'aire intégrée du composé du titre par rapport à l'aire
 totale de tous les composants du type amine à empêchement
 stérique présents dans le mélange réactionnel.

Exemple P3910 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine-4-one

Une solution de 1,0 g (15 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % dans 5 ml d'alcool *tert*-butylique est ajoutée en 30 minutes à 60°C à un mélange de 0,5 g (2,9 mmol) de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, 0,1 g (0,16 mmol) de chlorure de N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidène)-1,2-cyclohexanediaminomanganèse-II (catalyseur de Jacobsen) et 10 ml d'alcool *tert*-butylique. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à 60°C. La chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de 2,5 % du composé du titre dans le mélange réactionnel.

Exemple P4015 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine-4-one

On reprend le mode opératoire de l'Exemple P39 en utilisant 0,25 g (1,05 mmol) de chlorure de cobalt-II hexahydraté à la place du catalyseur de Jacobsen. La chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de 9 % du composé du titre dans le mélange réactionnel.

Exemple P4120 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 0,25 g (1,0 mmol) de sulfate de cuivre-II pentahydraté dans 5 ml d'eau est ajoutée à une solution de 0,16 g (1,0 mmol) de 2,2'-dipyridyle dans 120 ml d'alcool *tert*-butylique. On ajoute à cette solution 8,6 g (50 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

Une solution de 13,6 g (200 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé avec 13 ml d'alcool *tert*-butylique est ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel entre 23 et 40°C en trois heures. Le mélange est ensuite agité à la 5 température ambiante pendant 72 heures. La chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de 9 % du composé du titre dans le mélange réactionnel.

Exemple P42

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-

10 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 34,5 g (200 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 75 ml d'eau et une solution de 48,1 g (0,71 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 15 six heures à un mélange de 0,79 g (8,0 mmol) de chlorure de cuivre-I, 50 ml d'eau, 1,6 ml d'acide chlorhydrique à 37 % et 400 ml d'alcool *tert*-butylique entre 35 et 45°C. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. Le mélange réactionnel est chauffé entre 20 40 et 45°C et traité avec un total de 1,78 g de chlorure de cuivre-I, 4,4 ml d'acide chlorhydrique à 37 % et 85 g (1,25 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % pour faire réagir complètement le composé nitroxylé restant. Le traitement final selon le mode opératoire de l'Exemple P9 donne 38,6 g 25 d'un solide de couleur tan contenant 88 % du composé du titre d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Exemple P43

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-

30 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 50 ml d'eau et une solution de 31,5 g (0,46 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 35 trois et 4,5 heures, respectivement, à un mélange de 0,69 g (4,0 mmol) de chlorure de cuivre-II dihydraté, 25 ml d'eau, 0,8 ml d'acide chlorhydrique à 37 % et 200 ml d'alcool

tert-butylque entre 35 et 50°C. Le mélange réactionnel est maintenu entre 45 et 50°C et traité avec un total de 0,32 g de chlorure de cuivre-II dihydraté, 0,6 ml d'acide chlorhydrique à 37 % et 35,5 g (0,52 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % pour faire réagir complètement le composé nitroxylé restant. Le traitement final suivant le mode opératoire de l'Exemple P9 donne 17,1 g d'un solide d'un blanc cassé contenant 90 % du composé du titre d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

10 Exemple P44

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissoute dans 50 ml d'eau et une solution de 29,3 g (0,43 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en trois et 4,25 heures, respectivement, à un mélange de 1,0 g (4,0 mmol) de sulfate de cuivre-II pentahydraté, 25 ml d'eau, 0,6 ml d'acide sulfurique à 98 % et 200 ml d'alcool tert-butylque entre 35 et 50°C. Le mélange réactionnel est maintenu entre 45 et 50°C et traité avec un total de 0,44 g de sulfate de cuivre-II pentahydraté, 0,4 ml d'acide sulfurique à 98 % et 6,7 g (98 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % pour faire réagir complètement le composé nitroxylé restant. Le traitement final suivant le mode opératoire de l'Exemple P9 donne 19,1 g d'un solide blanc contenant 95 % du composé du titre d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Exemple P45

30 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 7,4 g (109 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % dans 10 ml d'eau est ajoutée goutte à goutte en cinq heures à un mélange entre 43 et 60°C préparé en ajoutant successivement 5 ml d'eau, 0,5 ml d'acide acétique cristallisble, 60 ml d'alcool tert-butylque et une solution de 5,4 g (31,4 mmol) de

2000/0146

102

4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 5 ml d'eau à 0,166 g (0,95 mmol) d'acétate ferreux. Une solution neuve de 4,4 g (65 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % et 4 ml d'eau est ensuite ajoutée au mélange réactionnel à 60°C. Le mélange est agité pendant une nuit à la température ambiante.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient 52 % du composé du titre et 41 % de matière de départ n'ayant pas réagi par rapport à la teneur initiale en composé nitroxylé.

Exemple P46

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On reprend le mode opératoire de l'Exemple P9 en utilisant un mélange de chlorure ferreux et de chlorure ferrique.

Exemple P47

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On reprend le mode opératoire de l'Exemple P9 en utilisant un mélange de chlorure ferrique et de poudre de fer à la place du chlorure ferreux.

Les Exemples P48 et P49 illustrent la réaction dans laquelle on utilise de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle à la place du peroxyde d'hydrogène.

Exemple P48

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 5,2 g (30 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dissous dans 20 ml d'eau et une solution de 7,8 g (61 mmol) d'hydroperoxyde de *tert*-butyle aqueux à 70 % sont ajoutées simultanément en 1 heure à un mélange de 0,33 g (1,2 mmol) de chlorure ferrique hexahydraté, 8 ml d'eau, 0,2 ml d'acide chlorhydrique à 37 % et 60 ml d'alcool *tert*-butylique entre 35 et 50°C. Le mélange réactionnel est maintenu à 45°C pendant 1 heure après l'addition, puis agité à la température ambiante

pendant trois jours. La chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de 3 % du composé du titre dans le mélange réactionnel.

Exemple P49

- 5 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On reprend le mode opératoire de l'Exemple P48 en utilisant le chlorure ferreux à la place du chlorure ferrique.

10 Exemple P50

- 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Cet exemple utilise le composé d'addition formé à partir d'urée et de peroxyde d'hydrogène à la place du peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 %.

On prépare une solution de 52,2 g (555 mmol) du composé d'addition urée-peroxyde d'hydrogène dissous dans 75 ml d'eau et une solution de 3 ml d'acide sulfurique concentré dissous dans 29 ml d'eau. Des portions des deux solutions sont ajoutées simultanément, en deux heures, à un mélange de 0,17 g (61 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 34,75 g (202 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, 410 ml d'alcool tert-butylique et 70 ml d'eau à une température de 40°C. On ajoute une nouvelle portion de 0,485 g de sulfate ferreux heptahydraté et le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à 45°C pendant 16 heures. Les solutions de peroxyde et d'acide restantes sont ajoutés simultanément au mélange réactionnel en sept heures à 45°C. On ajoute 1,8 ml d'acide sulfurique concentré et le mélange est agité à la température ambiante pendant 64 heures. Après chauffage du mélange entre 45 et 50°C pendant 6,5 heures, on ajoute 1,8 ml d'acide sulfurique concentré et 0,101 g de sulfate ferreux heptahydraté. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 45°C pendant 16 heures pour amener la concentration en composé nitroxylé à moins de 1 % de sa valeur initiale. Le mélange réactionnel est traité suivant un mode opératoire similaire à celui

décrit dans l'Exemple 20 pour donner 38,1 g (rendement : 77 %) de produit sous forme d'un solide blanc.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le produit réactionnel contient environ 94 % du 5 composé du titre.

Exemple P51

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Les Exemples 51 à 54 illustrent l'effet de différents acides sur le présent procédé.

Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 35 ml d'eau et une solution de 23,3 g (342 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 2,5 heures 15 et 6,5 heures, respectivement, à un mélange de 0,527 g (3,0 mmol) d'acétate ferreux, 20 ml d'eau, 2,3 g d'acide trifluoracétique et 200 ml d'alcool *tert*-butylique qui est maintenu à 43°C. Vers la fin de l'addition du peroxyde, on ajoute au mélange une solution de 0,347 g (2,0 mmol) 20 d'acétate ferreux et 1,25 g d'acide trifluoracétique dans 5 ml d'eau. Une nouvelle portion de 5,1 g (75 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ensuite ajoutée en 90 minutes, et le mélange réactionnel est agité pendant 15 heures entre 42 et 45°C. Le mélange réactionnel est 25 traité suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'Exemple P9 pour donner 17,5 g (rendement : 71 %) de produit sous forme d'un solide blanc.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le produit réactionnel contient environ 92 % 30 du composé du titre.

Exemple P52

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 35 ml d'eau et une solution de 31,6 g (464 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 2,5 heures 35

et 15 heures, respectivement, à un mélange de 0,561 g (3,1 mmol) d'oxalate ferreux dihydraté, 20 ml d'eau, 1,26 g d'acide oxalique dihydraté et 200 ml d'alcool tert-butylique qui est maintenu entre 43 et 65°C. Après l'addition du peroxyde, le mélange réactionnel est agité pendant sept heures entre 50 et 60°C. On ajoute au mélange réactionnel 1,26 g d'acide oxalique dihydraté et 0,380 g (2,2 mmol) d'oxalate ferreux dihydraté et l'agitation est poursuivie entre 65 et 80°C pendant sept heures.

10 L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient environ 86 % du composé du titre et moins de 4 % de la matière de départ par rapport à la teneur en amines à empêchement stérique.

Exemple P53

15 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 35 ml d'eau et une solution de 23,4 g (344 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 2,5 heures et 6 heures, respectivement, à un mélange de 0,563 g (2,0 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 10 ml d'eau, 1,3 ml d'acide méthanesulfonique et 200 ml d'alcool tert-butylique qui est maintenu à 45°C. Le mélange réactionnel est agité à 45°C pendant deux heures après la fin de l'addition du peroxyde.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient 85 % du composé du titre et moins de 2 % de la matière de départ par rapport à la teneur en amines à empêchement stérique.

30 Exemple P54

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 46,5 g (270 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 120,5 g d'alcool tert-butylique et 108 ml d'eau et une solution de 37,4 g (550 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont

ajoutées simultanément en 3 heures et 11,5 heures, respectivement, à un mélange de 3,5 g (12,9 mmol) de chlorure ferrique heptahydraté, 32 ml d'eau, 1,3 g d'acide phosphorique à 85 % et 292 ml d'alcool tert-butylque qui est 5 maintenu à 80°C. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C pendant 30 minutes après la fin de l'addition du peroxyde.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre qu'il reste moins de 1 % du composé nitroxylé de départ. L'excès de peroxyde est détruit par du sulfite 10 de sodium et le produit brut est filtré et traité avec du borohydrure de sodium dans de l'hydroxyde de sodium aqueux 14 molaire pour donner le composé du titre en un rendement de 71 % d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

15

Exemple P554-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Cet exemple montre qu'une solution du sel métallique peut être ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel au 20 cours de la réaction.

Une solution de 1,62 g (8,1 mmol) de chlorure ferreux tétrahydraté, 2 ml d'acide chlorhydrique à 37 % et 50 ml d'eau et une solution de 35,7 g (525 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 25 13 heures et 16 heures, respectivement, à un mélange de 34,5 g (200 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 100 ml d'eau et 400 ml d'alcool tert-butylque qui est maintenu à une température de 38 à 45°C. Le mélange réactionnel est chauffé entre 40 et 45°C pendant 30 huit heures après la fin de l'addition du peroxyde.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient 86 % du composé du titre et moins de 5 % du composé nitroxylé de départ.

Exemple P5635 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Les Exemples 56 à 57 montrent l'effet de l'augmentation de la température de réaction.

Une solution de 2 ml d'acide sulfurique à 98 % dans 30 ml d'eau et une solution de 27,1 g (398 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 5,5 heures à une solution de 0,119 g (0,43 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 70 ml d'eau, 34,6 g (201 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 410 ml d'alcool *tert*-butylique qui est maintenue à une température de 43 à 45°C. Le mélange réactionnel est chauffé à 45°C pendant 20 heures après la fin de l'addition du peroxyde.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient 73 % du composé du titre et 18 % du composé nitroxylé de départ.

Exemple P57

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 27,7 g (407 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % et 90 % d'une solution de 2,2 ml d'acide sulfurique à 98 % dans 30 ml d'eau sont ajoutés simultanément en 5,25 heures et 6,5 heures, respectivement, à une solution de 0,115 g (0,41 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 70 ml d'eau, 34,6 g (201 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 410 ml d'alcool *tert*-butylique qui est maintenue à une température de 63 à 68°C. La totalité du peroxyde est consommée après 6,5 heures.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient 76 % du composé du titre et 12 % du composé nitroxylé de départ.

Exemple P58

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 10,0 g (58,1 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 20 ml d'eau et une solution de 15 g (220 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 1,5 heure et 7 heures, respectivement, à une solution de 0,394 g (1,77 mmol) de phosphate ferrique tétrahydraté, 13 ml d'eau et 120 ml d'alcool *tert*-butylique qui est maintenue à une température

de 63 à 81°C. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. Une nouvelle portion de 1,0 g (15 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée et le mélange réactionnel est agité pendant 5 24 heures à 80°C pour amener la quantité du composé nitroxylé à moins de 1,5 % de la quantité initiale. L'excès de peroxyde est décomposé avec du sulfite de sodium.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient environ 89 % du 10 composé du titre par rapport à la teneur totale en amines à empêchement stérique.

Exemple P59

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

15 Une solution de 10,1 g (58,7 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 30 ml d'eau et une solution de 16,3 g (240 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 2 heures et 6 heures, respectivement, à une solution de 1,31 g 20 (1,76 mmol) de pyrophosphate ferrique, 20 ml d'eau et 120 ml d'alcool *tert*-butylique qui est maintenue à une température de 60 à 79°C. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit à la température ambiante. On ajoute au mélange réactionnel une solution de 15 ml d'alcool *tert*-butylique, 25 0,34 g (0,46 mmol) de pyrophosphate ferrique et 3,8 g (56 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 %. Le mélange est ensuite chauffé pendant dix heures entre 75 et 80°C. L'excès de peroxyde est décomposé avec du sulfite de sodium. Le mélange réactionnel est traité suivant un mode opératoire 30 similaire à celui décrit dans l'Exemple P9 pour donner 10,2 g (rendement : 71 %) de produit sous forme d'un solide blanc qui correspond au composé du titre d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Exemple P60

35 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Cet exemple illustre l'effet de l'association de deux sels métalliques différents dans le présent procédé.

Une solution de 0,13 g (0,52 mmol) de sulfate cuivrique pentahydraté, 1 ml d'acide sulfurique à 98 % et 15 ml d'eau et une solution de 13,6 g (200 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 5 3,5 heures et 4,25 heures, respectivement, à une solution préparée en ajoutant 17,4 g (101 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 50 ml d'eau à un mélange de 0,14 g (0,50 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 10 ml d'eau et 200 ml d'alcool *tert*-butylique. Le mélange réactionnel est maintenu entre 40 et 45°C pendant l'addition, puis il est agité pendant une nuit à la température ambiante.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que 77 % du composé de départ sont convertis en le composé du titre.

15

Exemple P61

Mélange d'adipate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

20

Une solution de 159 g (2,34 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée goutte à goutte à un mélange de 168,4 g d'un mélange d'adipate de bis[1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de glutarate de bis[1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] préparé 25 à partir de DBE-3® (diester de DuPont, ayant un rapport adipate de diméthyle:glutarate de diméthyle d'environ 9:1), 2,03 g (7,5 mmol) de chlorure ferrique hexahydraté, 1,5 ml d'acide chlorhydrique à 37 %, 1,9 ml d'alcool *tert*-butylique et 262 ml d'eau à une température de 40°C. Après un temps 30 total de réaction de 30 heures, la température est élevée à 70°C et l'on ajoute au mélange une solution de 71 g (1,04 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % en six heures. Après agitation du mélange pendant 13 heures à 65°C, on ajoute une autre portion de 71 g de peroxyde d'hydrogène 35 aqueux à 50 % en six heures et le mélange est agité à 65°C pendant 17 heures. L'excès de peroxyde est décomposé avec du sulfite de sodium. Le mélange est filtré pour enlever

les solides et la majeure partie de l'alcool tert-butylique et de l'eau est éliminée par co-distillation avec de l'heptane. Le résidu est extrait à l'acétate d'éthyle et la solution est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle pour donner 84,1 g d'un solide blanc fondant à 131,5-133°C. On obtient également une seconde récolte de 16,3 g d'un solide blanc fondant à 128-130°C.

L'analyse RMN montre que la structure du solide blanc correspond au produit réactionnel adipate/glutarate attendu.

Exemple P62

15 Mélange d'adipate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On reprend le mode opératoire indiqué dans l'Exemple P61 en utilisant un mélange d'adipate de bis[1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de glutarate de bis[1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] préparé à partir de DBE-2® (diester de DuPont, ayant un rapport adipate de diméthyle:glutarate de diméthyle d'environ 3:7) à la place de l'adipate de bis[1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et du glutarate de bis[1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] préparés à partir du DBE-3® décrit dans l'Exemple P61.

Exemple P63

30 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 34,6 g (201 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 50 ml d'eau et une solution de 25,2 g (370 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées simultanément en 4 heures et 8 heures, respectivement, à un mélange de 1,12 g (4,0 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté, 20 ml d'eau et 1 ml d'acide méthane-

sulfonique et 400 ml d'alcool *tert*-butylique qui est maintenu entre 80 et 85°C. Une solution de 0,506 g (1,8 mmol) de sulfate ferreux heptahydraté et 0,3 ml d'acide méthane-sulfonique dans 2 ml d'eau est ajoutée au mélange réactionnel pendant l'addition du peroxyde. Le mélange est agité entre 80 et 85°C pendant 30 minutes après l'addition du peroxyde. La chromatographie en phase gazeuse montre qu'il reste moins de 1 % du composé nitroxylé de départ. Le mélange réactionnel est traité suivant un mode opératoire similaire à celui de l'Exemple P9 pour donner 40,8 g d'un solide blanc qui contient 98 % du composé du titre d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Les exemples suivants illustrent encore les nouveaux composés.

15

Exemple 1Réaction de la 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one avec le cyclohexanol

Une solution de 55 g (0,49 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 30 % est ajoutée goutte à goutte en une période de 4,25 heures à un mélange de 23,5 g (0,14 mol) de 1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one et 4,0 g (0,020 mol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans 14 g (0,14 mol) de cyclohexanol et 150 g de cyclohexane. La température de réaction est maintenue à environ 40°C durant toute l'addition. Le mélange réactionnel est agité à 40°C pendant trois heures après la fin de l'addition du peroxyde. On ajoute une seconde portion de peroxyde d'hydrogène aqueux à 30 % (10 g, 0,09 mol) et le mélange réactionnel est chauffé à 40°C pendant sept heures. Après refroidissement du mélange à la température ambiante, on ajoute 5 g de sulfite de sodium. La température de réaction est prudemment élevée à 60°C pendant 1 heure pour décomposer l'excès de peroxyde. Après refroidissement, la phase organique est séparée, déshydratée sur sulfate de magnésium anhydre et concentrée pour donner 22,6 g d'une huile brune. L'huile est dissoute dans du cyclohexane et passée à travers du gel de silice avec du cyclohexane, puis un mélange éthanol/cyclohexane à 1:2 (en volume) pour donner 16,5 g d'une huile jaune.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse montre que le produit est un mélange contenant au moins quatre isomères de 1-(hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one.

5 Exemple 2

Sébacate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle])

Une solution de 73 g (0,64 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 30 % est ajoutée goutte à goutte en une période de 3,5 heures à un mélange de 30,0 g (0,059 mol) de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) et 4,7 g (0,024 mol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans 150 g d'alcool tert-butylique et 6 g d'eau. La température de réaction est maintenue à environ 40°C durant toute l'addition du peroxyde. Le mélange réactionnel est agité à 40°C pendant quatre heures après la fin de l'addition. Le mélange réactionnel est dilué avec 150 g d'acétate d'éthyle. On ajoute une portion de 100 g de solution aqueuse à 20 % de sulfite de sodium et le mélange réactionnel est agité pendant 1,5 heure entre 45 et 60°C pour décomposer l'excès de peroxyde. La phase aqueuse est extraite avec 100 g d'acétate d'éthyle et les phases organiques réunies sont lavées avec 200 g d'acide sulfurique à 5 %. Le solvant est évaporé en laissant 39,4 g d'un liquide jaune pâle qui est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle:isopropanol:hexane à 4:1:5 (en volume) pour donner 19,1 g (rendement : 49 %) du composé du titre sous forme d'une huile jaune pâle.

RMN de ^1H (CDCl_3) : $\delta = 3,65 \text{ ppm}$ (4H, $-\text{NOCH}_2-$).

30 Exemple 3

Réaction du sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) avec le cyclohexanol

Une solution de 70 g (0,62 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 30 % est ajoutée goutte à goutte en une période de 2,75 heures à un mélange de 32,4 g (0,063 mol) de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) et 5,0 g (0,025 mol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans

- 100 g de cyclohexanol. La température de réaction est maintenue entre 40 et 45°C durant l'addition. Le mélange réactionnel est ensuite agité à 40°C pendant cinq heures et, pendant ce temps, un supplément de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % (5,0 g, 0,74 mol) est ajoutée au mélange réactionnel en deux portions égales. Le lendemain, le mélange réactionnel est chauffé à 40°C, on ajoute une autre portion de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % (2,5 g, 0,037 mol) et le mélange est maintenu à 40°C pendant cinq heures de plus.
- 5 On ajoute 100 g d'une solution aqueuse à 20 % de sulfite de sodium au mélange et la température de réaction est maintenue à 70°C pendant 45 minutes pour décomposer l'excès de peroxyde d'hydrogène. Les phases organiques réunies sont concentrées pour donner 151 g de produit brut. On ajoute de l'eau et le cyclohexanol résiduel est éliminé par distillation à la vapeur. Les 50 g restants de produit brut sont purifiés par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange acétate d'éthyle:éthanol:hexane à 10:1:10 pour donner 32,9 g d'une huile.
- 10 L'analyse RMN montre que l'huile contient du sébacate de bis[1-(*trans*-2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] en plus d'autres isomères structuraux de ce sébacate.

Exemple 4

25 Réaction de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le cyclohexanol

Une solution de 50 g (0,74 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée goutte à goutte en une période de 1,75 heure à un mélange de 35,0 g (0,20 mol) de 30 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 10,0 g (0,050 mol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans 100 g de cyclohexanol. La température de réaction est maintenue entre environ 40 et 45°C durant toute l'addition. Lorsque l'addition du peroxyde est terminée, le mélange réactionnel est 35 agité à 40°C pendant cinq heures. Le mélange est refroidi à la température ambiante et l'on ajoute 100 g d'une solution aqueuse à 20 % de sulfite de sodium. Le mélange réactionnel

est chauffé prudemment à 60°C pendant 1 heure pour décomposer l'excès de peroxyde. Après addition d'acétone à la phase organique, le mélange brut de produits est filtré pour enlever les solides et le filtrat est concentré. On ajoute 5 de l'eau et le cyclohexanol résiduel est éliminé par distillation à la vapeur. Le produit brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle à 2:1 (en volume) pour donner 36,3 g d'une huile jaune.

10 L'analyse par spectrométrie de masse montre que l'huile est un mélange d'isomères de 1-(hydroxycyclohexyloxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de 1-(dihydroxycyclohexyloxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

15 Exemple 5

Réaction de la 2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-6-chloro-s-triazine avec le cyclohexanol

Une solution de 30 g (0,44 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajoutée en une période de 2 heures à un mélange de 39,4 g (0,070 mol) de 2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-6-chloro-s-triazine et 7,0 g (0,035 mol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans 150 g de cyclohexanol à une température de 20 à 40°C. Le mélange réactionnel est agité à 40°C pendant dix heures après la fin de l'addition du peroxyde et, pendant ce temps, on ajoute une autre portion de 19 g (0,28 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 %. On ajoute une autre portion de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % (25 g, 0,37 mol), tandis que le mélange réactionnel est chauffé entre 50 et 65°C pendant quatre heures. Le mélange réactionnel est traité avec 100 g d'une solution aqueuse à 20 % de sulfite de sodium à 60°C pendant 1 heure pour décomposer le peroxyde résiduel. La phase organique est concentrée en une huile brune qui est extraite trois fois avec du cyclohexane et une fois à l'acétate d'éthyle. Les extraits réunis sont concentrés pour donner 43,4 g d'un solide jaune.

Exemple 5A

2,4-bis(N-[1-(*trans*-2-hydroxycyclohexyloxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino)-
6-(2-hydroxyéthyl)amino-s-triazine

5 On fait réagir le produit obtenu dans l'Exemple 5 avec une solution d'éthanolamine et d'hydroxyde de sodium. Le mélange réactionnel brut est dilué avec de l'acétate d'éthyle et lavé à l'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle et les phases organiques réunies sont 10 concentrées. Le résidu est dissous dans de l'acétate d'éthyle et l'on ajoute du cyclohexane. Une huile brune est éliminée. La solution restante est concentrée pour donner 13,7 g de produit brut. Le produit brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un 15 mélange acétate d'éthyle/hexane à 2:1 (en volume), puis un mélange acétate d'éthyle/méthanol à 8:1 (en volume), pour donner 6,4 g d'une huile jaune. L'huile est dissoute dans l'éthanol et traitée avec du charbon décolorant à 60°C pendant 1 heure. Les solides sont enlevés par filtration et 20 le solvant est évaporé pour donner 6,5 g d'un solide d'un blanc cassé fondant à 67-80°C.

L'analyse RMN montre que le solide contient le composé du titre en plus d'un mélange d'isomères structuraux à substitution hydroxycyclohexyloxy et dihydroxycyclo-25 hexyloxy.

Exemple 6

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 50,7 g (0,75 mol) de peroxyde 30 d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé avec 25 ml d'alcool *tert*-butylique est ajoutée en deux heures à un mélange de 25,8 g (0,15 mol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, 8,95 g (0,045 mol) de chlorure ferreux tétra-hydraté et 110 ml d'alcool *tert*-butylique à 50°C. Le mélange 35 réactionnel est ensuite maintenu à 50°C pendant six heures et contrôlé par chromatographie en phase gazeuse. On ajoute une autre portion de 17,7 g (0,26 mol) de peroxyde d'hydro-gène à 50 % et le mélange réactionnel est chauffé à 50°C

pendant deux heures de plus pour réaliser une réaction complète du composé nitroxylé de départ. Le mélange réactionnel est filtré pour enlever les solides et le filtrat est dilué avec de l'eau. La solution dans l'alcool *tert*-butylique-eau est extraite trois fois avec du chlorure de méthylène et la phase aqueuse est extraite à fond avec de l'acétate d'éthyle pour donner 7,4 g du composé du titre. Les phases organiques réunies sont lavées une fois avec du chlorure de sodium saturé, déshydratées sur sulfate de magnésium anhydre et concentrées en laissant 21,7 g d'une huile orangée. L'huile orangée est purifiée par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange heptane:acétate d'éthyle à 3:2 pour donner une autre portion de 12,4 g du composé du titre et 4,2 g d'un composé ayant le même temps de rétention par chromatographie en phase gazeuse qu'un échantillon authentique de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one.

Les Exemples 6A à 6D illustrent l'effet de l'addition d'un ligand dans le procédé décrit dans l'Exemple 6.

20

Exemple 6A4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On ajoute 0,99 g (5,0 mmol) de chlorure ferreux tétrahydraté à 400 ml d'alcool *tert*-butylique qui est chauffé à 40°C. Le mélange est agité pendant 15 minutes et l'on ajoute 0,78 g (5,0 mmol) de 2,2'-dipyridyle à la solution d'alcool *tert*-butylique. La solution est ensuite agitée pendant cinq minutes et l'on ajoute 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine. Une solution de 49 g (0,72 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé avec 100 ml d'alcool *tert*-butylique est ajoutée au mélange réactionnel en une période de 10 heures entre 40 et 45°C. On ajoute ensuite une autre portion de 6 g (0,088 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 %, tandis que le mélange réactionnel est chauffé à 45°C pendant quatre heures jusqu'à ce que le composé nitroxylé de départ ait réagi. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre que le mélange réactionnel contient 6 % en aire de

1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, comparativement à 22 % en aire dans l'Exemple 6. Les solides sont enlevés par filtration et, après addition de 1,5 g de borohydrure de sodium, le filtrat est agité pendant 5 1 heure. Le filtrat est dilué avec de l'eau et le mélange est extrait à fond à l'acétate d'éthyle. L'extrait est concentré pour donner 24,2 g d'un solide cristallin de couleur tan clair ayant le même temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse qu'un échantillon authentique du composé du titre. Dans une expérience similaire, 10 le produit final est recristallisé plusieurs fois dans l'heptane pour donner 16,9 g (rendement : 69 %) du composé du titre fondant à 127-131°C.

Exemple 6B

15 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une solution de 32,3 g (475 mmol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % mélangé avec 35 ml d'alcool tert-butylque est ajoutée en six heures à un mélange entre 45 et 20 50°C préparé en ajoutant successivement 0,362 g (1,2 mmol) d'acide éthylènediamine-tétraacétique, 55 ml d'alcool tert-butylque et 17,2 g (100 mmol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine à une solution de 0,80 g (4 mmol) de chlorure ferreux dissous dans 5 ml d'eau. L'analyse par 25 chromatographie en phase gazeuse montre qu'il reste 15 % du composé nitroxylé de départ à la fin de l'addition du peroxyde. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure entre 45 et 50°C, puis pendant 72 heures à 25°C pourachever la réaction. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse 30 montre que le mélange réactionnel contient un rapport de 7-parties du composé du titre pour 1 partie de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one.

Exemple 6C

35 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On reprend le mode opératoire de l'Exemple 6B en utilisant l'oxyde de triphénylphosphine à la place de l'acide éthylènediamine-tétraacétique.

Exemple 6D4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On reprend le mode opératoire de l'Exemple 6B
5 en utilisant le sel disodique d'acide éthylènediamine-
tétraacétique à la place de l'acide éthylènediamine-tétra-
acétique.

Exemple 7Adipate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
10 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un
mélange d'adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine-4-yle) et de chlorure ferreux tétrahydraté
dans l'alcool *tert*-butylique entre 30 et 50°C. L'excès de
15 peroxyde est décomposé avec une solution aqueuse de sulfite
de sodium. La phase organique est concentrée et le produit
brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de
silice pour donner le composé du titre.

Exemple 8Glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
20 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un
mélange de glutarate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine-4-yle) et de chlorure ferreux tétrahydraté
25 dans l'alcool *tert*-butylique entre 30 et 50°C. L'excès de
peroxyde est décomposé avec une solution aqueuse de sulfite
de sodium. La phase organique est concentrée et le produit
brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel
de silice pour donner le composé du titre.

Exemple 9Succinate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
30 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un
mélange de succinate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-
35 pipéridine-4-yle) et de chlorure ferreux tétrahydraté
dans l'alcool *tert*-butylique entre 30 et 50°C. L'excès

de peroxyde est décomposé avec une solution aqueuse de sulfite de sodium. La phase organique est concentrée et le produit brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice pour donner le composé du titre.

5

Exemple 10

Sébacate de bis[1-(2-hydroxy-1-phénéthoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-10 pipéridine-4-yle) et de chlorure ferreux tétrahydraté dans l'alcool phénéthylique entre 30 et 50°C. L'excès de peroxyde est décomposé avec une solution aqueuse de sulfite de sodium. La phase organique est concentrée et le produit brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel 15 de silice pour donner le composé du titre.

Exemple 11

2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-
6-chloro-s-triazine

20 Un total de 40 g (0,59 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % est ajouté en deux portions en cinq heures à un mélange de 43,2 g (0,076 mol) de 2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino-6-chloro-s-triazine et 7,0 g (0,035 mol) de chlorure ferreux 25 tétrahydraté dans 150 g d'alcool *tert*-butylique et 15 g d'eau. On ajoute au mélange réactionnel une autre portion de 3 g (0,044 mol) de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 %, tandis que la température est maintenue entre 40 et 45°C pendant 2,25 heures. Le mélange réactionnel est dilué avec 30 100 g d'acétate d'éthyle. On ajoute 100 g d'une solution aqueuse à 20 % de sulfite de sodium et le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant 1 heure pour décomposer le peroxyde résiduel. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle et les phases organiques réunies sont 35 concentrées. Le produit brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate

d'éthyle à 1:1 (en volume) pour donner 54,1 g du composé du titre.

Exemple 12

2,4-bis{N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-

- 5 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino}-
6-(2-hydroxyéthyl)amino-s-triazine

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé intermédiaire préparé dans l'Exemple 11 avec l'éthanolamine et l'hydroxyde de sodium. La phase aqueuse 10 est enlevée et la phase restante est extraite au cyclohexane. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle à 1:2 (en volume) pour donner 4,1 g du composé du titre sous forme 15 d'un solide blanc fondant à 110-120°C.

RMN de ^1H (CDCl_3) : $\delta = 3,54$ ppm (q, 2H, NCH_2) ;
 $3,59$ ppm (s, 4H, NOCH_2).

Exemple 13

Réaction du produit de l'Exemple 11 avec

- 20 la N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine

On fait réagir le produit préparé dans l'Exemple 11 avec la N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine en un rapport molaire de 3:1. Le mélange de produits comprend de la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)- 25 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine et de la N,N',N""-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6- tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine.

30 Exemple 14

2,4-bis{N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-

- 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino}-
6-octylamino-s-triazine

La réaction du composé préparé dans l'Exemple 11 35 avec un excès d'octylamine donne le composé du titre sous forme d'un verre d'un blanc cassé fondant à 68-86°C.

Exemple 15

N,N'-bis{4,6-bis{N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino}-s-triazine-2-yl}-1,6-diaminohexane

5 Le composé du titre est préparé par la réaction du composé préparé dans l'Exemple 11 avec l'hexaméthylène-diamine.

Exemple 16A

Réaction de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec l'alcool tert-butylque

10 Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 50 % est ajoutée à un mélange de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans l'alcool *tert*-butylque entre 30 et 60°C. L'excès de 15 peroxyde est décomposé avec une solution aqueuse de sulfite de sodium. La phase organique est concentrée et le produit brut est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice pour donner un échantillon de 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

20 Exemple 16B

Méthacrylate de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yile

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé préparé dans l'Exemple 16A avec le méthacrylate de 25 méthyle.

Exemple 17

4-allyloxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Une suspension de 8,4 g (0,21 mol) d'hydrure de 30 sodium à 60 % dans l'huile minérale est ajoutée par portions à une solution de 49,1 g (0,20 mol) du composé obtenu dans l'Exemple 16A dans 500 ml de diglyme anhydre à 50°C. On ajoute ensuite 20,8 ml (29,1 g, 0,24 mol) de bromure d'allyle au mélange réactionnel en quelques heures et 35 le mélange est agité à 50°C pendant 7 heures. Le mélange réactionnel est refroidi et désactivé avec une solution d'acide chlorhydrique 2N. Après l'addition d'une solution

saturée de bicarbonate de sodium pour neutraliser l'excès d'acide, la phase organique est concentrée pour donner 47,5 g (rendement : 83 %) du composé du titre qui est une huile jaune.

5

Exemple 18

4-(2,3-époxypropoxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé préparé dans l'Exemple 16A avec l'épichlorhydrine.

10

Exemple 19

3-{{[[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yloxy]carbonyl]amino)méthyl}-3,5,5-triméthylcyclohexylcarbamate de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle

15

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé préparé dans l'Exemple 16A avec le 5-isocyanato-1-(isocyanatométhyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane (= diisocyanate d'isophorone).

Exemple 20

20

Hexane-1,6-dicarbamate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé préparé dans l'Exemple 16A avec le diisocyanate d'hexaméthylène.

25

Exemple 20A

Toluène-2,4-dicarbamate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

30

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé obtenu dans l'Exemple 16A avec le 2,4-diisocyanate de tolylène.

Exemple 20B

1,3,5-tris{[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yloxy]-carbonylaminohexyl}-2,4,6-trioxo-s-triazine

35

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé obtenu dans l'Exemple 16A avec la 1,3,5-tris[6-isocyanatohexyl]-2,4,6-trioxo-s-triazine (DESMODUR® N-3390).

Exemple 21Acrylate de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle

Le composé du titre est préparé par la réaction
5 du composé préparé dans l'Exemple 16A avec l'acrylate de
méthyle.

Exemple 222,4,6-tris{N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-
tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino}-s-triazine

10 Une solution de 40 g (0,35 mol) de peroxyde d'hydro-
gène aqueux à 30 % est ajoutée en 1,25 heure à un mélange
de 11,7 g (0,011 mol) de 2,4,6-tris[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétra-
méthylpipéridine-4-yl]butylamino}-s-triazine et 3,0 g
(0,015 mol) de chlorure ferreux tétrahydraté dans 100 g
15 d'alcool *tert*-butylique et 9 g d'eau. La température de
réaction est maintenue entre 60 et 65°C pendant l'addition
du peroxyde. Deux portions égales de 2 g (0,29 mol) de
peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutées au mélange
réactionnel, tandis que la température est maintenue à 60°C
20 pendant 9,5 heures. Après que le mélange réactionnel a été
dilué à l'acétate d'éthyle et refroidi à la température
ambiante, on ajoute 100 g d'une solution aqueuse à 20 %
de sulfite de sodium. Le mélange réactionnel est chauffé à
60°C pendant 1 heure pour décomposer l'excès de peroxyde.
25 La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle et les
phases organiques réunies sont concentrées. Le produit brut
est purifié par chromatographie instantanée sur gel de
silice avec un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle à 2:1
(en volume) pour donner une matière qui est triturée avec un
30 mélange cyclohexane/acétone à 1:1 (en volume) pour donner
4,0 g du composé du titre sous forme d'un solide blanc
fondant à 172-176°C.

Exemple 23ARéaction de la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one
35 avec l'alcool *tert*-butylique

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un
mélange de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one et

de chlorure ferreux dans l'alcool *tert*-butylique entre 30 et 60°C. L'excès de peroxyde est décomposé avec une solution aqueuse de sulfite de sodium. La phase organique est concentrée et le résidu est purifié par chromatographie instantanée pour donner la 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one désirée.

Exemple 23B

4-butylamino-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

10 Un mélange de butylamine, du composé préparé dans l'Exemple 23A et d'une quantité catalytique de catalyseur à 5 % de platine sur charbon est hydrogéné à 0,3 MPa en utilisant un appareil de Parr. Le catalyseur est enlevé par filtration et le solvant est évaporé pour donner le composé 15 du titre.

Exemple 24

4-triméthylsilyloxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On ajoute 6,4 ml (0,050 mol) de chlorotriméthylsilane en 15 minutes à un mélange de 12,25 g (0,050 mol) du composé obtenu dans l'Exemple 16A, 8,5 ml de triéthylamine et 125 ml de tétrahydrofurane anhydre à 60°C. Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 2 heures, puis agité à la température ambiante pendant 1 heure. Le solvant 25 est évaporé et le résidu est partagé entre de l'eau et du dichlorométhane. La phase organique est déshydratée sur sulfate de magnésium et concentrée pour donner 14,6 g (rendement : 92 %) du composé du titre sous forme d'une huile jaune.

30 Exemple 25

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On ajoute lentement une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 50 % à un mélange de 4-benzoyloxy-1-oxyl-35 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans l'alcool *tert*-butylique entre 30 et 60°C.

L'excès de peroxyde est décomposé par une solution aqueuse de sulfite de sodium. La phase organique est concentrée et le résidu est purifié par chromatographie instantanée pour donner le composé du titre.

5

Exemple 26

1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[3-(triméthylsilyl)-propoxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Le composé du titre est préparé en faisant réagir le composé préparé dans l'Exemple 17 avec le triméthylsilane et 10 l'acide hexachloroplatinique-IV dans l'alcool isopropylique.

Exemple 26A

1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[3-(diéthylméthylsilyl)-propoxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Un mélange de 28,5 g (0,10 mol) du composé obtenu 15 dans l'Exemple 17, 14,5 ml (0,10 mol) de diéthylméthylsilane et 1 ml d'une solution à 2 % d'acide hexachloroplatinique-IV dans l'alcool isopropylique est chauffé au reflux pendant 4 heures. Le mélange réactionnel est distillé sous vide pour donner une huile visqueuse jaune pâle. La spectroscopie 20 de masse révèle que le produit réactionnel possède un ion moléculaire de 387, ce qui est en accord avec la formation du composé du titre.

Exemple 27

Tétrakis{3-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yloxy]propyl}-1,3,5,7-tétraméthylcyclotérasiloxane

Le composé du titre est préparé en chauffant un mélange de 30,3 g (0,106 mol) du composé obtenu dans l'Exemple 17, 6,3 ml (0,026 mol) de 1,3,5,7-tétraméthyl-30 cyclotérasiloxane et 1 ml d'une solution à 2 % d'acide hexachloroplatinique-IV dans l'alcool isopropylique à 100°C pendant 4 heures. Le mélange réactionnel est refroidi et partagé entre du dichlorométhane et de l'eau. La phase organique est filtré et concentrée sous pression réduite 35 pour donner 31,7 g (rendement : 98 %) du composé du titre sous forme d'une huile visqueuse orangée.

Exemple 28

Poly{[3-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yloxy]propyl]méthyl}silane

Le composé du titre est préparé par la réaction du 5 composé préparé dans l'Exemple 17 avec le poly(méthylsilane) et l'acide hexachloroplatinique-IV dans l'alcool isopropylique.

Exemple 29

Poly{[3-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yloxy]propyl]méthyl}siloxane terminé par des motifs triméthylsiloxy

Le composé du titre est préparé en chauffant un mélange de 29,6 g (0,104 mol) du composé obtenu dans l'Exemple 17, 6,8 g (0,004 mol) de poly(méthylhydrosiloxane) 15 terminé par des motifs triméthylsiloxy, ayant un poids moléculaire moyen de 1700, et 1 ml d'une solution à 1 % d'acide hexachloroplatinique-IV dans l'alcool isopropylique à 100°C pendant 1 heure. La masse polymère résultante est partiellement dissoute dans du dichlorométhane chaud et la 20 suspension est extraite à l'eau chaude. La phase organique est concentrée pour donner 34,7 g du composé du titre sous forme d'un solide caoutchouteux blanc.

Analyse : Calculé pour $C_{439,5}H_{910}N_{25,5}O_{103}Si_{27,5}$
(n = 25,5 dans la matière de départ) :

25 Trouvé : C-58,82 ; H-10,21 ; N-3,97

Trouvé : C-59,62 ; H-10,11 ; N-3,08.

Exemple 30

Mélange de glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et d'adipate de 30 bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yle]

Un mélange du composé préparé dans l'Exemple 16A, d'un mélange d'esters diméthyliques DBE-2 (DuPont) et d'amidure de lithium est chauffé au reflux dans du xylène. 35 Le méthanol est éliminé du mélange réactionnel par distillation. Le mélange réactionnel est désactivé avec un acide

minéral dilué et la phase organique est lavée à l'eau et déshydratée sur sulfate de magnésium anhydre. La solution xylénique est évaporée sous pression réduite en donnant le mélange de composés du titre.

Exemple 30A

5 Mélange d'adipate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

10 Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 50 % est ajoutée goutte à goutte à un mélange de chlorure ferrique, d'acide chlorhydrique aqueux, d'eau, d'alcool t-butylque et d'adipate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) et de glutarate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) préparés à partir du diester DBE-3 (DuPont®). L'excès de peroxyde est décomposé avec une solution aqueuse de sulfite de sodium. Le mélange réactionnel est filtré et les solvants sont évaporés. Le résidu est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle pour donner 20 le composé du titre sous forme d'un solide blanc, P.F. 131,5-133°C.

Exemple 30B

25 Mélange de glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de succinate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

Le mélange du titre est préparé lorsqu'on reprend le mode opératoire de l'Exemple 30 avec DBE-9, un mélange 30 d'esters diméthyliques (DuPont).

Exemple 31

Réaction du sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) avec l'alcool néopentylique

Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est 35 ajoutée à un mélange de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) et de chlorure ferreux

dans l'alcool néopentylique selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 32

Réaction de la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one

5 avec le néopentyl-glycol

Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est ajoutée à un mélange de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one et de chlorure ferreux dans le néopentylglycol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

10 Exemple 33

Réaction de la 4-octadécanoyloxy-1-oxyl-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec

l'alcool tert-amyle

Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est ajoutée à un mélange de 4-octadécanoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux dans l'alcool tert-amyle selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 33A

Réaction de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-

20 pipéridine avec le 2-méthyl-2-butanol

Une solution de 34,5 g (0,20 mol) de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans 50 ml d'eau et 22,5 g de peroxyde d'hydrogène aqueux à 50 % sont ajoutés entre 90 et 95°C à un mélange contenant un total de 1,88 g de sulfate ferreux heptahydraté, 2,05 g d'acide méthanesulfonique, 20 ml d'eau et 450 ml de 2-méthyl-2-butanol (alcool t-amyle). La réaction est achevée en 6 heures. Le mélange réactionnel est filtré pour enlever les solides et le filtrat est agité avec du sulfite de sodium, puis avec du borohydrure de sodium basique. La phase aqueuse est éliminée et la phase organique est concentrée et purifiée par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle pour donner 46,3 g d'une huile jaune. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse-spectroscopie de masse révèle que le produit est un mélange de 3 composants principaux, ayant tous un poids moléculaire

de 259, ce qui correspond à l'addition d'alcool *t*-amylique sur le composé nitroxylé de départ.

Exemple 33B

Trans-estérification du produit réactionnel

5 de l'Exemple 33A avec le stéarate de méthyle

Un mélange de 44,8 g (0,173 mol) du produit réactionnel obtenu dans l'Exemple 33A, 47,1 g (0,158 mol) de stéarate de méthyle, 0,223 g d'amidure de lithium et de toluène est chauffé au reflux. Le méthanol est éliminé du mélange réactionnel par distillation en même temps qu'une partie du toluène. Le mélange réactionnel est désactivé avec de l'acide acétique dilué et lavé successivement avec de l'eau, une solution aqueuse diluée de bicarbonate de sodium et une solution saturée de chlorure de sodium. La solution toluénique est déshydratée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée pour donner un solide. Une purification par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle donne 70,0 g d'un solide d'un blanc cassé, P.F. 38-43°C.

Exemple 34

20

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributylétain à une solution de 2-bromocyclohexanol et d'un excès de 4-benzoyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans du chlorobenzène. Le mélange est chauffé pour faciliter la réaction. Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/acétate d'éthyle pour donner le composé du titre sous forme d'un mélange d'isomères *cis/trans*.

Exemple 35

4-hydroxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Le composé du titre est préparé par chauffage du composé préparé dans l'Exemple 34 dans une solution d'hydroxyde de potassium dans du méthanol.

Exemple 36Réaction de la 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec le propylène-glycol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange
5 de 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans du propylène-glycol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 37Réaction de la 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec le triméthylène-glycol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans du triméthylène-glycol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 38Sébacate de bis[1-(2-hydroxyéthoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-yle]

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributyletain à une solution de 2-iodoéthanol et d'un excès de 20 sébacate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ylole dans du chlorobenzène. Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/acétate d'éthyle, pour donner le composé du titre.

Exemple 39Réaction du sébacate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-ylole) avec l'isopropanol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de sébacate de bis(1-oxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine-4-ylole) et de chlorure ferreux tétrahydraté dans 30 l'isopropanol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 40Réaction de la 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine avec le 1,4-butanediol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-benzoyloxy-1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans du 1,4-butanediol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 41Réaction de la 4-hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le pinacol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un
5 mélange de 4-hexyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans du pinacol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 42Réaction de la 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one avec le glycérol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one et de chlorure ferreux tétrahydraté dans du glycérol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 43Réaction de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec du 2-éthyl-1-hexanol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et 20 de chlorure ferreux tétrahydraté dans du 2-éthyl-1-hexanol selon le mode opératoire de l'Exemple 25.

Exemple 441-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-hexadécanoyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Un mélange de 12,11 g (49,4 mmol) du composé obtenu dans l'Exemple 16A, 12,11 g (44,8 mmol) d'hexadécanoate de méthyle (palmitate de méthyle), 0,76 g d'amidure de lithium et de toluène est chauffé au reflux. Le méthanol est éliminé du mélange réactionnel par distillation en même temps qu'une partie du toluène. Le mélange réactionnel est désactivé avec de l'acide acétique dilué et lavé successivement avec du méthanol aqueux, une solution aqueuse diluée de bicarbonate de sodium et une solution saturée de chlorure de sodium. La solution toluénique est déshydratée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée pour donner un solide. Une purification par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle donne

18 g d'un solide. Une recristallisation dans du méthanol donne 10,7 g du composé du titre sous forme d'un solide blanc, P.F. 60-64°C.

Exemple 44A

- 5 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-eicosanoyloxy-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Un mélange de 8,40 g (34,2 mmol) du composé obtenu dans l'Exemple 16A, 10,17 g (31,1 mmol) d'eicosanoate de méthyle, 0,35 g d'amidure de lithium et de toluène est 10 chauffé au reflux. Le mélange réactionnel est désactivé avec de l'acide acétique dilué et lavé successivement avec du méthanol aqueux, une solution aqueuse diluée de bicarbonate de sodium et une solution saturée de chlorure de sodium. La solution toluénique est déshydratée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée en laissant un solide qui est purifié par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle pour donner 9,9 g du composé du titre sous forme d'un solide blanc, P.F. 69-73°C.

Exemple 44B

- 20 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-(2-éthylhexanoyloxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Un mélange de 51,6 g (0,210 mol) du composé obtenu dans l'Exemple 16A, 30,6 g (0,193 mol) de 2-éthylhexanoate de méthyle, 1,26 g d'amidure de lithium et de toluène est 25 chauffé au reflux. Le méthanol est éliminé du mélange réactionnel par distillation en même temps qu'une partie du toluène. Le mélange réactionnel est désactivé avec de l'acide acétique dilué et lavé successivement avec du méthanol aqueux, une solution aqueuse diluée de bicarbonate 30 de sodium et une solution saturée de chlorure de sodium. La solution toluénique est déshydratée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée en laissant un liquide jaune. Une purification par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle 35 donne 51,0 g du composé du titre sous forme d'une huile jaune pâle.

Exemple 44C1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-dodécanoxy-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Un mélange de 72,7 g (0,297 mol) du composé obtenu
 5 dans l'Exemple 16A, 51,9 g (0,242 mol) de dodécanoate de méthyle (laurate de méthyle), 0,43 g d'amidure de lithium et de toluène est chauffé au reflux. Le méthanol est éliminé du mélange réactionnel par distillation en même temps qu'une partie du toluène. Le mélange réactionnel est désactivé avec
 10 de l'acide acétique dilué et lavé successivement avec du méthanol aqueux, une solution aqueuse diluée de bicarbonate de sodium et une solution saturée de chlorure de sodium. La solution toluénique est déshydratée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée en laissant un solide. Une
 15 purification par chromatographie instantanée sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle donne 96,7 g du composé du titre sous forme d'un solide blanc, P.F. 46-48°C.

Exemple 4520 Réaction de la N,N',N'',N'''-tétrakis{2,4-bis[N-(1-oxyl-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-
s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine
avec le cyclohexanol

Un mélange de N,N',N'',N'''-tétrakis{2,4-[N-(1-oxyl-
 25 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-
6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine dans du cyclohexanol est amené à réagir avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et de chlorure ferreux tétrahydraté selon le mode opératoire de l'Exemple 4. On obtient un solide blanc
 30 fondant à 133-175°C.

Exemple 46Réaction de la 2,4,6-tris[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine avec le cyclohexanol

Un mélange de 2,4,6-tris[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétra-
 35 méthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine et de cyclohexanol est amené à réagir avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et du chlorure ferreux tétrahydraté

2000/0146

134

selon le mode opératoire de l'Exemple 4. On obtient une huile brun clair.

Exemple 47

Sébacate de bis[1-(3-hydroxypropoxy)-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributylétain à une solution de 3-bromo-1-propanol et d'un excès de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) dans du chlorobenzène. Le mélange est chauffé pour faciliter la réaction. Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/acétate d'éthyle, pour donner le composé du titre.

Exemple 48

Sébacate de bis[1-(12-hydroxy-1-dodécyloxy)-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributylétain à une solution de 12-bromo-1-dodécanol et d'un excès de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) dans du chlorobenzène. Le mélange est chauffé pour faciliter la réaction. Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/acétate d'éthyle, pour donner le composé du titre.

Exemple 49

Sébacate de bis[1-(2-hydroxypropoxy)-

2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributylétain à une solution de 1-bromo-2-propanol et d'un excès de sébacate de bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) dans du chlorobenzène. Le mélange est chauffé pour faciliter la réaction. Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/acétate d'éthyle, pour donner le composé du titre.

Exemple 50

Réaction du produit de l'Exemple 11 avec

la N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine

On fait réagir de la N,N'-bis(3-aminopropyl)-éthylènediamine avec le produit préparé dans l'Exemple 11 en un rapport molaire de 1:3,0 à 1:3,5. Le mélange de produits

comprend de la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, de la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine et de la N,N',N",N""-tétrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine.

10

Exemple 51

N,N',N",N""-tétrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine

15

Le composé du titre est préparé par addition de

peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de N,N',N",N""-tétrakis{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, de chlorure ferreux et d'alcool *tert*-butylique selon le mode opératoire de l'Exemple 7.

20

Exemple 51A

N,N',N"-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine

25

Le composé du titre est préparé par addition de

peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de N,N',N"-tris{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, de chlorure ferreux et d'alcool *tert*-butylique selon le mode opératoire de l'Exemple 7.

30

Exemple 51B

N,N',N"-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine

35

Le composé du titre est préparé par addition de

peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de N,N',N"-tris{2,4-bis[N-(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine,

de chlorure ferreux et d'alcool *tert*-butylique selon le mode opératoire de l'Exemple 7.

Exemple 52

Réaction du produit de l'Exemple 11 avec

5 la N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine

On fait réagir de la N,N'-bis(3-aminopropyl)-éthylènediamine et le produit préparé dans l'Exemple 11 en un rapport molaire de 1:4,0. Le mélange de produits comprend de la N,N',N"-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine, de la N,N',N""-tris{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine et de la N,N',N",N""-tétrakis{2,4-bis[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-6-yl}-3,3'-éthylènediiminodipropylamine.

Exemple 53A

20 2-{N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino}-4,6-dichloro-s-triazine

On fait réagir le composé préparé dans l'Exemple 23B avec une quantité équimolaire de chlorure cyanurique et du bicarbonate de sodium à 0°C pour obtenir le composé du titre.

Exemple 53B

25 N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine

Le composé du titre est préparé par hydrogénéation à 345 kPa du composé obtenu dans l'Exemple 23A, d'hexaméthylènediamine, de méthanol et d'une quantité catalytique 30 de platine à 5 % sur charbon.

Exemple 53C

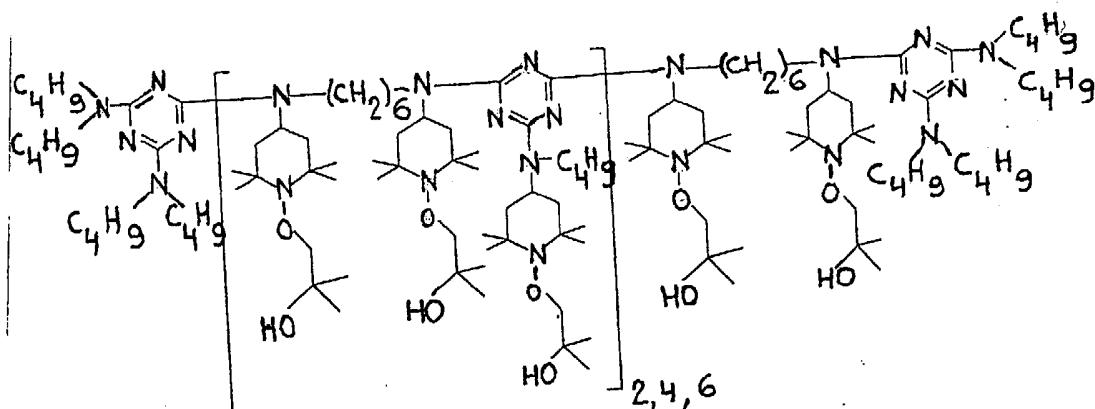
35 N,N'-bis{2-[N-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino}-4-chloro-s-triazine-6-yl)-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine

Le composé du titre est préparé par réaction des deux composés préparés dans les Exemples 53A et 53B en

un rapport molaire de 2:1 dans du xylène entre 60 et 80°C avec de l'hydroxyde de sodium comme accepteur d'acide.

Exemple 53D

- Oligomère de N-[2-[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine terminé par des groupes 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yle
- Les composés préparés dans les Exemples 53B et 53C sont mélangés ensemble en un rapport molaire de 2:1 dans une solution dans du xylène entre 100 et 160°C avec de l'hydroxyde de sodium comme accepteur d'acide. Le mélange réactionnel est ensuite traité avec de la 2,4-bis(dibutylamino)-6-chloro-s-triazine dans les mêmes conditions pour donner un produit oligomère ayant un faible nombre (2, 4, 6, 8) de motifs récurrents terminé par les fragments 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yle comme on le voit dans la structure ci-dessous.



Exemple 54

- Oligomère de N-[2-[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine terminé par des groupes 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yle
- On mélange ensemble de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine et de la N,N'-bis-

2000/0146

138

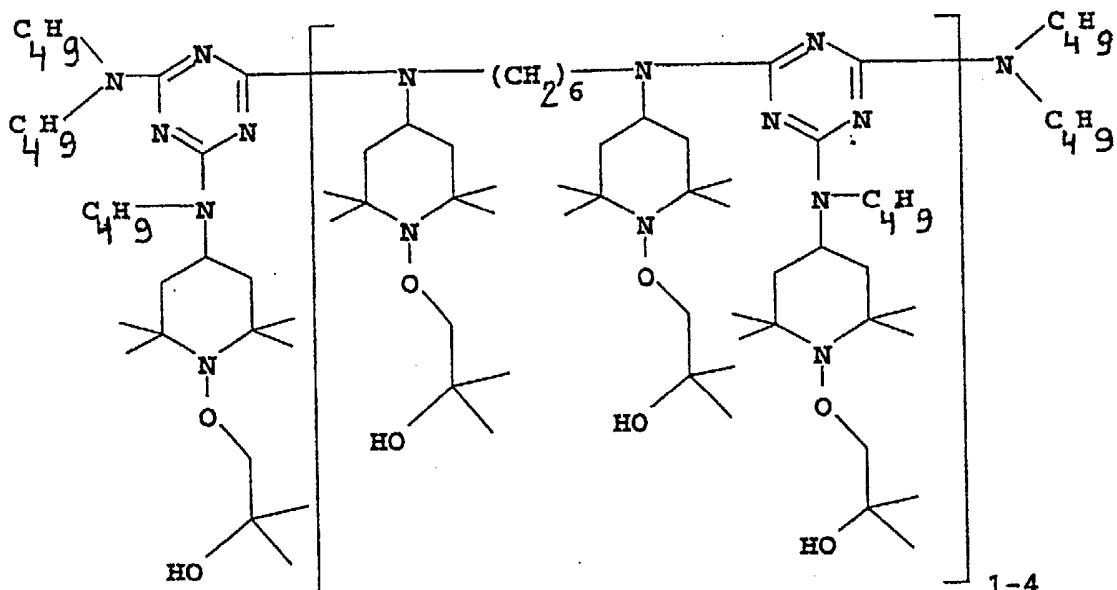
{2-[N-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino]-4-chloro-s-triazine-6-yl}-N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine en un rapport molaire de 2:1 dans du xylène entre 100 et 160°C avec de l'hydroxyde de sodium comme accepteur d'acide. Le mélange réactionnel est ensuite traité avec de la 2,4-bis(dibutylamino)-6-chloro-s-triazine dans les mêmes conditions. Le mélange d'oligomères résultant est chauffé avec de l'hydroperoxyde de tert-butyle et une quantité catalytique de trioxyde de molybdène dans un solvant inerte tel que le 1,2-dichloréthane pour former les composés N-oxylés correspondants. On ajoute ensuite du peroxyde d'hydrogène aqueux au mélange des composés N-oxylés et du chlorure ferreux tétrahydraté dans de l'alcool tert-butyle selon le mode opératoire de l'Exemple 7. Le produit final est un mélange d'oligomères comme dans l'Exemple 53D, bien que les rapports des composants individuels puissent ne pas être les mêmes que dans l'Exemple 53D.

Exemple 55

20 Oligomère de N-{2-[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl}-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine terminé par des groupes 2-dibutylamino-4-{N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-butylamino}-s-triazine-6-yle

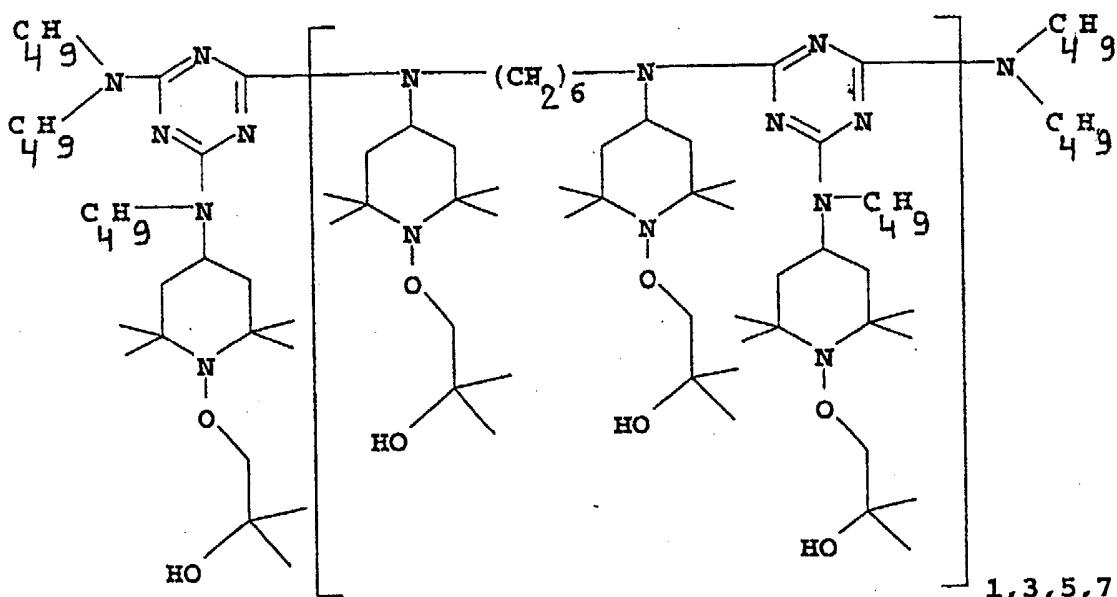
25

Le composé du titre est préparé en chauffant un mélange des composés préparés dans les Exemples 53A et 53B en un rapport molaire de 1,33 à 1,0 dans du xylène entre 30 100 et 160°C en utilisant de l'hydroxyde de sodium comme accepteur d'acide. On ajoute ensuite de la dibutylamine au mélange réactionnel dans les mêmes conditions pourachever la réaction. Le produit est un mélange d'oligomères qui contiennent 1 à 4 motifs récurrents comme le montre la 35 structure ci-dessous.

Exemple 56

Oligomère de N-[2-[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-
4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-
5 tétraméthylpipridine-4-yl]-1,6-hexanediamine terminé
par des groupes 2-dibutylamino-4-{N-[1-(2-hydroxy-
2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipridine-4-yl]-
butylamino}-s-triazine-6-yle

Le composé du titre est préparé en chauffant un
 10 mélange des composés préparés dans les Exemples 53B et 53C
 en un rapport molaire de 0,5:1 dans du xylène entre 100 et
 160°C en utilisant de l'hydroxyde de sodium comme accepteur
 d'acide. On ajoute ensuite de la dibutylamine au mélange
 réactionnel dans les mêmes conditions pour achever la
 15 réaction. Le produit est un mélange d'oligomères qui
 contiennent 1, 3, 5 et 7 motifs récurrents comme le montre
 la structure ci-dessous.

Exemple 57

Oligomère de $N-(2-[N-[1-(2\text{-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl)-N,N'$ -bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine terminé par des groupes 2-dibutylamino-4-{ $N-[1-(2\text{-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-butylamino}$ }-s-triazine-6-yle

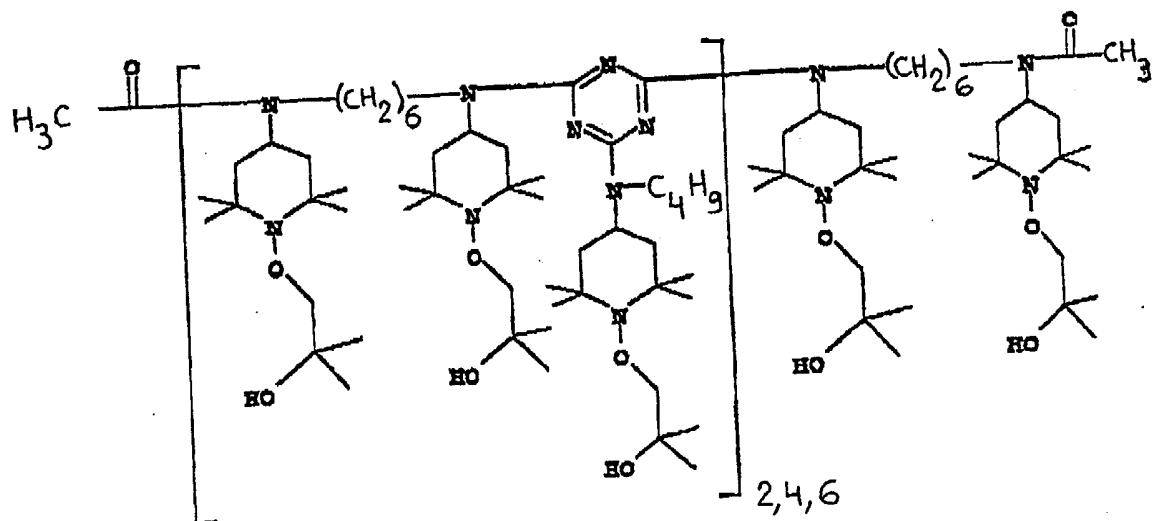
On mélange ensemble de la N,N' -bis(2,2,6,6-tétra-
10 méthylpipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine et de la N,N' -bis-
(2-[$N-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)$]butylamino)-
4-chloro-s-triazine-6-yl)- N,N' -bis(2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine en un rapport molaire de
0,5:1 dans du xylène entre 100 et 160°C avec de l'hydroxyde
15 de sodium comme accepteur d'acide. Le mélange réactionnel
est ensuite traité avec la dibutylamine dans les mêmes
conditions. Le mélange d'oligomères résultant est traité
avec de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle et une quantité
catalytique de trioxyde de molybdène dans un solvant inerte
20 tel que le 1,2-dichloréthane pour former les composés
 N -oxylés correspondants. On ajoute ensuite du peroxyde
d'hydrogène aqueux au mélange des composés N -oxylés et du
chlorure ferreux tétrahydraté dans de l'alcool *tert*-butylique

selon le mode opératoire de l'Exemple 7. Le produit final est un mélange d'oligomères tels que préparés dans l'Exemple 56, bien que les rapports des composants individuels puissent ne pas être les mêmes que ceux du produit de l'Exemple 56.

Exemple 58

Oligomère de N-[2-[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-s-triazine-4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine terminé par des groupes acétyle

Les composés préparés dans les Exemples 53B et 53C sont mélangés ensemble en un rapport molaire de 2:1 dans du xylène entre 100 et 160°C en utilisant de l'hydroxyde de sodium comme accepteur d'acide. Lorsque la réaction est terminée, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. On ajoute de l'anhydride acétique au mélange réactionnel à la température ambiante et le mélange est ensuite chauffé à 130°C. Le mélange brut est refroidi et neutralisé avec du carbonate de potassium. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le produit est un mélange d'oligomères qui contiennent 2, 4 et 6 motifs récurrents comme le montre la structure ci-dessous.



Exemple 59

- Oligomère de N-[2-[N-[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]butylamino]-
s-triazine-4-yl]-N,N'-bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
5 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl]-1,6-hexanediamine
terminé par des groupes acétyle

On répète l'Exemple 54, mais en utilisant l'anhydride acétique à la place de la 2,4-bis(dibutylamino)-6-chloro-s-triazine selon le mode opératoire de l'Exemple 58.
10 Le produit final est un mélange d'oligomères tel que décrit dans l'Exemple 58, bien que les rapports des composants puissent ne pas être identiques à ceux du produit préparé dans l'Exemple 58.

Exemple 60

- 15 Poly[méthacrylate de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

Le composé du titre est préparé par polymérisation radicalaire du composé obtenu dans l'Exemple 16B. Le poids moléculaire moyen du polymère est de 1500 à 3000 u.m.a.

20 Exemple 61

- Poly[acrylate de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

Le composé du titre est préparé par polymérisation radicalaire du composé obtenu dans l'Exemple 21. Le poids moléculaire moyen du polymère est de 1500 à 3000 u.m.a.

Exemple 62

- 1,4-bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yloxy)-
2-butanol

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributylétain à une solution de 1,4-dibromo-2-propanol et d'un excès de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans du chlorobenzène. Le mélange est chauffé pour faciliter la réaction. Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/ acétate d'éthyle, pour donner le composé du titre.

Exemple 631,3-bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yloxy)-2-propanol

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributyletain à une solution de 1,3-dibromo-2-propanol et d'un excès de 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans du chlorobenzène. Le mélange est chauffé pour faciliter la réaction. Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/acétate d'éthyle, pour donner le composé du titre.

Exemple 64
2-hydroxy-2-méthylpropane-1,3-diyl-bis(sébacate de [1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de (1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle))

Le composé du titre est isolé par chromatographie en phase liquide à haute pression du produit réactionnel brut obtenu dans l'Exemple 2.

Exemple 65
1,3-bis(4-octadécanoxyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yloxy)-2-méthyl-2-propanol

On ajoute du peroxyde d'hydrogène aqueux à un mélange de 4-octadécanoxyloxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de chlorure ferreux tétrahydraté dans de l'alcool *tert*-butylique entre 30 et 50°C. L'excès de peroxyde est décomposé par une solution aqueuse de sulfite de sodium. La phase organique est concentrée pour donner un mélange qui contient de la 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-octadécanoxyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et le composé du titre. Le composé du titre est séparé du mélange par chromatographie en phase liquide à haute pression.

Exemple 66
1,3-bis(4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yloxy)-2-méthyl-2-propanol

Le composé du titre est isolé par chromatographie en phase liquide à haute pression du produit réactionnel brut obtenu dans l'Exemple 16A.

Exemple 671,3-bis(4-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yloxy)-2-méthyl-2-propanol

Le composé du titre est isolé par chromatographie
5 en phase liquide à haute pression du produit réactionnel
brut obtenu dans l'Exemple 23A.

Exemple 68Hexanoate de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle

10 Le composé du titre est préparé en chauffant
un mélange d'hexanoate de méthyle, du composé préparé
dans l'Exemple 16A, d'amidure de lithium et de xylène
au reflux, tandis que le méthanol est éliminé par distil-
lation.

15 Exemple 69

4-benzoyloxy-1-(2-hydroxyéthoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine

On ajoute goutte à goutte de l'hydrure de tributyl-
étain à une solution de 2-iodoéthanol et de 4-benzoyloxy-
20 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dans du chlorobenzène.
Le mélange réactionnel brut est passé à travers du gel de
silice avec de l'heptane, puis un mélange heptane/acétate
d'éthyle, pour donner le composé du titre.

Exemple 70

25 4-hydroxy-1-(2-hydroxyéthoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-
pipéridine

Le composé du titre est préparé en chauffant une
solution méthanolique du composé obtenu dans l'Exemple 69
avec de l'hydroxyde de potassium.

30 Exemple 71

Poly[succinate de 4-hydroxy-1-(2-hydroxyéthoxy)-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

Le composé du titre est préparé en faisant
réagir des quantités approximativement équimolaires
35 de succinate de diméthyle et du composé préparé dans
l'Exemple 70.

Exemple 72

Poly[succinate de 4-hydroxy-1-(2-hydroxycyclohexyloxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

Le composé du titre est préparé en faisant réagir
 5 des quantités approximativement équimolaires de succinate
 de diméthyle et du composé préparé dans l'Exemple 35.

Exemple 73

1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-octadécanoyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

10 Un mélange de stéarate de méthyle, du composé
 préparé dans l'Exemple 16A et d'une quantité catalytique
 d'amidure de lithium est chauffé au reflux dans du xylène.
 Le méthanol est éliminé du mélange réactionnel par distil-
 lation. Le mélange réactionnel est désactivé avec un acide
 15 dilué. La phase organique est concentrée et le produit brut
 est purifié par chromatographie instantanée sur gel de
 silice pour donner le composé du titre sous forme d'un
 solide blanc fondant à 51-56°C.

Exemple 73A

20 1-(4-octadécanoyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yloxy)-2-octadécanoyloxy-2-méthylpropane

Le composé du titre est préparé par réaction du
 composé préparé dans l'Exemple 16A avec un excès de stéarate
 de méthyle et une quantité catalytique d'amidure de lithium
 25 dans du xylène.

Exemple 74

4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phénéthoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Le composé du titre est préparé par chauffage d'une
 30 solution méthanolique du composé obtenu dans l'Exemple 10
 avec de l'hydroxyde de potassium.

Exemple 75

Poly[succinate de 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phényléthoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle]

35 Le composé du titre est préparé par réaction de
 quantités approximativement équimolaires de succinate de
 diméthyle et du composé obtenu dans l'Exemple 74.

2000/0146

146

Exemple 76

Stabilisation d'oléfines thermoplastiques

Des éprouvettes moulées sont préparées en moulant par injection des granulés d'oléfine thermoplastique (OTP) 5 contenant des pigments, un phosphite, un antioxydant phénolique ou de l'hydroxylamine, un stéarate métallique, des absorbeurs de lumière ultraviolette ou un stabilisant du type amine à empêchement stérique ou un mélange d'absorbeur d'UV et de stabilisant du type amine à empêchement stérique.

10 Les granulés d'OTP pigmentés sont préparés à partir de pigment pur ou de concentré pigmentaire, de co-additifs et d'une oléfine thermoplastique disponible dans le commerce, par mélange des ingrédients dans une extrudeuse à simple vis de 2,54 cm Superior/MPM équipée d'une vis à usage 15 général ($L/D = 24:1$) à 200°C , refroidissement dans un bain d'eau et granulation. Les granulés résultants sont moulés en plaques de $5,08 \times 5,08 \text{ cm}$ et $1,524 \text{ mm}$ d'épaisseur à environ 190°C sur une machine de moulage par injection BOY 30M.

La formulation d'OTP pigmentée constituée de 20 polypropylène mélangé avec un modificateur caoutchouteux, le modificateur caoutchouteux étant un copolymère ayant réagi *in situ* ou un produit mélangé contenant des copolymères de propylène et d'éthylène avec ou sans un composant ternaire tel que l'éthylidène-norbornène, est stabilisée par un 25 système stabilisant de base consistant en une N,N-dialkyl-hydroxylamine ou un antioxydant phénolique à empêchement stérique, avec ou sans un composé organophosphoré.

Toutes les concentrations d'additifs et pigments dans la formulation finale sont exprimées pourcentages 30 en poids par rapport au poids la résine.

La formulation contient les granulés d'oléfine thermoplastique et l'un ou plusieurs des ingrédients suivants :

- 0,0 % à 2,0 % de pigment,
35 0,0 % à 50,0 % de talc,
0,0 % à 0,1 % de phosphite,

- 0,0 % à 1,25 % d'antioxydant phénolique,
0,0 % à 0,1 % d'hydroxylamine,
0,05 % à 0,10 % de stéarate de calcium,
0,0 % à 1,25 % d'absorbeur d'UV,
5 0,0 % à 1,25 % de stabilisant du type amine à empêchement stérique.

Les ingrédients sont mélangés à sec dans un sécheur à tambour avant l'extrusion et le moulage.

Les plaques d'essai sont montées sur des cadres métalliques et exposées dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon [®]Atlas Ci65 à une température du panneau noir de 70°C, 0,55 W/m² à 340 nanomètres et 50 % d'humidité relative avec des cycles intermittents de lumière/obscurité et pulvérisation d'eau (Méthode d'Essai de Society of Automotive Engineers - SAE J 1960). Les éprouvettes sont examinées à des intervalles d'environ 625 kilojoules en effectuant des mesures colorimétriques sur un spectrophotomètre de Applied Color Systems en mode de réflectance selon la norme ASTM D 2244-79. Les données collectées comprennent les valeurs ΔE, L*, a* et b*. Les mesures de brillant sont conduites sur un appareil de mesure de voile/brillant BYK-GARDNER à 60° selon la norme ASTM D523.

Essai d'Exposition au rayonnement UV

Des éprouvettes exposées au rayonnement UV présentent une résistance exceptionnelle à la photodégradation lorsqu'elles sont stabilisées avec des systèmes stabilisants à la lumière comprenant une association de 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphényl)-2H-benzotriazole (TINUVIN[®] 328, Ciba), du composé de l'Exemple 73 et de N,N',N'',N'''-tétrakis[4,6-bis(butyl-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)amino)-s-triazine-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadécane (CHIMASSORB[®] 119, Ciba). L'échantillon témoin consiste en une formulation de stabilisant couramment utilisée dans l'industrie pour conférer de la stabilité au rayonnement UV. Tous les échantillons contiennent un pigment, Pigment Rouge 177, et du talc.

Les plaques d'essai décrites précédemment contiennent ce qui suit (toutes les concentrations sont exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids de résine) :

Le substrat polymère est un mélange de polyoléfines 5 disponible dans le commerce : POLYTROPE® TPP 518-01, fourni par A. Schulman Inc. Akron, Ohio.

Le système colorant consiste en 0,025 % de Rouge 3B-Pigment Rouge 177, C.I. N° 65300.

Chaque plaque contient :

- 10 0,2 % de TINUVIN® 328 ;
0,1 % de stéarate de calcium ; et
15 % de talc.

Les plaques témoins contiennent de plus :

- 0,1 % de IRGANOX® B225 [mélange à 50:50 de IRGANOX® 1010, 15 Ciba (tétrakis(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylhydrocinnamate de néopentanetétrayle), et IRGAFOS® 168, Ciba (phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle)) ; 0,2 % de TINUVIN® 770, Ciba [sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)] ;
20 0,2 % de CHIMASSORB 944, Ciba [produit de polycondensation de 4,4'-hexaméthylènebis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine) et de 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine].

Les deux plaques d'essai (NOR-1 et NOR-2) contiennent chacune 0,05 % de N,N-dialkylhydroxylamine ;

- NOR-1 contient de plus :
0,2 % de CHIMASSORB® 119 ; et
0,2 % de TINUVIN® 123, Ciba [sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)].
30 NOR-2 contient de plus :
0,2 % de CHIMASSORB® 119 ; et
0,2 % du composé de l'Exemple 73.

Les résultats de l'essai d'exposition au rayonnement UV sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Échantillon	ΔE*		Brillant		Rétention du brillant, %	
	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²
Témoin	0,0	4,7	66,6	5,4	100	8,1
NOR-1	0,0	4,0	65,5	16,9	100	25,8
NOR-2	0,0	3,8	64,9	45,3	100	69,8

5 Le composé de l'Exemple 73 présent dans les plaques d'essai NOR-2 manifeste spécifiquement une rétention de brillant fortement améliorée comparativement au système témoin moins efficace et il est en fait également plus efficace qu'un composé apparenté du type amine à empêchement stérique (TINUVIN® 123) présent dans les plaques d'essai NOR-1. La résistance au changement de couleur par exposition au rayonnement UV est également renforcée.

Des mélanges de polymères contenant un composant ternaire insaturé tel que les mélanges EPDM bénéficient particulièrement des présents systèmes stabilisants à la lumière plus efficaces décrits ci-dessus.

Dans tous les cas, les formulations stabilisées à la lumière font preuve d'une bien plus grande résistance à la photodégradation que les échantillons non stabilisés qui se dégradent rapidement dans les conditions d'exposition au rayonnement UV décrites ci-dessus.

Exemple 77

OTP aptes à la peinture

Des éprouvettes moulées sont préparées en moulant 25 par injection des granulés d'oléfine thermoplastique (OTP) contenant les présents composés, des pigments et d'autres co-additifs, comme décrit dans l'Exemple 76.

Les formulations stables à la lumière sont peintes avec des systèmes de peinture à un seul composant et

soumises à des essais d'interaction OTP/peinture. Avant l'application de peinture, les éprouvettes sont d'abord lavées selon GM998-4801 et séchées pendant 15 minutes à 94°C. Un promoteur d'adhérence est appliqué en une épaisseur de couche sèche de 5 à 10 µm. Les éprouvettes sont séchées pendant cinq minutes avant l'application d'une couche de base 1K en une épaisseur de couche de 30 à 36 µm. Les plaques peintes sont séchées pendant trois minutes, une couche incolore est ensuite appliquée en une épaisseur de couche sèche de 30 à 38 µm, ce qui est suivi d'un séchage-éclair pendant dix minutes et d'une cuisson au four pendant 30 minutes à 121°C.

L'adhérence de la peinture est mesurée par un Essai d'Adhérence Agressif (méthode d'essai propriétaire, exécutée à Technical Finishing, Inc.) et un essai de friction Taber. Les panneaux peints qui conservent plus 80 % de la finition de peinture sont considérés comme acceptables. Après l'Essai d'Adhérence Agressif, les éprouvettes ayant une perte de peinture inférieure à 5 % sont considérées comme acceptables.

Les éprouvettes sont soumises aux essais pour évaluer les interactions OTP/peinture comme suit :

Formulation	Essai de friction Taber	Essai d'Adhérence Agressif	SLAES* pK _a
A	100 % éliminés	Perte de 6 % (échec)	9,1
B	0 % éliminé	Perte de 4 % (succès)	4,6
C	0 % éliminé	Perte de 3 % (succès)	4,0

* SLAES : Stabilisant à la lumière du type amine à empêchement stérique.

La Formulation A contient 0,2 % de CHIMASSORB® 944, 0,2 % de TINUVIN® 328, 500 ppm de stéarate de calcium et 750 ppm de N,N-dialkylhydroxylamine dans une OTP de qualité réacteur.

2000/0143

La Formulation A contient également 0,2 % de sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-3-yle) (TINUVIN® 770, pK_a de 9,1).

Les Formulations B et C contiennent 0,2 % de CHIMASSORB® 5 119, 0,2 % de TINUVIN® 328, 500 ppm de stéarate de calcium et 750 ppm de N,N-dialkylhydroxylamine dans une OTP de qualité réacteur.

La Formulation B contient également 0,2 % de sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) 10 (TINUVIN® 123, pK_a de 4,6).

La Formulation C contient également 0,2 % de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-octadécanoxyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine (composé de l'Exemple 73, pK_a de 4,0).

Les résultats figurant dans le tableau montrent que, 15 bien que la formulation A échoue dans l'essai de friction Taber et l'Essai d'Adhérence Agressif, les deux formulations B et C passent avec succès les deux essais d'adhérence de peinture. Cependant, comme l'atteste l'examen des pK_a , plus le pK_a est bas (moins basique) pour le composé étudié du 20 type amine à empêchement stérique, plus la perte de peinture résultante est faible dans l'Essai d'Adhérence Agressif. Le présent composé de l'Exemple 73 ayant le groupement hydroxyle présente le plus bas pK_a et également la plus 25 faible perte de peinture, meilleure même à celle du composé apparenté de la technique antérieure qui ne contient pas de groupement hydroxyle.

Exemple 78

Stabilisation d'articles moulés en polypropylène

Des éprouvettes moulées sont préparées en moulant 30 par injection des granulés de polypropylène contenant des pigments, un phosphite, un antioxydant phénolique ou une hydroxylamine, un stéarate de métal, des absorbeurs de lumière ultraviolette ou des stabilisants du type amine à empêchement stérique ou un mélange d'absorbeurs d'UV et 35 de stabilisants du type amine à empêchement stérique.

Les granulés de polypropylène pigmentés sont préparés à partir de pigment pur ou de concentrés pigmentaires, de stabilisants, de co-additifs et de polypropylène disponible dans le commerce, par mélange des ingrédients 5 dans une extrudeuse à simple vis de 2,54 cm Superior/MPM équipée d'une vis à usage général ($L/D = 24:1$) à 250°C, refroidissement dans un bain d'eau et granulation. Les granulés résultants sont moulés en plaques de 5,08 × 5,08 cm et 1,524 mm à environ 250°C sur une machine de moulage par 10 injection BOY 30M.

Les formulations de polypropylène pigmentées constituées d'homopolymère de polypropylène ou d'un copolymère de polypropylène sont stabilisées avec un système stabilisant de base consistant en une N,N-dialkylhydroxylamine ou un antioxydant phénolique à empêchement stérique avec ou sans un composé organophosphoré. 15

Toutes les concentrations d'additifs et de pigments dans les formulations finales sont exprimées pourcentages en poids par rapport au poids de la résine.

20 Les formulations contiennent les granulés de polypropylène et l'un ou plusieurs des ingrédients suivants :

0,0 % à 2,0 % de pigment,
0,0 % à 50,0 % de talc,
25 0,0 % à 50,0 % de carbonate de calcium,
0,0 % à 0,1 % de phosphite,
0,0 % à 1,25 % d'antioxydant phénolique,
0,0 % à 0,1 % d'hydroxylamine,
0,05 % à 0,10 % de stéarate de calcium,
30 0,0 % à 1,25 % d'absorbeur d'UV,
0,0 % à 1,25 % de stabilisant du type amine à empêchement stérique.

Les ingrédients sont mélangés à sec dans un sécheur à tambour avant l'extrusion et le moulage.

35 Les plaques d'essai sont montées sur des cadres métalliques et exposées dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon ®Atlas Ci65 à une température du panneau

noir de 70°C, 0,55 W/m² à 340 nanomètres et 50 % d'humidité relative avec des cycles intermittents de lumière/obscurité et pulvérisation d'eau (Méthode d'essai de Society of Automotive Engineers - SAE J 1960). Les éprouvettes sont 5 examinées à des intervalles d'environ 625 kilojoules en effectuant des mesures colorimétriques sur un spectrophotomètre de Applied Color Systems en mode de réflectance selon la norme ASTM D 2244-79. Les données collectées comprennent les valeurs ΔE, L*, a* et b*. Les mesures de brillant 10 sont conduites sur un appareil de mesure de voile/brillant BYK-GARDNER à 60° selon la norme ASTM D523.

Essai d'Exposition au Rayonnement UV

Les éprouvettes exposées au rayonnement UV présentent une résistance exceptionnelle à la photodégradation 15 lorsqu'elles sont stabilisées avec des systèmes stabilisants à la lumière comprenant une association de Tinuvin 328, du composé de l'Exemple 73 et de CGL 2020. CGL 2020 est un oligomère de N-((2-(N-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino)-s-triazine-4-yl)-N,N'-bis(2,2,6,6-tétra-20 méthylpipéridine-4-yl)-1,6-hexanediamine terminé par des groupes 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazine-6-yle. L'échantillon témoin consiste en une formulation de stabilisant couramment utilisée dans l'industrie pour conférer de la stabilité à la lumière UV. Tous les échantillons contiennent 25 le Pigment Rouge 177.

	Formulations au Rouge 3B			ΔE*		Brillant		Rétention du brillant, %	
	Comp.1	Comp.2	Comp.3	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²	0 kJ/m ²	3000 kJ/m ²
Témoin	0,14 % T 123	0,20 % CGL 2020	0,2 % Tin. 328	0	6,5	88 %	24 %	100 %	28 %
Ex. 73	0,10 % Ex.73	0,10 % CGL 2020	0,1 % Tin. 328	0	0,6	88 %	77 %	100 %	88 %
NOR-2	0,10 % NOR-2	0,10 % CGL 2020	0,1 % Tin. 328	0	8,2	87 %	13 %	100 %	14 %

- Toutes les formulations ont une stabilisation de base par 0,05 % de dialkylhydroxylamine dans la formulation de résine finale.
- Le substrat polymère est un homopolymère de polypropylène 5 disponible dans le commerce - Profax 6501 (fournisseur commercial : Montell Polyolefins).
- Le système colorant consiste en 0,25 % de Rouge 3B - Pigment Rouge 177, C.I. N° 65300 dans la formulation de résine finale.
- 10 • Chaque formulation contient un absorbeur d'UV du type hydroxyphénylbenzotriazole - Tinuvin 328, 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphényle)-2H-benzotriazole.
- NOR-2 est le succinate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle).
- 15 • Chaque formulation contient 0,1 % de stéarate de calcium.
- Les éprouvettes sont des plaques moulées par injection de 5,08 × 5,08 mm ayant 1,524 mm d'épaisseur.
- Les expositions au rayonnement UV sont conduites selon SAE J 1960 - conditions extérieures d'automobile.

20 Toutes les concentrations d'additifs et de pigments dans les formulations finales sont exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids de la résine.

La formulation contenant le présent composé de l'Exemple 73 manifeste spécifiquement une rétention de 25 brillant fortement améliorée comparativement au système stabilisant témoin moins efficace, même à une plus basse concentration totale. La résistance au changement de couleur par exposition au rayonnement UV est également fortement accrue. Le présent composé de l'Exemple 73 est également 30 beaucoup plus efficace pour maintenir l'aspect qu'un autre SLAES N-O-R solide (NOR 2) de poids moléculaire similaire, à concentrations égales.

Dans tous les cas, les formulations stabilisées à la lumière font preuve d'une bien plus grande résistance à la 35 photodégradation que les échantillons non stabilisés qui se dégradent rapidement dans les conditions d'exposition au rayonnement UV indiquées ci-dessus.

Exemple 79Fibre de polypropylène

Des échantillons de fibre sont préparés en extrudant du polypropylène de qualité pour fibres avec les présents 5 composés, des co-additifs et des pigments. Des formulations représentatives contiennent des taux de 0,05 à 2,0 % des présents composés, 0,05 à 0,5 % d'un stéarate métallique tel que le stéarate de calcium, 0 à 5 % de pigments, 0,05 à 2,0 % d'absorbeurs d'UV, 0 à 0,1 % de phosphites, 0 à 10 1,25 % d'antioxydants phénoliques, 0 à 0,1 % de N,N-dialkyl-hydroxylamines, et facultativement 0 à 2,0 % d'autres amines à empêchement stérique. Toutes les concentrations d'additifs et de pigments dans les formulations finales sont exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids de la résine.

15 Les concentrés pigmentaires sont préparés à partir de pigment pur et de polypropylène (PROFAX®, Hercules) en mélangeant les deux composants dans un mélangeur à fort cisaillement en un rapport de 25 % de pigment et 75 % de résine, en pressant en feuille mince le mélange résine/pigment résultant sur une machine de moulage par compression 20 wabash (Modèle N° 30-1515-4T3), et en divisant la feuille en fins morceaux pour dispersion dans du polypropylène à des concentrations réduites. En variante, les concentrés pigmentaires sont obtenus sous forme de dispersions de 25 pigments dans une résine de support appropriée pour un mélange subséquent dans la fibre à des concentrations réduites.

Les formulations contenant du polypropylène, 0,05 à 0,1 % de phosphite, 0 à 1,25 % d'antioxydant phénolique, 30 0 à 0,1 % de dialkylhydroxylamine, 0,05 à 0,1 % de stéarate de calcium, 0 à 1,25 % d'absorbeur d'UV et 0 à 1,25 % d'amine à empêchement stérique sont mélangées à sec dans un sécheur à tambour, extrudées dans une extrudeuse à simple vis de 2,54 cm Superior/MPM avec une vis à usage général 35 (L/D = 24:1) à 246°C, refroidies dans un bain d'eau et granulées. Les granulés résultants sont filés en fibre

à environ 246°C dans une extrudeuse pour fibres de HILLS Research (Modèle N° REM-3P-24) équipée d'une filière à 41 trous en configuration delta. Le câble filé est étiré à un rapport d'étirage de 3,1:1 pour donner un titre final 5 de 683 dtex/41.

Des échantillons de fibre sont tricotés en chaussettes sur un métier à tricoter d'analyse de fibre Lawson-Hemphill; coupés en longueurs appropriées et exposés dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon Atlas Ci65 10 à une température du panneau noir de 89°C, 0,55 W/m² à 340 nanomètres et 50 % d'humidité relative (Méthode d'Essai de Society of Automotive Engineers - SAE J 1885).

Les échantillons de fibre sont examinés en effectuant des mesures colorimétriques sur un spectrophotomètre 15 Applied Color Systems en mode de réflectance selon la norme ASTM D 2244-79. Des échantillons de fibre identiques, mais séparés, sont examinés pour rechercher une rupture catastrophique et le temps jusqu'à rupture est noté.

Les échantillons contenant les présents composés 20 manifestent un bon comportement de stabilisation contre les effets nuisibles de la lumière UV.

Exemple 80

D'autres chaussettes en fibre de propylène, préparées comme dans l'Exemple 69, sont exposées dans un four à 25 tirage forcé Blue M à 120°C. La détermination est effectuée par le critère indiqué dans l'Exemple 79. Le système stabilisant est d'autant plus efficace que le temps mis jusqu'à la rupture catastrophique est plus long.

Les chaussettes contenant les présents composés 30 manifestent une bonne efficacité de stabilisation thermique.

Exemple 81

Du polyéthylène de qualité pour film est mélangé à sec avec environ 10 % en poids des additifs étudiés tels que le composé de l'Exemple 51, puis transformé par fusion 35 à 200°C en granulés de "mélange-maître". Les granulés de "mélange-maître" complètement formulés sont mélangés à sec une résine de polyéthylène pour atteindre les concentrations

de stabilisant finales souhaitées. Des formulations représentatives contiennent des taux de 0,05 % à 2,0 % des présents composés, 0,05 % à 0,5 % d'un stéarate métallique tel que le stéarate de calcium, 0 % à 0,1 % d'un phosphite, 5 0 % à 1,25 % d'un antioxydant phénolique, 0 % à 0,1 % d'une N,N-dialkylhydroxylamine et facultativement 0 % à 2,0 % d'une amine à empêchement stérique. Cette résine stabilisée complètement formulée est ensuite transformée par soufflage à 200°C en un film de 150 micromètres d'épaisseur sur une 10 chaîne de fabrication de film DOLCI.

Les films soufflés sont exposés dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon de Atlas selon la norme ASTM G26 à une température de panneau noir de 63°C, 0,35 W/m² à 340 nm sans cycle de pulvérisation. Les films sont contrôlés 15 périodiquement pour déceler toute modification d'allongement au moyen d'un appareil pour essais de traction Instron 112. La défaillance dans ce test est déterminée par la constatation d'une perte de % d'allongement dans le film. Le système stabilisant est d'autant plus efficace que le temps mis 20 jusqu'à cette perte est plus long.

Les films contenant le mélange des présents composés présentent une bonne efficacité de stabilisation à la lumière.

Exemple 82

25 Du polyéthylène de qualité pour film est mélangé à sec avec une charge de 10 % des additifs étudiés, tels que le composé de l'Exemple 51, comme décrit dans l'Exemple 81, puis transformé par fusion à 200°C en granulés de mélange-maître complètement formulés. Les granulés de mélange-maître 30 sont mélangés à sec avec la résine de polyéthylène pour atteindre la concentration finale de stabilisant. La résine complètement formulée est ensuite soufflée à 200°C en un film de 150 micromètres d'épaisseur par une chaîne de fabrication de film DOLCI.

35 Les films résultants sont exposés sur une serre sur un support en fer galvanisé. Le traitement comprend des applications régulières de pesticides (c'est-à-dire

du N-méthyldithiocarbamate de sodium, VAPAM, tous les six mois et SESMETRIN tous les mois). L'efficacité est mesurée en contrôlant le pourcentage d'allongement résiduel et définie comme le temps mis jusqu'à une perte de 50 % de 5 l'allongement initial.

Les films contenant les présents composés manifestent une bonne résistance aux pesticides.

Exemple 83

Les granulés de mélange-maître préparés comme décrit 10 dans l'Exemple 81 sont incorporés par mélange à sec dans une résine de polyéthylène pour atteindre la concentration finale de stabilisant. La résine complètement formulée est ensuite transformée par soufflage à 200°C en un film de 25 micromètres d'épaisseur en utilisant une chaîne de 15 fabrication de film DOLCI.

Les films résultants sont exposés sur un sol de terre pour simuler les conditions rencontrées par un film de couverture pour l'agriculture. Le traitement comprend une exposition à un fumigant, le bromure de méthyle, pendant 20 trois jours à 60 g/m³. L'efficacité est mesurée en déterminant le temps jusqu'à fragilisation physique.

Les films contenant les présents composés manifestent une bonne résistance aux fumigants.

Exemple 84

Des échantillons de film pour serre sont préparés 25 comme décrit dans l'Exemple 81, mais, en plus des présents composés, ils contiennent également un stéarate métallique ou un oxyde métallique. Des formulations représentatives contiennent 0,05 à 2 % en poids des présentes amines 30 à empêchement stérique, 0,05 % à 0,5 % d'un stéarate métallique tel que l'oxyde de calcium et 0,05 à 0,5 % d'un oxyde métallique tel que l'oxyde de zinc ou l'oxyde de magnésium.

L'efficacité est contrôlée comme décrit dans 35 l'Exemple 82. Les films contenant les présents composés manifestent une bonne stabilité à la lumière.

Exemple 85

Une fibre de polypropylène est préparée comme décrit dans l'Exemple 79. En plus des présents composés, certains agents ignifugeants halogénés sont également inclus dans la formulation. Les agents ignifugeants sont le phosphate de tris(3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyle), le décabromo(oxyde de diphenyle), l'éthylène-bis(tétrabromophthalimide) ou l'éthylène-bis(dibromonorbornanedicarboximide).

En utilisant le critère de stabilisation à la lumière décrit dans l'Exemple 79, les chaussettes tricotées à partir de la fibre de polypropylène contenant les présents composés manifestent une excellente stabilité à la lumière.

Exemple 86

Du polypropylène de qualité à mouler est mélangé à sec avec des additifs étudiés, puis transformé par fusion en granulés. En plus des présents composés, certains agents ignifugeants sont également inclus. Les agents ignifugeants sont le phosphate de tris(3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)-propyle), le décabromo(oxyde de diphenyle), l'éthylène-bis(tétrabromophthalimide) ou l'éthylène-bis(dibromonorbornane-dicarboximide). La résine granulée complètement formulée est ensuite moulée par injection en éprouvettes au moyen d'une machine de moulage par injection de laboratoire Boy 50M.

Les plaques d'essai sont montées sur des cadres métalliques et exposées dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon [®]Atlas Ci65 avec des cycles intermittents de lumière/obscurité et une pulvérisation d'eau selon la méthode d'essai ASTM G26. Les éprouvettes sont examinées à intervalles périodiques pour déceler des modifications de propriétés en traction. La défaillance dans cet essai est déterminée par constatation d'une perte de propriétés en traction. Le système stabilisant est d'autant plus efficace que le temps mis jusqu'à la perte de propriétés est plus long.

Les échantillons d'essai contenant les présents composés manifestent de bonnes propriétés de stabilisation à la lumière.

Exemple 87

Des éprouvettes moulées sont préparées en moullant par injection des granulés d'oléfine thermoplastique (OTP) comme décrit dans l'Exemple 76. En plus des présents composés, certains agents ignifugeants sont également inclus dans les éprouvettes. Les agents ignifugeants sont le phosphate de tris(3-bromo-2-,2-bis(bromométhyl)propyle), le décabromo(oxyde de diphenyle), l'éthylène-bis(tétrabromophthalimide) ou l'éthylène-bis(dibromonorbornane-dicarboximide).

Les échantillons contenant les présentes amines à empêchement stérique manifestent une bonne activité de stabilisation à la lumière.

Exemple 88

Du polyéthylène de qualité pour film est formulé et transformé par soufflage à 200°C en un film comme décrit dans l'Exemple 82 en utilisant une chaîne de fabrication de film DOLCI. En plus des présents composés, certains agents ignifugeants sont inclus dans la formulation. Les agents ignifugeants sont le phosphate de tris(3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyle), le décabromo(oxyde de diphenyle), l'éthylène-bis(tétrabromophthalimide) ou l'éthylène-bis(dibromonorbornanedicarboximide).

Lorsqu'ils sont examinés pour évaluer leur stabilisation à la lumière comme décrit dans l'Exemple 82, les films contenant les présents composés manifestent une bonne stabilisation.

Exemple 89

Des éprouvettes moulées sont préparées en moullant par injection des granulés d'oléfine thermoplastique (OTP) contenant les présents composés, des pigments et d'autres co-additifs, comme décrit dans l'Exemple 77.

Les éprouvettes sont peintes avec des systèmes de peinture à un seul composant et soumises à des essais pour évaluer les interactions OTP/peinture. Avant l'application de peinture, les éprouvettes sont d'abord essuyées avec de l'isopropanol et soumises à un jet d'air pour éliminer toute

poussière. Après cinq minutes d'évaporation-éclair, ces éprouvettes sont revêtues avec le promoteur d'adhérence, puis la couche de base, puis facultativement une couche transparente. L'épaisseur habituelle de ces diverses couches 5 est de 2,5 à 7,5 µm pour le promoteur d'adhérence, 15 à 20 µm pour la couche de base et 30 à 38 µm pour la couche transparente. Après avoir été peintes, les éprouvettes sont cuites au four à 120°C pendant 30 minutes.

Des échantillons sont testés pour évaluer les 10 interactions OTP/peinture comme suit : Dans l'essai d'adhérence initiale, on utilise un ruban adhésif transparent en Cellophane en le détachant d'une surface de peinture quadrillée en carrés de 3 mm ; ou, dans l'essai à l'humidité, les plaques peintes sont exposées pendant 240 heures 15 à 38°C dans une atmosphère à 98 % d'humidité relative. Le degré de cloquage est évalué par examen visuel selon la norme ASTM D 714.

Les échantillons contenant les présents composés manifestent de bonnes propriétés d'interaction OTP/peinture 20 comme déterminé par les critères ci-dessus.

Exemple 90

Élastomères thermoplastiques

Des matières résineuses de la classe générale connue des élastomères thermoplastiques, dont des exemples 25 comprennent des copolymères de styrène avec le butadiène ou l'isoprène et/ou l'éthylène-butylène, tels que SBS, SEBS et SIS, sont mélangées à sec avec les présents composés et transformés par fusion en granulés. Des formulations représentatives contiennent des taux de 0,05 à 2,0 % des 30 présents composés, 0,05 % à 0,5 % d'un stéarate métallique tel que le stéarate de calcium, 0 % à 5 % de pigments, 0,05 à 2,0 % d'absorbeurs d'UV, 0,0 % à 0,1 % de phosphites, 0,0 % à 1,25 % d'antioxydants phénoliques, 0,0 % à 0,1 % de N,N-dialkylhydroxylamine, et facultativement 0,0 % à 2,0 % 35 d'autres stabilisants du type amine à empêchement stérique.

La résine granulée complètement formulée est ensuite transformée en un article utile, par exemple par soufflage

ou coulée par extrusion en un film ; moulage par injection en un article moulé ; thermoformage en articles moulés ; extrusion en gaine de fil et de câble ; ou moulage par rotation en articles creux.

5 Les matières contenant les présents composés font preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière UV et à la chaleur.

Exemple 91

Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui 10 contiennent, de plus, certains pigments organiques ainsi que les présents composés font preuve également de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière actinique et à la chaleur.

Exemple 92

15 Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui contiennent, de plus, un antioxydant phénolique à empêchement stérique choisi parmi le tétrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentanetétrayle, le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'octadécyle, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzène, la 1,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazine, le sel de calcium de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de monoéthyle), l'isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle) 20 et l'isocyanurate de 1,3,5-tris(3-hydroxy-4-*tert*-butyl-2,6-diméthylbenzyle), ainsi que les présents composés, font également preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière actinique et à la chaleur.

Exemple 93

30 Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui contiennent, de plus, un stabilisant organophosphoré choisi parmi le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), le phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle, le 2,2',2"-nitrilo[tris(phosphite de 3,3',5,5'-35 tétra-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et d'éthyle)], le 4,4'-biphénylènediphosphonite de tétrakis(2,4-dibutylphényle), le phosphite de tris(nonylphényle), le diphosphite

de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle) et de pentaérythritol, le fluorophosphite de 2,2'-éthylidènebis(2,4-di-*tert*-butylphényle) et le phosphite de 2-butyl-2-éthylpropane-1,3-diyle et de 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle, ainsi que les présents 5 composés, font également preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière actinique et à la chaleur.

Exemple 94

Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui 10 contiennent, de plus, un stabilisant du type benzofurannone qui est la 5,7-di-*tert*-butyl-3-(3,4-diméthylphényl)-2H-benzofurane-2-one, ainsi que les présents composés, font également preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière UV et à la chaleur.

15

Exemple 95

Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui contiennent, de plus, un stabilisant du type dialkyl-hydroxylamine qui est une N,N-dialkylhydroxylamine préparée par oxydation directe N,N-di(suif hydrogéné)amine, ainsi que 20 les présents composés, font également preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière actinique et à la chaleur.

Exemple 96

Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui 25 contiennent, de plus, d'autres stabilisants du type amine à empêchement stérique choisis parmi le sébacate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yile), le produit de polycondensation de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et d'acide succinique, le N,N',N'',N'''-30 tétrakis[4,6-bis(butyl-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-y1)amino-s-triazine-2-y1]-1,10-diamino-4,7-diazadécane, le produit de polycondensation de 4,4'-hexaméthylènebis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine) et de 2,4-dichloro-6-*tert*-octylamino-s-triazine, le produit de polycondensation de 35 4,4'-hexaméthylènebis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine) et de 2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine, l'octadécanoate

de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle, la 3-dodécyl-1-(1-acétyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)pyrrolidine-2,5-dione, la 1,3,5-tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one-4-yl)éthyl]amino}-s-triazine, le 5 poly[méthyl-3-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yloxy)propylsiloxane], le produit de polycondensation de 2,4-dichloro-6-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino)-s-triazine et de 2,2'-éthylène-bis{[2,4-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)butylamino-s-triazine-6-yl]aminotriméthylèneamine}, ainsi que les présents composés, font également preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière actinique et à la chaleur.

Exemple 97

Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui contiennent, de plus, d'autres amines à empêchement stérique à substituant N-hydroxycarbyloxy choisies parmi le sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), l'adipate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), l'adipate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le sébacate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) et l'octadécanoate de 1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle, ainsi que les présents composés, font également preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière actinique et à la chaleur.

Exemple 98

Des articles préparés selon l'Exemple 90 qui contiennent, de plus, un absorbeur d'UV du type *o*-hydroxyphényl-2H-benzotriazole, hydroxyphényl-benzophénone ou *o*-hydroxyphényl-s-triazine choisi parmi le 2-(2-hydroxy-3,5-di-*a*-cumylphényl)-2H-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-2H-benzotriazole, le 5-chloro-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-2H-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3-*a*-cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole, le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle,

la 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophénone et la 2,4-bis(2,4-di-méthylphényl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-s-triazine, ainsi que les présents composés, font également preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière UV et à la chaleur.

Exemple 99

Les stabilisants du type amine à empêchement stérique étudiés sont incorporés dans un produit de revêtement du type polyester-uréthane à deux composants à base d'un polyester-polyol disponible dans le commerce (DESMOPHEN® 670-80) et d'un isocyanurate disponible dans le commerce (DESMODUR® N-3390) à un taux de 2 % en poids par rapport au poids de résine sèche totale. Le système de revêtement est catalysé avec 0,015 % de dilaurate de dibutylétain par rapport à la résine sèche totale.

Chaque formulation de revêtement est appliquée par étalage sur des lames de verre transparentes d'environ 10,16 cm x 15,24 cm en une épaisseur de film d'environ 0,05 mm en trois répliques.

Ces plaques de verre en trois répliques sont traitées comme indiqué ci-dessous :

Plaque 1 - cuisson pendant 30 minutes à 82°C ; vieillissement à la température ambiante ; et observation quotidienne.

Plaque 2 - séchage à l'air (cuisson en conditions ambiantes) ; vieillissement à la température ambiante ; et observation quotidienne.

Plaque 3 - séchage à l'air pendant 1 jour ; vieillissement dans une étuve à 49°C ; observation quotidienne et poursuite du vieillissement à 49°C.

En partant au temps zéro, toutes les plaques sont évaluées quant à leur aspect, et l'on note le développement de tout état trouble dans le revêtement et de tout exsudat à la surface du revêtement. Les résultats de quatre jours d'observation sont indiqués ci-dessous.

2000/0146

Plaque 1

Échantillon*	0	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	18 mois
A	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide
B	Léger voile	Voile	Voile	Voile	Voile	Voile
C	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide

5

Plaque 2

Échantillon*	0	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	18 mois
A	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide
B	Léger voile	Voile	Voile	Voile	Voile	Voile
C	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide

10

Plaque 3

Échantillon*	0	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	18 mois
A	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide
B	Léger voile	Voile	Voile	Voile	Voile	Voile
C	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide

15

* A n'est pas stabilisé

B contient 2 % en poids de sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) (TINUVIN® 123).

C contient 2 % en poids de sébacate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle], composé de l'Exemple 2.

20

Ces résultats montrent que le présent composé ayant un groupe hydroxyle sur le groupement fixé à la position 1 de l'amine à empêchement stérique offre une excellente solubilité et une excellente compatibilité avec le revêtement

25

de polyester-uréthane, qui ne peuvent pas être obtenues avec le composé de l'art antérieur le plus proche où ce groupe hydroxyle est absent.

L'expérience enseigne que, si les présents composés sont solubles et compatibles dans ce revêtement transparent particulier, ils doivent certainement être compatibles et solubles dans d'autres systèmes résineux.

Exemple 100

On laisse se gélifier environ 50 ml des mêmes produits de revêtement transparent à deux composants formulés stabilisés décrits dans l'Exemple 99 dans un bocal de 118 ml. Les produits de revêtement solidifiés sont examinés visuellement en ce qui concerne la limpidité après solidification. Le développement d'opacité ou de trouble est indicatif d'une incompatibilité entre le stabilisant du type amine à empêchement stérique et le produit de revêtement formulé.

Produit de revêtement solidifié en bocal

Échantillon*	0	Jour 1	Jour 2	18 mois
A	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide
B	Limpide	Trouble	Trouble	Trouble
C	Limpide	Limpide	Limpide	Limpide

* A n'est pas stabilisé

B contient 2 % en poids de sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) (TINUVIN® 123).
C contient 2 % en poids de sébacate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle], composé de l'Exemple 2.

Ces résultats montrent que le présent composé ayant un groupe hydroxyle sur le groupement fixé à la position 1 de l'amine à empêchement stérique offre une excellente solubilité et une excellente compatibilité avec le revêtement

à base de polyester-uréthane, qui ne peuvent pas être obtenues avec le composé de l'art antérieur le plus proche où ce groupe hydroxyle est absent.

Exemple 101

- 5 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[9-(méthoxycarbonyl)-nonanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Le composé du titre est préparé par réaction du composé préparé dans l'Exemple 16A avec 1 équivalent ou plus de sébacate de diméthyle et une quantité catalytique 10 d'amidure de lithium dans du xylène.

Exemple 102

- 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[5-(méthoxycarbonyl)-pentanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Le composé du titre est préparé par le mode opératoire de l'Exemple 101 en remplaçant le sébacate de diméthyle 15 par une quantité équivalente d'adipate de diméthyle.

Exemple 103

- 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[3-(méthoxycarbonyl)-propionyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

20 Le composé du titre est préparé par le mode opératoire de l'Exemple 101 en remplaçant le sébacate de diméthyle par une quantité équivalente de succinate de diméthyle.

Exemple 104

- 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[4-(méthoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Le composé du titre est préparé par le mode opératoire de l'Exemple 101 en remplaçant le sébacate de diméthyle par une quantité équivalente de glutarate de diméthyle.

Exemple 104A

- 30 Mélange de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[5-(méthoxy-carbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[4-(méthoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On répète l'Exemple 101 avec une quantité équivalente de diester DBE-2 (DuPont®) à la place du sébacate de diméthyle.

Exemple 104BMélange de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[5-(méthoxycarbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-

- 5 4-[4-méthoxycarbonyl]butyryloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

On répète l'Exemple 101 avec une quantité équivalente de diester DBE-3 (DuPont®) à la place du sébacate de diméthyle.

10

Exemple 105

Produit de condensation de la 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le diisocyanate d'hexaméthylène, terminé par des groupes méthoxy

15

Le composé du titre est préparé par réaction de quantités approximativement équimolaires du composé préparé dans l'Exemple 16A avec le diisocyanate d'hexaméthylène, puis réaction avec un excès de méthanol.

Exemple 106

- 20 Produit de condensation de la 4-hydroxy-1-(2-hydroxyéthoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le diisocyanate d'hexaméthylène, terminé par des groupes méthoxy

Le composé du titre est préparé par réaction de quantités approximativement équimolaires du composé préparé dans l'Exemple 70 avec le diisocyanate d'hexaméthylène, puis réaction avec un excès de méthanol.

Exemple 107

- 30 Produit de condensation de la 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phénéthoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le diisocyanate d'hexaméthylène, terminé par des groupes méthoxy

Le composé du titre est préparé par réaction de quantités approximativement équimolaires du composé préparé dans l'Exemple 74 avec le diisocyanate d'hexaméthylène, puis réaction avec un excès de méthanol.

2000/0146

170

Exemple 108

Stabilisation d'une couche incolore uréthane-acrylique
à deux composants

Les stabilisants étudiés du type amine à empêchement stérique sont incorporés au produit de revêtement uréthane-acrylique à deux composants comme décrit dans l'Exemple 39. Le système est catalysé avec 0,02 % en poids de dilaurate de dibutylétain par rapport à la résine sèche totale. Les stabilisants sont ajoutés au taux approprié au composant polyol acrylique du produit de revêtement à deux composants qui est ensuite mélangé avec composant isocyanate immédiatement avant l'application.

Des panneaux d'acier de 7,62 cm x 10,16 cm revêtus d'un primaire d'électrodéposition sont ensuite revêtus avec une couche de base métallisée bleu clair, puis avec la couche incolore stabilisée. La couche de base est appliquée par pulvérisation en une épaisseur de couche sèche de 25 micromètres et la couche incolore stabilisée est ensuite appliquée en une épaisseur de couche sèche de 50 micromètres. Le revêtement est séché à l'air et vieilli pendant deux semaines. Les panneaux sont ensuite exposés dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon dans les conditions suivantes :

Cycle de came 180 : 40 minutes de lumière seulement ; 20 minutes de lumière et pulvérisation avant ; 60 minutes de lumière seulement ; 60 minutes d'obscurité et de condensation-pulvérisation arrière.

Les filtres de lampe sont : quartz interne/boro-silicate S externe.

Irradiance : 0,45 watt par mètre carré.

Le brillant à 20° est mesuré avant exposition et par intervalles de 500 heures pendant l'exposition. Une plus grande rétention du brillant est avantageuse.

Échantillon*	Pour cent de rétention du brillant à 20°		
	4500 heures	8500 heures	12 000 heures
5	A 17	-	-
	B 60	22	-
	C 47	17	-
	D 34	22	-
	E 41	23	-
	F 75	45	28
	G 77	45	27

* A n'est pas stabilisé

- 10 B contient 1 % en poids de sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) (TINUVIN® 123).
- C contient 0,9 % en poids de sébacate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle], composé de l'Exemple 2.
- 15 D contient 1,04 % en poids de 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyéthylamino)-s-triazine.
- E contient 1,01 % en poids du composé de l'Exemple 12.
- F contient 2 % en poids de sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) (TINUVIN® 123).
- 20 G contient 1,8 % en poids de sébacate de bis[1-(2-hydroxy-2-(méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)], composé de l'Exemple 2.

Ces résultats montrent que les présents composés hydroxylés offrent des valeurs de rétention de brillant à 20° comparables à celles obtenues avec les composés NOR à des concentrations molaires équivalentes.

2000/0146

Exemple 109Stabilisation d'une couche incolore uréthane-acrylique
à deux composants

Une couche incolore, telle que préparée dans l'Exemple 108, est appliquée par projection rotative sur des disques de silicium de 2,54 cm en une épaisseur de couche sèche d'environ 25 micromètres. L'épaisseur optique initiale de la couche sur chaque disque est mesurée au moyen d'un interféromètre de Zeiss. Les disques sont ensuite exposés dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon dans les conditions suivantes :

Cycle de came 180 : 40 minutes de lumière seulement ; 20 minutes de lumière et pulvérisation avant ; 60 minutes de lumière seulement ; 60 minutes d'obscurité et de condensation-pulvérisation arrière.

Les filtres de lampe sont : quartz interne/quartz externe.

Irradiance : 0,55 watt par mètre carré.

L'épaisseur optique de couche est à nouveau mesurée toutes les 250 heures et la perte de couche est déterminée pour chaque formulation. La perte de couche provoquée par le vieillissement accéléré après 3972 heures et 5561 heures est donnée dans le tableau ci-dessous. Une plus basse valeur de perte de couche est avantageuse.

25

Échantillon*	Perte de couche (en micromètres)	
	3972 heures	5561 heures
A	23,3	érosion totale
B	6,9	16,3
C	6,7	17,8
D	6,3	14,3
E	5,9	12,4
F	6,5	16,1
G	6,6	16,7

30

- * A n'est pas stabilisé
B contient 1 % en poids de sébacate de bis(1-octyloxy-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) (TINUVIN® 123).
C contient 0,9 % en poids de sébacate de bis[1-(2-hydroxy-
5 2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle],
composé de l'Exemple 2.
D contient 1,04 % en poids de 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-
2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-N-butylamino]-
6-(2-hydroxyéthylamino)-s-triazine.
10 E contient 1,01 % en poids du composé de l'Exemple 12.
F contient 0,78 % en poids de 1-octyloxy-2,2,6,6-tétra-
méthyl-4-hydroxypipéridine.
G contient 0,56 % en poids de 1-(2-hydroxy-2-méthyl-
15 propoxy)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine,
composé de l'Exemple 16A.

Ces résultats montrent que les présents composés hydroxylés confèrent une résistance à l'érosion comparable à celle des composés NOR les plus proches à des concentrations molaires équivalentes.

20 Exemple 110

Revêtements sur des substrats en matière plastique

Une importante application des amines à empêchement stérique non basiques se trouve dans la protection des couches supérieures de peinture automobile appliquées sur 25 des substrats en matière plastique. Cependant, de nombreux stabilisants à la lumière non réactifs de bas poids moléculaire migrent dans le substrat en matière plastique pendant le séchage et le durcissement. En conséquence, une grande partie du stabilisant à la lumière peut être perdue en 30 passant de la couche supérieure au substrat et n'est donc pas efficace pour protéger ladite couche supérieure.

Le degré de migration des stabilisants du type amine à empêchement stérique pendant l'application et le durcissement du revêtement est déterminé en comparant la concentration d'amine à empêchement stérique dans la couche incolore durcie appliquée sur un substrat en matière plastique avec

la même couche incolore appliquée sur un substrat imperméable tel que le verre ou l'acier.

Les stabilisants du type amine à empêchement stérique étudiés sont incorporés dans un produit de revêtement transparent acrylique/mélamine thermodurcissable souple convenant pour être utilisé sur des substrats en matière plastique pour automobiles. L'amine à empêchement stérique est incorporée à un taux de 1,5 % en poids par rapport au poids de résine sèche totale.

10 Chaque formulation de revêtement est appliquée au moyen d'un appareil de pulvérisation automatique sur un substrat MIR (moulé par injection réactive) de qualité pour automobile et OTP (polyoléfine thermoplastique). Les deux substrats sont sous forme de plaques mesurant 10,16 cm x 15 30,48 cm. Chaque formulation de revêtement est appliquée pour atteindre une épaisseur de couche sèche d'environ 50 micromètres. Les couches sont durcies par cuisson à 121°C pendant 20 minutes.

Des échantillons triples de chaque formulation de revêtement durcie sont retirés de chaque substrat et broyés sous congélation en une poudre fine. Une quantité connue de chaque échantillon est extraite dans du toluène au reflux pendant une nuit. L'amine à empêchement stérique présente est déterminée quantitativement par dilution à un volume connu et analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) ou chromatographie par exclusion de taille (CET). Des courbes d'étalonnage sont établies pour chaque stabilisant étudié. La teneur en amine à empêchement stérique de chaque revêtement extrait est déterminée par 30 cette méthode.

Lorsque les présentes amines à empêchement stérique substitués sur l'atome d'azote par un groupement -O-E-OH sont comparées aux composés -NOR correspondants, ne contenant pas ce groupe hydroxyle, on constate une pourcentage 35 supérieur de récupération de la présente amine à empêchement stérique à partir de la couche incolore sur un substrat en matière plastique, ce qui indique qu'une bien moindre

quantité de la présente amine à empêchement stérique migre dans le substrat en matière plastique en permettant une meilleure stabilisation de la couche supérieure incolore sur ces substrats en matière plastique.

5

Exemple 111Stabilisation de vernis aqueux pour bois

Les produits de revêtement aqueux représentent une proportion importante et croissante des produits de revêtement utilisés pour diverses applications, y compris les couches de base pour automobiles, les produits de revêtement industriels et les produits de revêtement vendus dans le commerce. Ces produits de revêtement peuvent être pigmentés ou incolores. La tendance s'oriente également vers les formulations à plus haut extractif sec qui, en général, dépendent de stabilisants à la lumière pour maintenir les propriétés dans l'exposition à l'extérieur, et vers des taux plus bas de co-solvants. Il faut pour cela que les stabilisants aient une plus grande solubilité dans ces co-solvants (principalement l'eau) ou soient effectivement solubles dans l'eau.

20

Les stabilisants étudiés sont incorporés dans une dispersion aqueuse par dissolution préalable dans un mélange de co-solvants. La dispersion aqueuse est une résine hybride acrylique/uréthane disponible dans le commerce. Le mélange de co-solvants est un mélange à 1:1 de TEXANOL® (2,2,4-triméthyl-1,3-pantanediol, Texaco) et ARCO-SOLVE® TPM (éther méthylique du tripropylène-glycol, Atlantic Richfield).

On dissout préalablement 0,45 g du stabilisant étudié dans 10 g du mélange de co-solvants qui est ensuite incorporé dans la composition suivante :

30

parties en poids

FLEXTHANE® 630 (Air Products)	100,0
Foamaster VF	0,1
Eau	10,0
TEXANOL/ARCO-SOLVE/résine à empêchement stérique	10,5
Absorbeur d'UV (TINUVIN® 1130, Ciba)	1,2
BYK 346	0,5
MICHEMLUBE® 162	2,0

Chaque couche est appliquée à la brosse sur des sections de 15,24 cm x 15,24 cm de planches de cèdre et de pin. Le poids de la couche appliquée est réglé en pesant le produit de revêtement et la brosse avant et après l'application et en s'assurant que le même poids de revêtement est appliqué à chaque section.

On laisse les sections de planche revêtues sécher à la température ambiante pendant deux semaines, puis on évalue leur aspect visuel, leur brillant et la couleur L*, a* et b* selon Hunter. Les sections sont exposées sur des râteliers à un angle de 45° en Floride du Sud pendant six mois avant d'être retournées et évaluées pour l'aspect visuel, le brillant, le changement de couleur et tous autres signes de dégradation ou de déstratification.

Les présentes amines à empêchement stérique substituées sur l'atome d'azote avec un groupement -O-E-OH offrent meilleure efficacité de stabilisation aux sections de planche que les composés -NOR correspondants ne contenant pas ce groupe hydroxyle en ce qui concerne l'aspect visuel, la rétention du brillant, la résistance au changement de couleur et à la déstratification.

Exemple 112

Stabilisation d'une peinture pour couche de base pigmentée OEM pour automobiles

Une peinture pour couche de base pigmentée avec un mélange de Pigment rouge 177 et du mica est stabilisée avec 1 % en poids d'un stabilisant du type amine à empêchement stérique, par rapport à la matière sèche totale de la peinture pour couche de base (pigment plus résine). La peinture pour couche de base est appliquée par pulvérisation à une épaisseur de couche sèche de 25 micromètres à des panneaux en acier de 10,16 x 30,48 cm revêtus d'un primaire, puis recouverte avec un vernis pour couche incolore à haut extrait sec pour automobiles disponible dans le commerce. Les panneaux revêtus sont cuits dans un four à 121°C pendant 30 minutes. Les panneaux sont ensuite exposés dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon dans les conditions suivantes :

Cycle de came 180 : 40 minutes de lumière seulement ; 20 minutes de lumière et pulvérisation avant ; 60 minutes de lumière seulement ; 60 minutes d'obscurité et condensation-pulvérisation arrière.

5 Les filtres de lampe sont : quartz interne/boro-silicate S externe.

Irradiance : 0,55 watt par mètre carré.

Le brillant à 20°, la netteté d'image, les coordonnées chromatiques selon Hunter (L^* , a^* , b^* et ΔE) sont 10 mesurés avant exposition et après 3000 heures d'exposition.

Les présentes amines à empêchement stérique substituées sur l'atome d'azote avec un groupement -O-E-OH confèrent aux panneaux une meilleure efficacité de stabilisation que les composés -NOR correspondants ne contenant pas 15 ce groupe hydroxyle en ce qui concerne la netteté d'image, la rétention du brillant et la résistance au changement de couleur.

Exemple 113

Applications au moulage d'ABS

20 Des matières thermoplastiques constituées de mélanges de copolymères produits par copolymérisation de styrène monomère avec l'acrylonitrile et par copolymérisation de styrène monomère avec le butadiène, généralement dénommées ABS, sont mélangées à sec avec les présents 25 composés et transformées par fusion en granulés. Les formulations typiques contiennent des taux de 0,05 % à 2,0 % des présents composés, 0,05 % à 0,5 % d'un stéarate métallique tel que le stéarate de calcium, 0 % à 5 % de pigments, 0,05 % à 2,0 % d'absorbeurs d'UV, 0,0 % à 0,1 % de 30 phosphites, 0,0 % à 1,25 % d'antioxydants phénoliques, 0,0 % à 0,1 % de N,N-dialkylhydroxylamine et facultativement 0,0 % à 2,0 % d'autres stabilisants du type amine à empêchement stérique.

La résine granulée complètement formulée est ensuite 35 transformée en un article utile, par exemple par extrusion en feuille, film, profilé ou tube ; moulage en flacons ; moulage par injection en un article moulé ; thermoformage en articles moulés ; ou moulage par rotation en articles creux.

Les matières contenant les présents composés font preuve de stabilité contre les effets nuisibles de l'exposition à la lumière UV et à la chaleur.

Exemple 114

5 Valeurs de pK_a

Afin de déterminer les valeurs de pK_a de matières insolubles dans l'eau, des matières organiques de référence ayant des valeurs de pK_a connues dans l'eau sont titrées en milieu non aqueux. Une courbe du potentiel de demi-neutralisation (PDN) est établi en fonction du pK_a en milieu aqueux connu de la matière de référence. Le PDN de la matière examinée est déterminé et extrapolé pour trouver la valeur de pK_a correspondante de la matière examinée. Ces matières organiques de référence comprennent la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 1-hydroxyéthyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la triacétonamine et la N-méthylaniline.

Les matières de référence, qui sont au moins périphériquement apparentées par leur structure aux présentes matières examinées et sont solubles dans l'eau et dans un mélange acétonitrile:chloroforme à 1:1, sont utilisées pour établir une courbe d'étalonnage dans le système de titrage en milieu non aqueux (solvant : mélange acétonitrile:chloroforme à 1:1, et solution de titrage : acide perchlorique 0,1N/dioxanne). On pèse environ 0,5 milliéquivalent de la matière examinée dans un bêcher de titrage. On ajoute 30 ml d'acétonitrile pour dissoudre l'échantillon. Avant le titrage, on ajoute 30 ml de chloroforme. Le titrage est effectué et le PDN est déterminé. L'électrolyte pour l'électrode de référence est la 2-(amino-méthyl)pyridine. L'électrode est laissée au repos dans le système de solvants pendant deux heures après garnissage avec l'électrolyte pour atteindre l'équilibre. Tous les échantillons sont mesurés en double. Les valeurs de pK_a sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Échantillon*	PDN (mV)	pK _a calculé
5	I	523
	II	436
	III	513
	IV	--
	V	--
	VI	--

* I est le composé de l'Exemple 73.

- II est la 1-cyclohexyloxy-4-octadécanoxyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.
- 10 III est le composé de l'Exemple 2.
- IV est le sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle)
- V est le composé de l'Exemple 50.
- 15 VI est le produit réactionnel de la 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-butylamino]-6-chloro-s-triazine avec la N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènediamine.

Comme on peut le voir d'après chacune des paires de 20 composés apparentés ci-dessus où les composés individuels ne diffèrent entre eux que par le fait que le cycle de pipéridine est substitué à la position 1 par un groupement -O-R ou -O-E-OH, les présents composés à groupement -O-E-OH ont une valeur de pK_a bien plus basse, ce qui signifie que ces 25 présents composés se distinguent par une basicité proportionnellement inférieure à celle des composés N-OR de l'art antérieur.

Un examen des résultats donnés dans l'Exemple 77 montre que cette plus faible basicité et les plus basses 30 valeurs de pK_a peuvent être traduites en une efficacité supérieure des présents composés, comparativement aux

composés N-NOR étroitement apparentés de l'art antérieur, pour empêcher la perte de peinture sur les polyoléfines thermoplastiques (OTP) aptes à la peinture.

Exemple 115

5 Pouvoir ignifugeant

Du polypropylène de qualité pour fibres est mélangé à sec avec les additifs étudiés, puis transformé par fusion à 234°C en granulés. Toutes les formulations contiennent de plus un système stabilisant de transformation par fusion.

10 La résine granulée complètement formulée est ensuite filée à 246°C en une fibre au moyen d'une extrudeuse pour fibres de Hills, modèle de laboratoire. Le câble filé de 41 filaments est étirée à un rapport de 1:3,2 pour donner un titre final de 683 dtex/41.

15 Les fibres sont ensuite tricotées en chaussettes sur un métier à tricoter d'analyse Lawson-Hemphill. Dix répliques de chaque échantillon sont testées selon la méthode de brûlage vertical NFPA701-1996. Le temps, en secondes, pour que la chaussette tricotée s'éteigne après éloignement de 20 la flamme d'allumage est mentionné comme le temps "après flamme". L'efficacité comme ignifugeant est mise en évidence en observant les temps "après flamme" comparativement à un échantillon témoin à blanc ne contenant aucun ignifugeant. Le temps de brûlage des gouttes provenant de la matière 25 et la perte de poids sont également notés. Les résultats montrent que les présents SLAES NOR sont efficaces comme agents ignifugeants.

	Additif	Après flamme (s)	Brûlage des gouttes (s)	Perte de poids (%)
30	Témoin à blanc, sans ignifugeant	32	>50	63
	Composé de l'Exemple 73, 1,0 %	0,5	12,5	36

Exemple 116Pouvoir ignifugeant dans des sections épaisses
de polypropylène

Du polypropylène de qualité pour moulage est mélangé à sec avec les additifs étudié, puis transformé par fusion en granulés. En plus du présent composé, des ignifugeants halogénés sont inclus dans la formulation. Des formulations représentatives contiennent le présent composé et des ignifugeants tels que le phosphate de tris(3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyle) (FMC PB370) ; le bis(éther 2,3-di-bromopropylique) de bisphénol A (PE68) ; le décabromo(oxyde de diphenyle) (DBDPO) ; l'éthylène-bistétrabromophthalimide (SATEX BT-93) ; l'éthylène-bis-dibromonorbornanedicarboximide (SATEX BN-451). D'autres formulations peuvent contenir Sb_2O_3 en plus des ignifugeants bromés. D'autres formulations peuvent contenir des ignifugeants phosphorés tels que le diphosphate d'éthylènediamine (EDAP). La résine granulée complètement formulée est ensuite moulée par compression en éprouvettes au moyen d'une machine de moulage par compression de Wabash.

Les plaques d'essai sont testées dans les conditions de brûlage vertical UL-94. Au moins trois répliques sont testées. On note le temps moyen, en secondes, pour que l'éprouvette s'éteigne après éloignement d'une première et d'une seconde flammes d'allumage. L'efficacité comme ignifugeant est mise en évidence en observant de courts temps de flamme. Les présents composés améliorent le pouvoir ignifugeant d'un ignifugeant halogéné ou phosphaté testé isolément.

Exemple 117Pouvoir ignifugeant dans des sections épaisses d'OTP

Des éprouvettes moulées ont été préparées par moulage par injection de granulés d'oléfine thermoplastique (OTP) contenant les présents composés. Les formulations d'OTP peuvent également contenir des pigments, un antioxydant phénolique, un phosphite ou une hydroxylamine, un stéarate métallique, des absorbeurs de lumière ultraviolette (AUV)

ou des stabilisants du type amine à empêchement stérique (SLAES) ou un mélange d'absorbeurs d'UV et de stabilisants du type amine à empêchement stérique.

En plus du présent composé, des ignifugeants halogénés sont inclus dans la formulation. Des formulations représentatives contiennent le présent composé et un ignifugeant tel que : le phosphate de tris(3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyle) (FMC PB370) ; le bis(éther 2,3-dibromopropylique) de bisphénol A (PE68) ; le décabromo(oxyde de diphényle) (DBDPO) ; l'éthylène-bis-tétrabromophthalimide (SATEX BT-93) ; l'éthylène-bis-dibromonorbornanedicarboximide (SATEX BN-451). D'autres formulations peuvent contenir Sb_2O_3 en plus des ignifugeants bromés. D'autres formulations peuvent contenir des ignifugeants phosphorés tel que le diphosphate d'éthylènediamine (EDAP).

Les plaques d'essai sont testées dans les conditions de brûlage vertical UL-94. Au moins trois répliques sont testées. On note le temps moyen, en secondes, pour que l'éprouvette s'éteigne après l'éloignement d'une première et d'une seconde flammes d'allumage. Les présents composés améliorent le pouvoir ignifugeant d'un ignifugeant halogéné ou phosphaté testé isolément.

Exemple 118

Stabilité à la lumière dans des applications au moulage d'ABS ignifugé

Un ABS de qualité pour moulage est mélangé à sec avec des additifs étudiés, puis est transformé par fusion en granulés. En plus des présents composés, certains ignifugeants sont également inclus. Les ignifugeants sont le phosphate de tris[3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyle], le décabromo(oxyde de diphényle), l'éthylène-bis(tétrabromophthalimide) et l'éthylène-bis(dibromonorbornane-dicarboximide). La résine granulée complètement formulée est ensuite moulée par injection en éprouvettes au moyen d'une machine de moulage par injection de laboratoire BOY 50M. D'autres formulations peuvent contenir de l'anhydride antimonieux (Sb_2O_3) en plus des ignifugeants bromés.

Une autre formulation peut contenir des ignifugeants phosphorés tels que le diphosphate d'éthylènediamine (EDAP).

- Les plaques d'essai sont montées dans un cadre métallique et exposées dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon Atlas Ci65 avec des cycles intermittents de lumière/obscurité et une pulvérisation d'eau selon la méthode d'essai ASTM G26. Les éprouvettes sont examinées à intervalles périodiques pour déceler des modifications des propriétés en traction et des changements de couleur.
- 10 Le système stabilisant est d'autant plus efficace que le temps mis jusqu'à la perte de propriétés est plus long et que le changement de couleur, comme mesuré par ΔE , est plus faible.

Les échantillons d'essai contenant les présents composés manifestent une bonne rétention des propriétés en traction et un changement de couleur minime pendant le vieillissement accéléré.

Exemple 119

- Stabilité à la lumière dans des applications au moulage
- 20 de HIPS ignifugé

Du polystyrène à grande résistance au choc de qualité pour moulage est mélangé à sec avec des additifs étudiés, puis transformé par fusion en granulés. En plus des présents composés, certains ignifugeants sont également inclus. Les ignifugeants sont le phosphate de tris-[3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyle], le décabromo(oxyde de diphenyle), l'éthylène-bis(tétrabromophthalimide) et l'éthylène-bis(dibromonorbornanedicarboximide). La résine granulée complètement formulée est ensuite moulée par injection en éprouvettes au moyen d'une machine de moulage par injection de laboratoire BOY 50M. D'autres formulations peuvent contenir de l'anhydride antimonieux (Sb_2O_3) en plus des ignifugeants bromés. Une autre formulation peut contenir des ignifugeants phosphorés tels que le diphosphate d'éthylène-diamine (EDAP).

Les plaques d'essai sont montées dans un cadre métallique et exposées dans un appareil Weather-O-Meter

à arc au xénon Atlas Ci65 avec des cycles intermittents de lumière/obscurité et une pulvérisation d'eau selon la méthode d'essai ASTM G26. Les éprouvettes sont examinées à intervalles périodiques pour déceler des modifications 5 des propriétés en traction et des changements de couleur. Le système stabilisant est d'autant plus efficace que le temps mis jusqu'à perte des propriétés est plus long et que le changement de couleur, comme mesuré par ΔE , est plus faible.

10 Les échantillons d'essai contenant les présents composés manifestent une bonne rétention des propriétés en traction et un changement de couleur minime pendant le vieillissement accéléré.

Exemple 120

15 Stabilisation de peinture-émail à haut extrait sec à base de résine acrylique thermodurcissable à catalyse acide

Une peinture-émail à base de résine acrylique thermodurcissable à haut extrait sec (50 % en poids), catalysée par 0,8 % en poids d'acide dodécylbenzène-sulfonique, par rapport au poids de résine filmogène, est 20 stabilisée par addition de divers composés de la présente invention. La formulation de peinture-émail à base de résine acrylique thermodurcie à haut extrait sec (Acryloid AT 400 de Rohm and Haas) est à base de méthacrylate d'hydroxy-éthyle, méthacrylate de méthyle, styrène, acrylate de butyle 25 et méthacrylate de butyle et d'un agent durcisseur du type mélamine.

Des morceaux de tôle d'acier mesurant 9,16 cm x 30,48 cm, revêtus d'un primaire à base de résine polyester/époxy, sont ensuite revêtus d'une peinture de couche de base pigmentée par TiO_2 à base d'un liant constitué de 70 % de monomères tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, le styrène, l'acrylonitrile, l'acrylate de butyle et l'acide acrylique avec 30 % d'une résine de mélamine et un catalyseur acide, 35 et enfin d'une peinture-émail de finition incolore. La peinture de couche de base est pulvérisée sur la tôle jusqu'à une épaisseur d'environ 0,0203 mm et séchée à l'air

pendant trois minutes. La peinture-émail de finition incolore est ensuite pulvérisée sur la tôle jusqu'à une épaisseur d'environ 50 micromètres. Après 15 minutes de séchage à l'air, les tôles revêtues sont cuites pendant 5 30 minutes à 121°C.

Les stabilisants étudiés sont ajoutés à la peinture-émail de finition à base de résine acrylique thermodurcissable à une concentration de 1 % en poids avant que la peinture-émail soit appliquée sur la couche de base.

10 Les tôles revêtues, après stockage pendant trois semaines dans un local à air conditionné (23°C/50 % d'humidité relative), sont soumises à un vieillissement accéléré pendant 2000 heures selon SAE J1920 dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon. Dans cet appareil, les 15 éprouvettes sont soumises à un vieillissement accéléré en cycles répétés de 180 minutes. L'efficacité de la stabilisation est mesurée par la rétention du brillant à 20° après vieillissement accéléré.

Les tôles stabilisées par les présents composés 20 manifestent une bonne rétention du brillant à 20° après vieillissement accéléré dans des conditions extrêmes.

Exemple 121

Les échantillons préparés dans l'Exemple 120 sont également évalués par la dureté Knoop (ASTM D-1474-68) 25 sur des échantillons cuits et sur-cuits ; par la netteté d'image (NDI) ; sur un appareil de Hunter Associates ; par le brillant à 20° (ASTM D-423-80) ; et par la fissuration à l'examen visuel.

Les échantillons stabilisés par les présents 30 composés offrent un profil de plus grande rétention du brillant à 20° et de NDI, et d'une plus longue absence de fissuration sévère après exposition.

Exemple 122

La peinture-émail acrylique thermodurcissable de 35 l'Exemple 120 est formulée pour contenir 3 % en poids d'un absorbeur d'UV du type benzotriazole et 1,5 % en poids d'un présent composé étudié du type amine à empêchement stérique.

La peinture-émail est appliquée sur une couche de base blanche ou sur une couche de base métallisée argentée. La cuisson est effectuée à une température de cuisson normale de 121°C ou à une basse température de cuisson 5 de réparation pour automobiles.

Les panneaux revêtus sont exposés dans un appareil d'exposition à arc au xénon et l'on détermine les valeurs de brillant à 20° et de netteté d'image (NDI).

Les échantillons stabilisés par les présents 10 composés offrent un profil de rétention du brillant à 20° et de NDI supérieures.

Exemple 123

Deux peintures-émaux acryliques thermodurcissables sont formulées pour contenir 3 % en poids d'un absorbeur 15 d'UV du type benzotriazole et 1 % en poids du présent stabilisant étudié du type amine à empêchement stérique.

Les peintures-émaux acryliques thermodurcissables sont à base d'un liant constitué de 70 % de monomères tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, le styrène, l'acrylonitrile, 20 l'acrylate de butyle et l'acide acrylique, avec 30 % d'une résine de mélamine et d'un catalyseur acide tel que l'acide *p*-toluènesulfonique, l'acide dinonylnaphtalènedisulfonique, l'acide dodécylbenzènesulfonique ou le phosphate acide de phényle.

Des morceaux de tôle d'acier mesurant 9,16 cm x 25 30,48 cm, revêtus d'un primaire à base de résine polyester/époxy, sont ensuite revêtus d'une peinture de couche de base et enfin d'une peinture-émail de finition incolore. La peinture de couche de base est pulvérisée sur la tôle jusqu'à 30 une épaisseur d'environ 0,0203 mm et séchée à l'air pendant trois minutes. La peinture-émail de finition incolore est ensuite pulvérisée sur la tôle jusqu'à une épaisseur d'environ 50 micromètres. Après 15 minutes de séchage à l'air, les tôles revêtues sont cuites pendant 30 minutes à 121°C.

35 Les panneaux revêtus sont exposés dans un appareil d'exposition à arc au xénon et l'on détermine les valeurs de brillant à 20° et de netteté d'image (NDI).

Les échantillons stabilisés par les présents composés offrent un profil de rétention du brillant à 20° et de NDI supérieures.

Exemple 124

5 Une peinture blanche pour enduction de bandes en continu du type alkyde sans huile à base de polyester/mélamine est utilisée dans cet exemple. La peinture complètement formulée est appliquée sur une tôle d'acier revêtue d'un primaire au moyen d'un applicateur à fil enroulé pour
10 obtenir une couche sèche de 15 à 20 micromètres. Les panneaux sont cuits pendant environ 90 secondes à 220°C, retirés du four et trempés immédiatement dans de l'eau. Les panneaux revêtus sont exposés dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon, et en Floride du Sud à un angle
15 de 45° par rapport au soleil. On détermine les valeurs de brillant à 20°.

Les échantillons stabilisés par les présents composés offrent un profil de rétention du brillant à 20° supérieure.

20 Exemple 125

La peinture-émail acrylique thermodurcissable de l'Exemple 124 contenant 0,8 % d'acide dodécylbenzène-sulfonique est formulée pour contenir diverses concentrations d'absorbeurs d'UV du type benzotriazole ou *s*-triazine
25 et les présents composés étudiés du type amine à empêchement stérique. La peinture-émail est appliquée sur une couche de base métallisée argentée suivant le mode opératoire de l'Exemple 124 et la cuisson est effectuée pendant 30 minutes à la température normale de cuisson de 121°C.

30 Les panneaux revêtus sont exposés dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon et l'on détermine le temps mis jusqu'à une perte de brillant à 20° de 50 %.

Les échantillons stabilisés par les présents composés et un absorbeur d'UV manifestent une excellente
35 rétention de brillant à 20° et offrent un temps beaucoup plus long jusqu'à l'observation d'une perte de 50 % du brillant à 20°.

Exemple 126

Une peinture-émail acrylique thermodurcissable à base d'un liant constitué de 70 % de monomères tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, le styrène, l'acrylonitrile, 5 l'acrylate de butyle et l'acide acrylique avec 30 % d'une résine de mélamine et un catalyseur acide tel que l'acide *p*-toluènesulfonique, l'acide dinonylnaphtalènedisulfonique ou l'acide dodécylbenzènesulfonique est formulée. Des panneaux Uniprime de 9,16 cm × 30,48 cm disponibles dans 10 le commerce sont utilisés comme substrat. Les panneaux sont revêtus avec une peinture pour couche de base métallisée argentée, puis avec une peinture-émail de finition incolore. La peinture pour couche de base est stabilisée avec 1 % d'un absorbeur d'UV du type benzotriazole et 1 % d'un présent 15 composé étudié du type amine à empêchement stérique (par rapport à la résine sèche) et pulvérisée sur le panneau en une épaisseur d'environ 15 à 20 µm et séchée à l'air pendant trois minutes. La couche incolore contenant les stabilisants susmentionnés est ensuite pulvérisée en une épaisseur de 20 43 à 51 micromètres et, après 10 minutes de séchage à l'air, les panneaux revêtus sont cuits pendant 30 minutes à 121°C. Les panneaux revêtus sont ensuite exposés dans un appareil à arc au xénon et l'on détermine les valeurs de brillant à 20°.

25 Les échantillons stabilisés par les présents composés et un absorbeur d'UV manifestent une excellente rétention du brillant à 20°.

Exemple 127

Une peinture-émail mélamine/acrylique à base aqueuse 30 est formulée comme indiqué ci-dessous :

Parties de résine sèche

Synthacryl VSW 6483 (dispersion acrylique de Hoechst)	30
Synthacryl VSW 6484	42
35 (50 % de résine acrylique dans le butyl-diglycol, Hoechst)	

Maprenal MF 915 (70 % de résine de mélamine dans l'isobutanol)	
Maprenal MF 927 5 (résine de mélamine)	3
	100

Un revêtement de couche de base/couche incolore à base aqueuse est préparé en appliquant par pulvérisation une couche de 15 à 20 µm d'une peinture pour couche de base métallisée argentée à base aqueuse du commerce (BASF) sur un panneau d'aluminium revêtu en continu avec un primaire époxy. Ce matériau est cuit à 80°C pendant cinq minutes, puis revêtu d'une couche incolore de 40 à 46 µm de la peinture-émail à base aqueuse. Le système est cuit à 80°C pendant dix minutes, puis à 140°C pendant 30 minutes de plus. Avant l'application de la couche incolore, les présents stabilisants à la lumière étudiés sont dissous dans une quantité minimale d'acétate de butylglycol sont ajoutés à la peinture. Les panneaux revêtus sont exposés dans un appareil à arc au xénon pendant 975 heures. On mesure la rétention de netteté d'image (NDI) des panneaux.

Les échantillons stabilisés par les présents composés manifestent une plus grande rétention des valeurs NDI.

25

Exemple 128

Stabilisation d'un vernis phénolique à l'huile d'abrasin
Des morceaux de 1,27 cm x 20,32 cm x 30,48 cm de planches de thuya géant ayant une fine coupe radiale sont utilisés pour tester un vernis phénolique à l'huile d'abrasin disponible dans le commerce (fourni par McCloskey). La moitié de chaque panneau est revêtue avec deux couches de vernis non stabilisé. Une quantité égale de vernis contenant 5 % en poids (par rapport au poids de résine sèche) des stabilisants étudiés est appliquée en deux couches sur l'autre moitié du panneau. Après conservation pendant deux semaines à la température ambiante, les panneaux de bois sont exposés à l'extérieur à un angle de 45° au sud pendant

une période de huit mois. Le brillant à 60° de chaque moitié du panneau est mesuré dans les parties supérieure, médiane et inférieure du panneau et la moyenne est calculée selon ASTM D 523. En raison du manque d'homogénéité des substrats de bois, la rétention du brillant du même vernis a tendance à différer légèrement d'un panneau à l'autre. Ainsi, l'application d'un vernis témoin non stabilisé à chaque panneau permet une mesure plus significative de l'amélioration du brillant due à la présence du présent composé étudié.

Les panneaux stabilisés par les présents composés manifestent une excellente rétention du brillant après une longue exposition.

Exemple 129

15 Stabilisation d'un vernis à base d'uréthane aromatique

Un échantillon de vernis à base d'uréthane aromatique du commerce (Flecto-Varathane N° 90) est testé par la même méthode que celle décrite dans l'Exemple 128. Après exposition à l'extérieur à un angle de 45° au sud pendant une période de cinq mois, on détermine les valeurs de rétention du brillant à 60° des parties non stabilisées et stabilisées des panneaux.

Les panneaux stabilisés par les présents composés manifestent une excellente rétention du brillant.

25 Exemple 130

Stabilisation d'une peinture-émail blanche brillante à base de polyester-uréthane à deux composants

Un polyester blanc est formulé comme décrit ci-dessous :

<u>30 Composant I</u>	<u>Parties</u>
Desmophen 670-90 (polyester-glycol, Mobay)	132,4
Bioxyde de titane	198,6
Acétate de Cellosolve	98,9

Broyage au sable

<u>35 Desmophen 670-90</u>	94,98
Adjuvant d'écoulement	0,28
Amine tertiaire	0,015
Acétate de Cellosolve	332,6

Composant II

Desmodur N-100 (polyisocyanate, Mobay)	93,9
Acétate de Cellosolve	58,7

Cette matière est appliquée par pulvérisation en
 5 une épaisseur de couche sèche de 38 à 51 micromètres sur
 des panneaux d'acier laminés à froid Bonderite 40 ayant
 été préalablement revêtus d'un primaire d'entretien époxy-
 polyamide du commerce (Sherwin-Williams Tile Clad II).
 Avant l'application, les présents composés étudiés sont
 10 ajoutés à la peinture. Après conservation en conditions
 ambiantes pendant deux semaines, trois panneaux de chaque
 formulation sont exposés à l'extérieur à un angle de 45° au
 sud pendant une période de neuf mois. Ensuite, on détermine
 15 la rétention du brillant à 20° par la méthode ASTM D 523-80
 dans les parties supérieure, médiane et inférieure de chaque
 panneau. Ainsi, on obtient les valeurs moyennes de neuf
 mesures de rétention du brillant pour chaque groupe de
 panneaux en triple.

Les panneaux stabilisés par les présents composés
 20 manifestent une excellente rétention du brillant.

Exemple 131Stabilisation d'une peinture-émail alkyde/acrylique
pour retouches

Une peinture-émail alkyde/acrylique disponible
 25 dans le commerce pigmentée avec un pigment d'aluminium non
 pelliculant et teintée en bleu clair est stabilisée avec un
 absorbeur d'UV du type benzotriazole et un présent composé
 étudié du type amine à empêchement stérique, puis appliquée
 30 par pulvérisation sur des panneaux de Bonderite 40 revêtus
 d'un primaire alkyde. Après avoir laissé le revêtement
 durcir à la température ambiante pendant 14 jours, les
 panneaux sont exposés à l'extérieur à un angle de 45° au sud
 pendant une période de huit mois. On mesure le brillant à
 20° des panneaux exposés.

35 Les panneaux stabilisés par les présents composés
 manifestent une excellente rétention du brillant.

Exemple 132Stabilisation d'une peinture-émail alkyde moyenne en huile

Une peinture-émail alkyde moyenne en huile, pigmentée avec un pigment d'aluminium non pelliculant et teintée en bleu clair est stabilisée avec un absorbeur d'UV du type benzotriazole et un présent composé étudié du type amine à empêchement stérique, puis appliquée par pulvérisation sur des panneaux d'acier laminés à froid revêtus d'un primaire époxy. Après avoir laissé le revêtement durcir à la température ambiante pendant deux semaines, les panneaux sont soumis à un vieillissement accéléré dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon pendant 840 heures. On détermine les valeurs de brillant à 20° des panneaux avant et après exposition.

Les panneaux stabilisés par les présents composés manifestent une excellente rétention du brillant.

Exemple 133Composition pour électrodeposition

Une composition pour électrodepositio nreprésentative est préparée en plaçant de l'éther diglycidyle de bisphénol A, du poly(oxyde d'éthylène), du bisphénol A et du xylène dans un ballon et en chauffant le mélange à 135°C. On ajoute de la diméthylbenzylamine servant de catalyseur dans du xylène et la température est maintenue à 143°C pendant deux heures. On mesure le poids équivalent d'époxy (PEE) et l'on ajoute ensuite un agent de réticulation préalablement préparé, consistant en diisocyanate de 2,4-tolylène bloqué par un alcool, le triméthylolpropane, et la température est abaissée à 100°C. Les groupes époxy restants sont ensuite coiffés avec deux amines secondaires différentes, à savoir la dicétimine de diéthylènetriamine et la méthyléthanolamine, dans du phényl-Cellosolve. La température est maintenue pendant 1 heure à 110°C et l'on ajoute du diisocyanate d'hexaméthylène bloqué par un alcool comme agent de réticulation. La température est maintenue au voisinage de 100°C pendant 30 minutes et le mélange résineux est ajouté à de l'eau désionisée, un agent tensio-actif et de l'acide lactique pour produire une émulsion de résine.

A cette émulsion de résine, on ajoute la présente amine à empêchement stérique, un supplément de résine époxy, du noir de carbone, de l'oxyde de dibutylétain comme catalyseur, du bioxyde de titane, du silicate de plomb, 5 de l'eau et un absorbeur d'UV. Après dispersion en utilisant un broyeur à sable pour atteindre une finesse appropriée, le mélange est incorporé dans un bain d'électrodéposition avec de l'eau pour effectuer une électrodéposition sur un substrat métallique.

10 Le revêtement est appliqué sur de l'acier par électrodéposition avec la composition de résine pour électrodéposition ci-dessus en une épaisseur de 23 à 30 µm et durci pendant 20 minutes à une température de 176 à 201°C. Une couche de résine pigmentée est appliquée par-dessus en une épaisseur de 20 à 51 µm en utilisant une composition de revêtement acrylique dans un solvant organique contenant des pigments et un absorbeur d'UV. Les panneaux revêtus sont ensuite cuits entre 121 et 129°C pour durcir la couche pigmentée.

20 Les panneaux sont ensuite exposés à l'extérieur pendant quatre mois. Les panneaux contenant la présente amine à empêchement stérique, notamment lorsqu'elle est utilisée avec un absorbeur d'UV, ont offert une excellente résistance à la déstratification de la couche d'électro-déposition sur le substrat métallique.

Exemple 134

Compositions de revêtement résistant à l'abrasion

Une solution dans l'isopropanol de 50 % (en poids) de 1,6-hexanediol, 10 % de 3-méthacroyloxypropyltriméthoxy-30 silane et 40 % de silice colloïdale (sous forme d'une dispersion aqueuse à 34 %) est évaporée sous vide pour éliminer les substances volatiles et l'on y ajoute une présente amine à empêchement stérique, un absorbeur d'UV du type benzotriazole et de la 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine comme photo-initiateur. Ces compositions ne présentent pas de gélification au stockage.

Les compositions ci-dessus sont appliquées au rouleau sur un film en polycarbonate de bisphénol A de 381 µm et les films revêtus sont passés sous une lampe à mercure à 43°C à une vitesse de défilement de 610 cm/min.

- 5 Les compositions sont durcies en formant des revêtements incolores et optiquement transparents sur le substrat de polycarbonate.

Les revêtements sont résistants à l'abrasion d'après la mesure par l'essai d'abrasion Taber (ASTM D1044).

- 10 Les éprouvettes sont également soumises à des essais de vieillissement accéléré en utilisant un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon Atlas Ci35A. Les résultats montrent que les revêtements contenant la présente amine à empêchement stérique manifestent une excellente résistance au
15 jaunissement et à la formation de voile.

Exemple 135

Revêtement sur polycarbonate

- Un produit de revêtement polyester-uréthane à deux composants est stabilisé par l'addition d'une présente amine
20 à empêchement stérique. Le polyester-polyol à haut extrait sec (Desmophen 670-80, Bayer) est réticulé avec une résine à base d'isocyanate (Desmodur N-3390, Bayer). Le produit de revêtement est catalysé avec 0,015 % en poids de dilaurate de dibutylétain comme catalyseur.

- 25 Des plaques de substrat en matière plastique à base de polycarbonate (Xenoy) mesurant 10,16 × 15,24 cm sont revêtues avec le produit formulé pour couche incolore en une épaisseur d'environ 38 µm. Le revêtement est appliqué par pulvérisation sur le substrat, puis cuit à 82°C pendant
30 20 minutes.

- Après conservation pendant 1 semaine à la température ambiante, chaque plaque est découpée en morceaux mesurant 5,08 × 7,62 cm, avec cinq répliques pour chaque formulation. Chaque morceau est placé dans un bocal de
35 235 ml avec 2 ml d'eau distillée et le bocal est bouché. Tous les échantillons sont placés dans une étuve à 54°C. Un essai d'adhérence sur quadrillage est effectué une fois

par semaine sur au moins deux des répliques d'échantillon jusqu'à ce que l'échantillon soit défectueux (perte de 5 % d'adhérence) ou jusqu'à ce que 40 jours se soient écoulés.

Les échantillons contenant les présentes amines à 5 empêchement stérique manifestent une excellente résistance à la déstratification.

Exemple 136

Des couches photographiques chromogènes sont préparées par application à la main d'une émulsion de 10 gélatine contenant du bromure d'argent, un coupleur pour le jaune et un additif sur un papier revêtu de polyéthylène.

La composition de la couche est telle qu'indiquée dans le tableau suivant, les quantités étant exprimées en mg/m^2 :

15	Composant	Quantité dans la couche
Gélatine	5150	
AgBr	520	
Coupleur pour le jaune	1,07 mmol/m^2	
Solvant de coupleur solv1	33 % du poids de coupleur/ m^2	
20 Additif (voir Tableau 4)	30 % du poids de coupleur/ m^2	
Durcisseur du1	300	
Agent tensio-actif ta1	340	

Les couches sont séchées pendant 7 jours dans une armoire ventilée.

25 Les échantillons séchés sont exposés à la lumière blanche à travers une gamme de gris à pas d'exposition de 0,3 logE. Ils sont développés par le procédé P94 pour papier négatif en couleurs de Agfa-Gevaert, en suivant les recommandations du fabricant.

30 Après exposition et traitement, la densité de réémission du colorant jaune est mesurée dans le canal bleu. Les échantillons sont ensuite exposés dans un appareil Weather-O-Meter Atlas derrière un filtre UV séparé de manière

2000/0146

196

à recevoir une énergie lumineuse de 60 kJ/cm^2 . Le filtre UV consiste en une émulsion appliquée sur un support de polyester transparent, de manière que la couche contienne 1 g/m² de Tinuvin B976®. La température est de 43°C et l'humidité relative de 50 %. On détermine la perte de densité par rapport à une densité de bleu de 1. Des indices ΔD bas sont souhaitables.

TABLEAU 1

	Coupleur	Additif	-ΔD (60 kJ/cm^2 , par rapport à D0=1)
10	Coupleur J1	néant	63
	Coupleur J1	X	50
	Coupleur J1	B Y	59
15	Coupleur J2	néant	40
	Coupleur J2	A X	30
	Coupleur J3	néant	24
20	Coupleur J3	A X	20
	Coupleur J3	B Y	22
	Coupleur J4	néant	36
	Coupleur J4	A X	23

20 Ces résultats montrent que les additifs de la présente invention améliorent la stabilité à la lumière des couches photographiques jaunes.

Exemple 137

Des couches photographiques chromogènes sont préparées par application à la main d'une émulsion de 25 gélatine contenant du bromure d'argent, un coupleur pour le jaune et un additif sur un papier revêtu de polyéthylène.

La composition de la couche est telle qu'indiquée dans le tableau suivant, les quantités étant exprimées 30 en mg/m² :

2000/0146

197

Composant	Quantité dans la couche
Gélatine	5150
AgBr	520
Coupleur pour le jaune	1,07 mmol/m ²
Solvant de coupleur solv1	33 % du poids de coupleur/m ²
Additif (voir Tableau 4)	30 % du poids de coupleur/m ²
Durcisseur du1	300
Agent tensio-actif ta1	340

Les couches sont séchées pendant 7 jours dans une
10 armoire ventilée.

Les échantillons séchés sont exposés à la lumière blanche à travers une gamme de gris à pas d'exposition de 0,3 logE. Ils sont développés par le procédé P94 pour papier négatif en couleurs de Agfa-Gevaert, en suivant les recommandations du fabricant.

Après exposition et traitement, la densité de réémission du colorant jaune est mesurée dans le canal bleu. Les échantillons sont ensuite soumis à un stockage dans une armoire climatisée Weiss pendant 28 jours. On détermine la perte de densité par rapport à une densité de bleu de 1. Des indices ΔD bas sont souhaitables.

TABLEAU 2

Coupleur	Additif	-ΔD (28 jours à 80°C et 70 % HR, par rapport à DO=1) en %
Coupleur J1	néant	22
Coupleur J1	X	16
Coupleur J1	Y	20
Coupleur J2	néant	18
Coupleur J2	X	10
Coupleur J2	Y	10
Coupleur J2	Z	15

Ces résultats précédents montrent que les additifs de la présente invention ont également amélioré la stabilité dans l'obscurité des couches photographiques jaunes.
Composants utilisés dans les Exemples 136 et 137 :

Coupleur J1	Coupleur J2	Coupleur J3
solv1 	du1 	ta1
co-additif 1 	co-additif 2 	Coupleur J4

- 5 X est le composé de l'Exemple 30.
Y est le composé de l'Exemple 73.
Z est le composé de l'Exemple 16A.

Exemple 138

Stabilisation de polyoléfines thermoplastiques

10 Des éprouvettes moulées sont préparées et testées comme dans l'Exemple 76 en remplaçant le stabilisant N,N-dialkylhydroxylamine de base dans l'échantillon NOR-2 par l'oxyde d'amine Genox™ EP. Les formulations de stabilisant à la lumière comprenant un mélange des composants indiqués dans l'Exemple 76, un oxyde d'amine et les présents composés manifestent un bon effet de stabilisation contre les effets nuisibles de la lumière UV.

Exemple 139Polyoléfines thermoplastiques aptes à la peinture

Des éprouvettes moulées sont préparées comme dans l'Exemple 77 en remplaçant le stabilisant N,N-dialkylhydroxyamine de base dans l'Échantillon NOR-2 par l'oxyde d'amine GenoxTM EP. Les formulations comprenant un mélange des composants indiqués dans l'Exemple 77, un oxyde d'amine et les présents composés manifestent une bonne adhérence de la peinture comparativement à une formulation où les présents composés sont remplacés par le proche composé de l'art antérieur qui ne contient pas de groupe hydroxyle.

Exemple 140Stabilisation de fibre de polypropylène

Des échantillons de fibre sont préparés et testés comme dans l'Exemple 79 en remplaçant le stabilisant N,N-dialkylhydroxylamine de base dans l'Échantillon NOR-2 par l'oxyde d'amine GenoxTM EP. Les formulations de stabilisant à la lumière comprenant un mélange des composants indiqués dans l'Exemple 79, un oxyde d'amine et les présents composés manifestent un bon effet de stabilisation contre les effets nuisibles de la lumière UV.

Exemple 141Stabilisation d'un revêtement en poudre pour couche incolore à base de méthacrylate de glycidyle

L'une des principales technologies nouvelles pouvant être utilisées pour satisfaire aux conditions de plus en plus sévères imposées à l'émission de solvants organiques volatils est l'utilisation de revêtements en poudre. Les applications nécessitant l'utilisation de stabilisants à la lumière comprennent les vernis incolores pour la finition des couches supérieures d'automobiles, la finition des outils de jardin, la protection des enjoliveurs d'automobiles. Pour assurer l'incorporation optimale et la stabilité au stockage, les stabilisants utilisés dans un revêtement en poudre doivent être des solides à point de fusion modéré ($\approx 100^\circ\text{C}$), non volatils et stables à la chaleur aux températures usuelles de cuisson des revêtements en poudre (140 - 180°C).

Avant l'incorporation des stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique étudiés, on prépare un prémélange de résine de revêtement en poudre à base de méthacrylate de glycidyle disponible dans le commerce, d'un absorbeur d'UV et d'adjuvants d'écoulement en les extrudant ensemble à 145°C. Les stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique étudiés sont ensuite incorporés dans des portions de ce prémélange en même temps qu'une résine de réticulation à base d'acide 1,12-dodécanoïque disponible dans le commerce. Le mélange final est extrudé à 100°C, puis l'extrudat est broyé dans un broyeur à ultracentrifugation et un cyclone pour poudre, et tamisé. Les poudres sont appliquées par pulvérisation électrostatique sur une couche de base en une épaisseur de couche de 60 micromètres. Les revêtements sont cuits pendant 30 minutes à 160°C.

Les panneaux sont soumis à un vieillissement accéléré dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon et en Floride à un angle de 5° au Sud. On mesure le brillant et la couleur.

Les panneaux stabilisés par les présents composés manifestent une excellente rétention du brillant.

Exemple 142

Stabilisation d'une résine uréthane-alkyde modifiée par une huile pour application au bois

Les stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique étudiés sont incorporés dans une résine uréthane-alkyde à base de solvant disponible dans le commerce, McWhorter 43-4355. Un 2-hydroxybenzotriazole est également incorporé comme absorbeur d'UV à toutes les formulations. Les stabilisants à la lumière du type amine à empêchement stérique sont ajoutés à des taux équivalents en pipéridine. Après mélange, les formulations incolores sont appliquées à la brosse sur des planches de sapin blanc. Chaque panneau est divisé en 8 sections séparées par une rainure d'une profondeur de 3,17 mm, qui est bouchée par un vernis incolore filmogène, et l'envers et les côtés sont revêtus d'une peinture chlorée blanche pour bassins.

Les produits de revêtement stabilisés sont appliqués en trois couches en trois répliques aux sections des panneaux de manière à assurer qu'une formulation témoin soit présente sur chacun des panneaux à des fins de comparaison. On laisse 5 sécher les planches de bois pendant 1 semaines, puis on les soumet à une exposition en Floride, en Australie et à New York.

Les planches stabilisées par les présents composés manifestent une bonne rétention de couleur, une bonne 10 résistance au craquèlement et une bonne rétention du brillant visuel.

Exemple 143

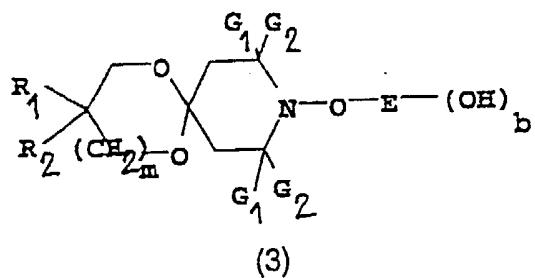
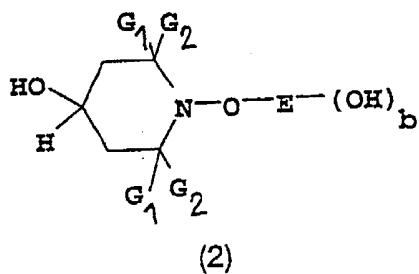
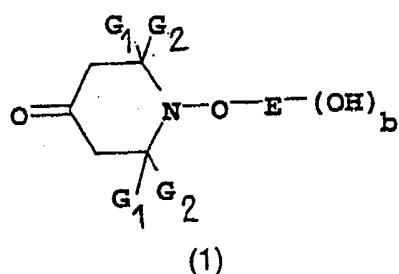
Films préformés pour stratification à des pièces
en matière plastique

La présente invention concerne également des films protecteurs et décoratifs qui sont préformés, puis appliqués par un procédé de transfert de peinture à sec. Ces films consistent en une seule couche décorative qui est appliquée à une feuille de transfert, puis stratifiée sur une feuille 15 de support thermoformable autoportante. La feuille de transfert est ensuite enlevée de la face opposée du film, en exposant ainsi la couche décorative. Le composite film/feuille de support est ensuite thermoformé en une forme tridimensionnelle. De plus, ces films peuvent également se 20 composer de couches multiples dans lesquelles, par exemple, une couche incolore thermoformable thermoplastique est appliquée à la feuille de transfert, puis durcie pour former un film optiquement transparent. Une couche colorée est ensuite 25 appliquée à la face exposée de la couche incolore et durcie, ce qui donne un film de peinture à couche incolore/ couche 30 colorée supporté par la feuille de transfert. Ce composite est ensuite stratifié à une feuille de support thermoformable comme ci-dessus. La feuille de transfert est retirée, comme ci-dessus, et le composite de couche incolore/couche 35 colorée/support est ensuite thermoformé, comme ci-dessus.

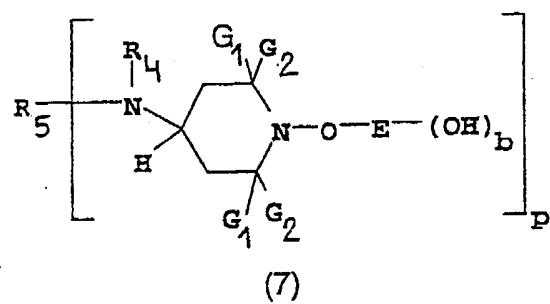
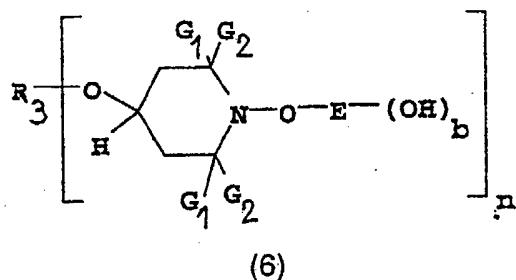
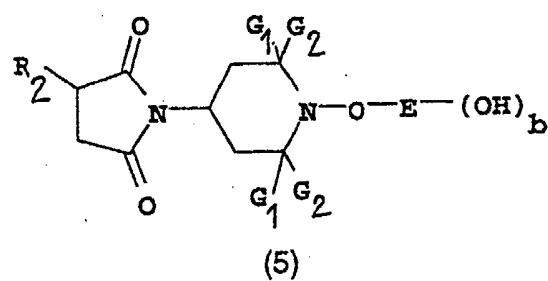
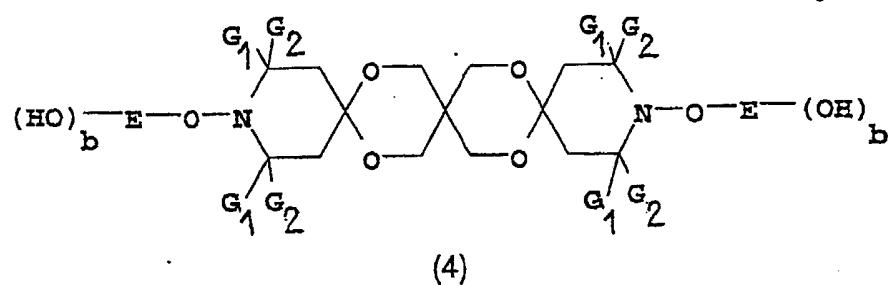
Les résines polymères destinées à l'application ci-dessus doivent être thermoplastiques et peuvent être des mélanges de polymère fluoré/résine acrylique.

REVENDICATIONS

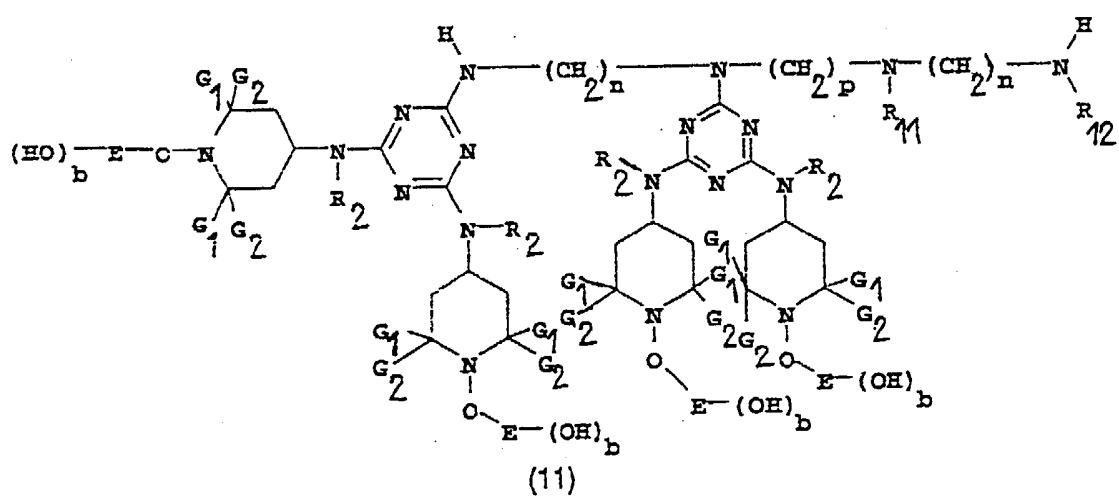
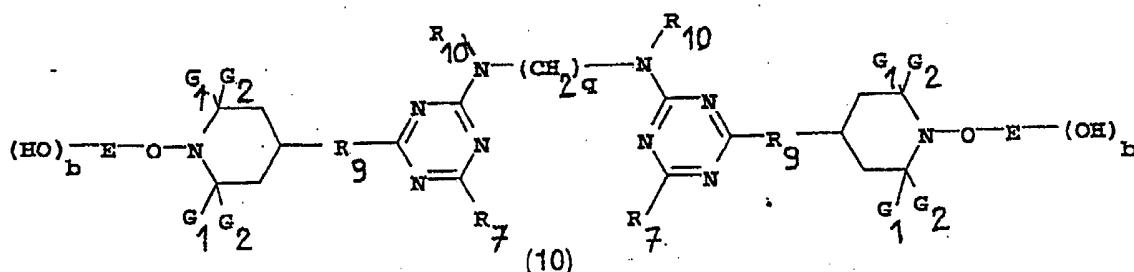
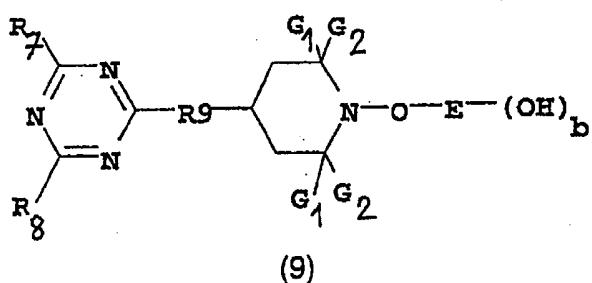
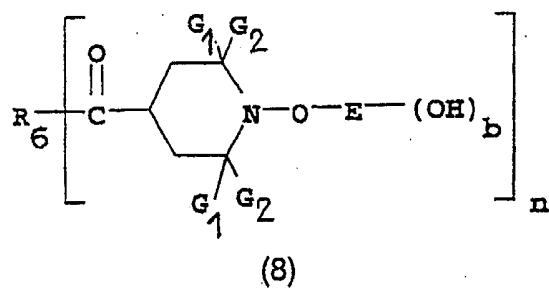
1. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend
- 5 a) un polymère organique ou un matériau d'enregistrement soumis aux effets défavorables de la chaleur, de l'oxygène et de la lumière, et
- b) une quantité stabilisante efficace d'un ou de plusieurs composés sélectionnés parmi les formules (1) à
- 10 (30),



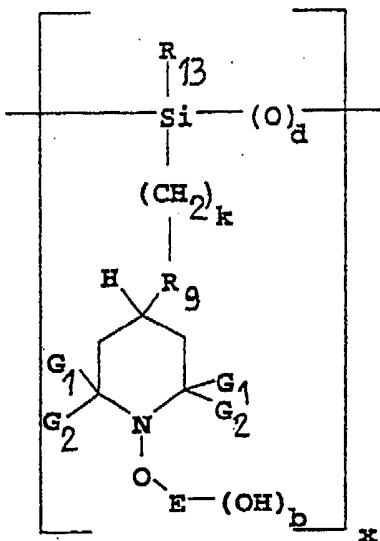
2000/0146



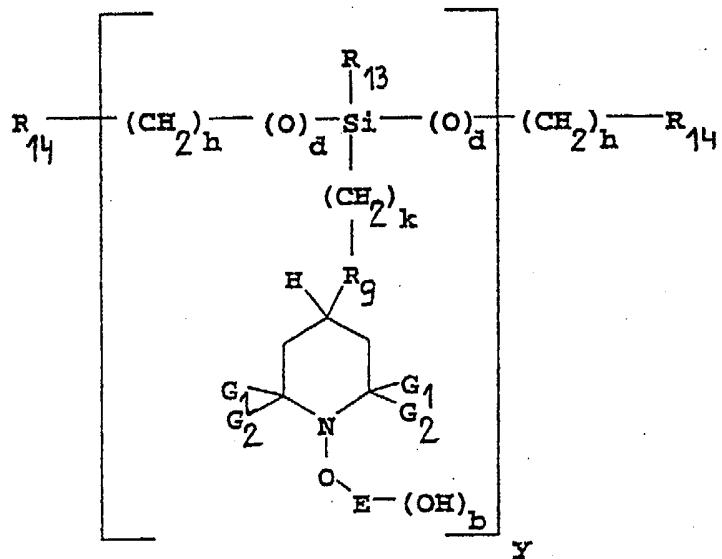
2000/0146



2000/0146

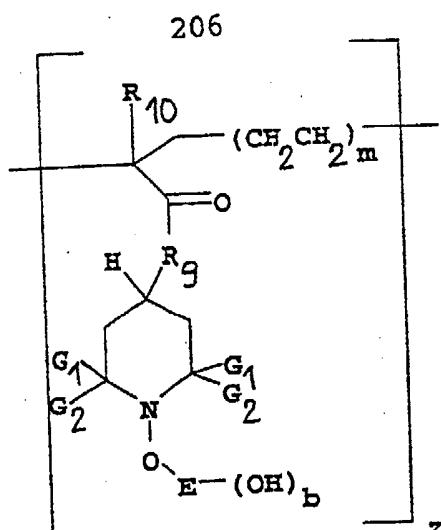


(12)

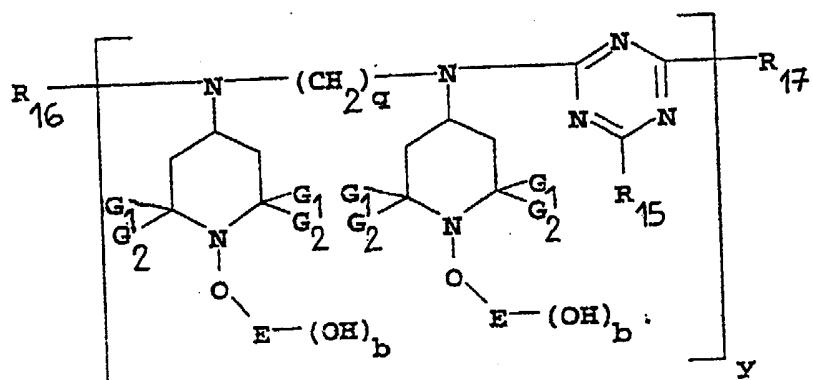


(13)

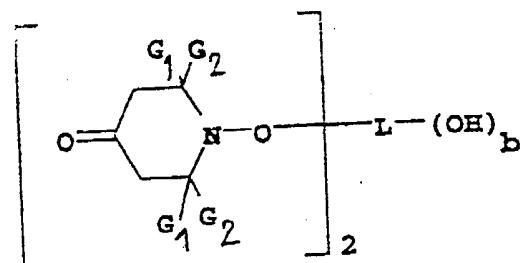
2000/0146



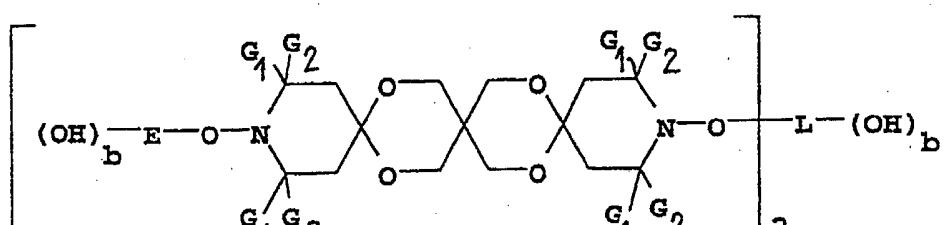
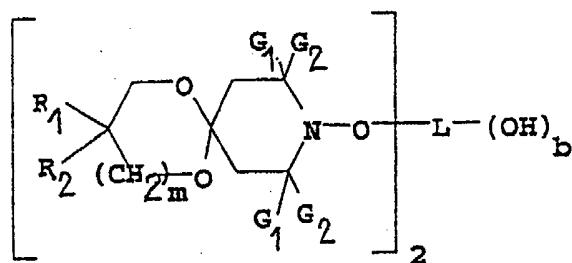
(14)



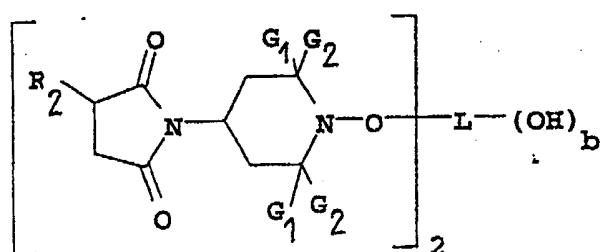
(15)



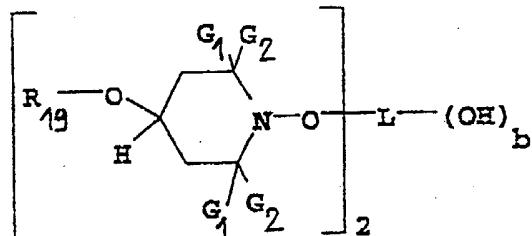
(16)



(18)

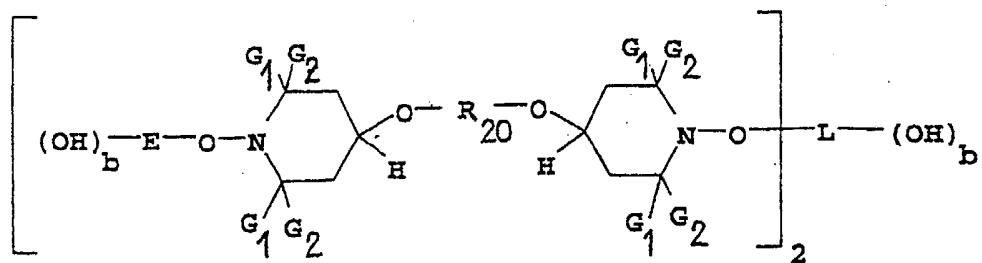


(19)

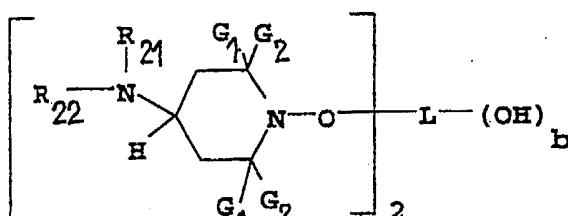


(20)

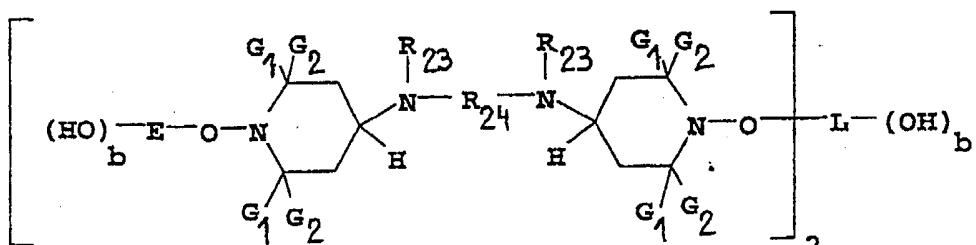
2000/0146



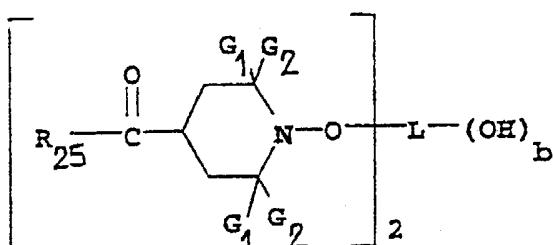
(21)



(22)

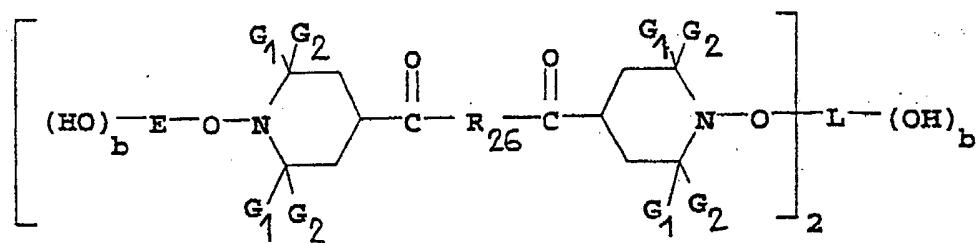


(23)

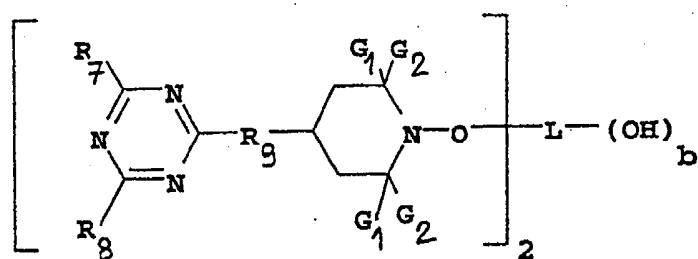


(24)

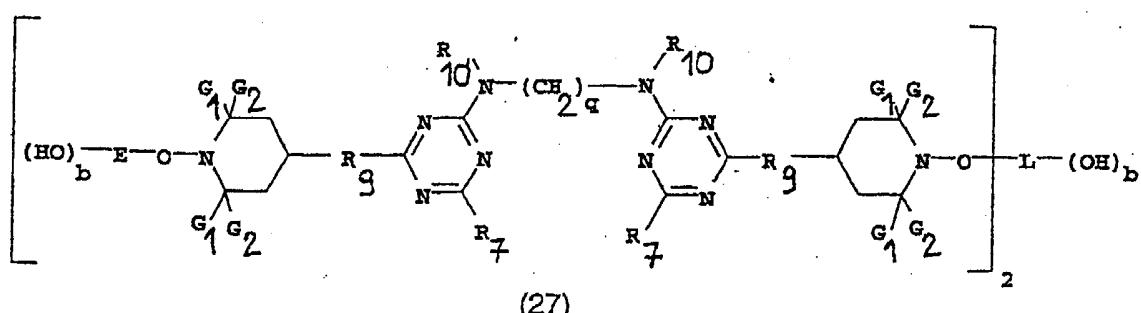
2000/0146



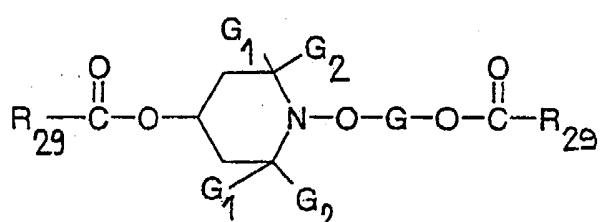
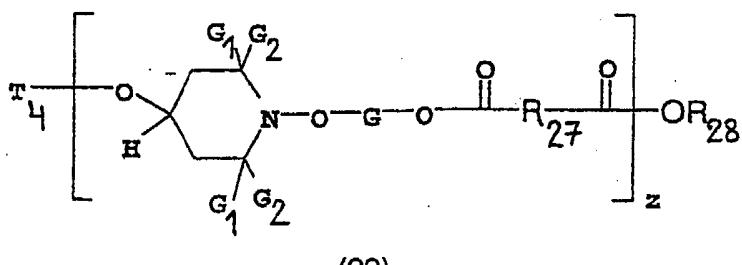
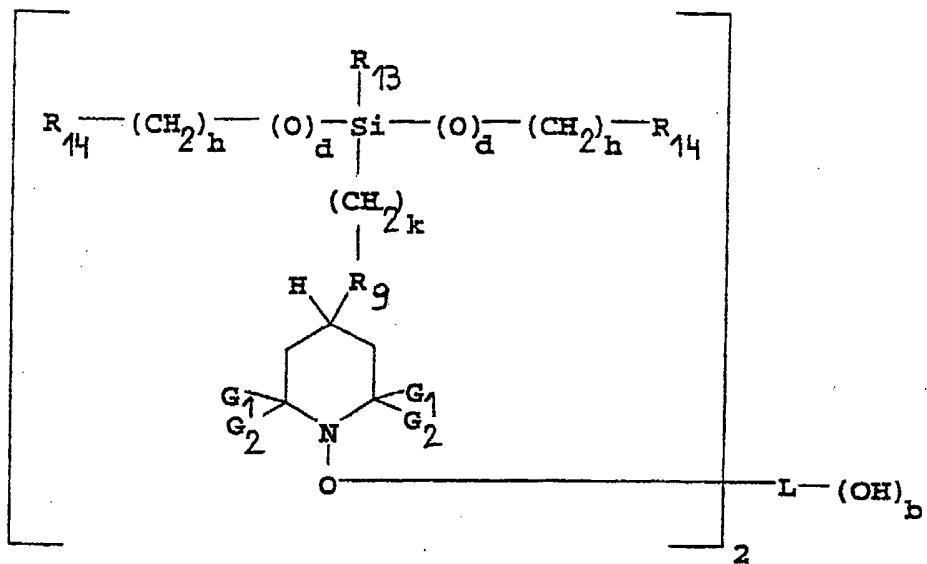
(25)



(26)



(27)



G_1 et G_2 sont chacun indépendamment un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien G_1 et G_2 forment ensemble un groupe pentaméthylène ;

E est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 18 atomes de carbone, cycloalcényle de 5 à 18 atomes de carbone, ou un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe phényle ou par

un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

b est 1, 2 ou 3, à condition que b ne dépasse pas le nombre d'atomes de carbone de E ou L, et lorsque b est 5 2 ou 3, que chaque groupe hydroxyle soit fixé à un atome de carbone différent de E ou L ; les deux fragments amine à empêchement stérique étant généralement, mais n'étant pas toujours, attachés à deux atomes de carbone différents de L ;

10 dans chacune des formules (1) à (15) :

m est 0 ou 1 ;

R₁ est l'hydrogène ou un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle ;

15 R₂ est l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou alcényle de 2 à 12 atomes de carbone ;

n est de 1 à 4 ;

lorsque n est 1,

20 R₃ est un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alcoxycarbonylalkylène carbonyle de 4 à 18 atomes de carbone, alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, glycidyle, 2,3-di-hydroxypropyle, alkyle de 3 à 12 atomes de carbone interrompu par de l'oxygène et substitué par un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle à la position 2, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique aliphatique ou aliphatique 25 insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle d'un acide aromatique contenant 7 à 15 atomes de carbone ;

lorsque n est 2,

30 R₃ est un groupe alkylène de 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatique 35 contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 8 à 15 atomes de carbone ;

lorsque n est 3,

R₃ est un radical acyle trivalent d'un acide tricarboxylique ou acide tricarbamique aliphatique, aliphatique insaturé ou cycloaliphatique contenant 6 à 18 atomes de carbone, ou un radical acyle trivalent d'un acide tricarboxylique ou tricarbamique aromatique contenant 9 à 18 atomes de carbone, ou bien R₃ est un radical acyle trivalent d'un dérivé tris(acide alkylcarbamique) d'acide cyanurique contenant 12 à 24 atomes de carbone ;

10 lorsque n est 4,

R₃ est un radical acyle tétravalent d'un acide tétracarboxylique aliphatique ou aliphatique insaturé, ou bien R₃ est un radical acyle tétravalent d'un acide tétracarboxylique aromatique contenant 10 à 18 atomes de carbone ;

p est de 1 à 3,

R₄ est l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone ou acyle de 2 à 6 atomes de carbone ;

lorsque p est 1,

20 R₅ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique cycloaliphatique contenant 25 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle d'un acide carboxylique aromatique contenant 7 à 15 atomes de carbone, ou bien R₄ et R₅ forment ensemble -(CH₂)₅CO-, un groupe phthaloyle ou un radical acyle divalent d'acide maleique ;

lorsque p est 2,

30 R₅ est un groupe alkylène de 2 à 12 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatique 35 contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 8 à 15 atomes de carbone ;

lorsque p est 3,

R₅ est un radical acyle trivalent d'un acide tricarboxylique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 6 à 18 atomes de carbone, ou un radical acyle trivalent d'un acide tricarboxylique aromatique contenant 9 à 15 atomes de carbone ;

lorsque n est 1,

R₆ est un groupe alcoxy de 1 à 18 atomes de carbone, alcényloxy de 2 à 18 atomes de carbone, -NH(alkyle) de 1 à 18 atomes de carbone ou -N(alkyle)₂ de 2 à 36 atomes de carbone, lorsque n est 2,

R₆ est un groupe alkylènedioxy de 2 à 18 atomes de carbone, alcénylènedioxy de 2 à 18 atomes de carbone, -NH-alkylène-NH- de 2 à 18 atomes de carbone ou -N(alkyle)-alkylène-N(alkyle)- de 2 à 18 atomes de carbone, ou bien R₆ est un groupe 4-méthyl-1,3-phénylènediamino,

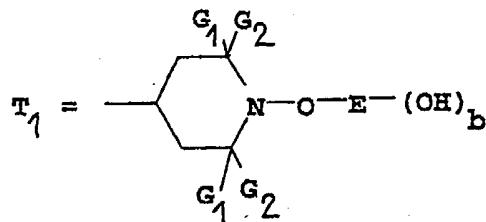
lorsque n est 3,

R₆ est un radical alcoxy trivalent d'un triol aliphatic saturé ou insaturé contenant 3 à 18 atomes de carbone, lorsque n est 4,

R₆ est un radical alcoxy tétravalent d'un tétrrol aliphatic saturé ou insaturé contenant 4 à 18 atomes de carbone,

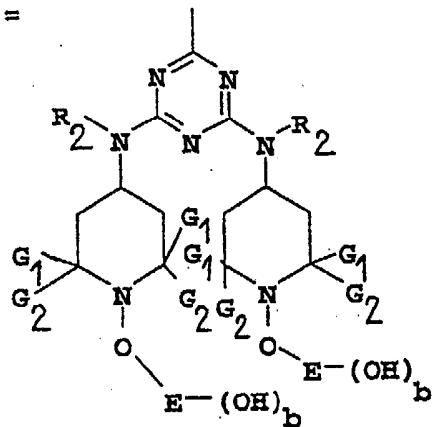
R₇ et R₈ sont chacun indépendamment du chlore, un groupe alcoxy de 1 à 18 atomes de carbone, -O-T₁, amino substitué par un groupe 2-hydroxyéthyle, -NH(alkyle) de 1 à 18 atomes de carbone, -N(alkyle)T₁ dont le groupe alkyle compte 1 à 18 atomes de carbone, ou -N(alkyle)₂ de 2 à 36 atomes de carbone,

R₉ est un atome d'oxygène divalent, ou bien R₉ est un atome d'azote divalent substitué par l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou T₁,



R_{10} est l'hydrogène ou un groupe méthyle,
 q est de 2 à 8,
 R_{11} et R_{12} sont chacun indépendamment l'hydrogène ou
le groupe T_2

$T_2 =$



5 R_{13} est l'hydrogène, un groupe phényle, alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 12 atomes de carbone, alcoxy de 1 à 12 atomes de carbone, alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone à substituant(s) phényle, un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbone, cycloalcényle de 5 à 10 8 atomes de carbone, alcényle de 2 à 12 atomes de carbone, glycidyle, allyloxy, hydroxyalkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe silyle ou silyloxy substitué trois fois indépendamment par l'hydrogène, par des groupes phényle, par des groupes alkyle de 1 à 4 atomes 15 de carbone ou par des groupes alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ;

R_{14} est l'hydrogène ou un groupe silyle substitué trois fois indépendamment par l'hydrogène, par des groupes phényle, par des groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone 20 ou par des groupes alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ;

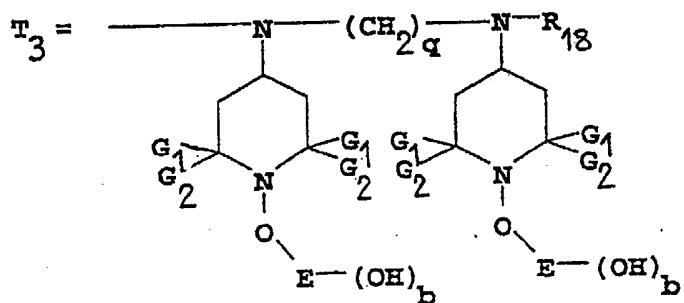
 d est 0 ou 1 ;
h est de 0 à 4 ;
k est de 0 à 5 ;
x est de 3 à 6 ;
25 y est de 1 à 10 ;
z est un nombre entier tel que le composé ait un poids moléculaire de 1000 à 4000 u.m.a.,

2000/0146

R₁₅ est un groupe morpholino, pipéridino, 1-pipérazinyle, alkylamino de 1 à 8 atomes de carbone, notamment alkylamino ramifié de 3 à 8 atomes de carbone tel que tert-octylamino, -N(alkyle)T, dont le groupe alkyle compte 5 1 à 8 atomes de carbone, ou -N(alkyle)₂ de 2 à 16 atomes de carbone,

R_{16} est l'hydrogène, un groupe acyle de 2 à 4 atomes de carbone, carbamoyle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, *s*-triazinyle substitué une fois par du chlore et une fois par R_{15} , ou *s*-triazinyle substitué deux fois par R_{15} , étant entendu que les deux substituants R_{15} peuvent être différents ;

R₁₇ est du chlore, un groupe amino substitué par un ou des groupes alkyle de 1 à 8 atomes de carbone ou par T₁, -N(alkyle)T₁, dont le groupe alkyle compte 1 à 8 atomes de carbone, -N(alkyle)₂ de 2 à 16 atomes de carbone, ou le groupe T₃.



R_{18} est l'hydrogène, un groupe acyle de 2 à 4 atomes de carbone, carbamoyle substitué par un ou plusieurs groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, *s*-triazinyle substitué deux fois par des groupes $-N(\text{alkyle})_2$ de 2 à 16 atomes de carbone ou *s*-triazinyle substitué deux fois par des groupes $-N(\text{alkyle})T_1$, dont le groupe alkyle compte 1 à 8 atomes de carbone ;

25 L est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 8 atomes de carbone, cycloalcénylène de 5 à 8 atomes de carbone, alcénylène de 3 à 18 atomes de carbone, un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone

substitué par un groupe phényle ou par un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,

dans les formules (16) à (28), R₁, R₂, R₇, R₈, R₉,
5 R₁₀, R₁₃, R₁₄, d, h, k, m, q et T₁ sont tels que définis pour les formules (1) à (15) ;

R₁₉ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, glycidyle, 2,3-dihydroxypropyle, alkyle de 3 à 12 atomes de carbone interrompu par de l'oxygène et substitué par 10 un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle à la position 2, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou 15 carbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle d'un acide aromatique contenant 7 à 15 atomes de carbone ;

R₂₀ est un groupe alkylène de 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique 20 ou dicarbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 25 8 à 15 atomes de carbone ;

R₂₁ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe acyle de 2 à 6 atomes de carbone ;

R₂₂ est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 30 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique ou carbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 atomes de carbone, un radical acyle d'un acide carboxylique 35 aromatique contenant 7 à 15 atomes de carbone, ou bien R₂₁ et R₂₂ forment ensemble -(CH₂)₅CO-, un groupe phtaloyle ou un radical acyle divalent d'acide maléique ;

1000/0146

R_{23} est l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe acyle de 2 à 6 atomes de carbone ;

R_{24} est un groupe alkylène de 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique aliphatique ou aliphatique insaturé contenant 2 à 18 atomes de carbone, un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique ou dicarbamique cycloaliphatique contenant 7 à 12 atomes de carbone, ou un radical acyle divalent d'un acide dicarboxylique aromatique contenant 8 à 15 atomes de carbone ;

R_{25} est un groupe alcoxy de 1 à 18 atomes de carbone, alcényloxy de 2 à 18 atomes de carbone, $-NH(alkyle)$ de 1 à 18 atomes de carbone ou $-N(alkyle)_2$ de 2 à 36 atomes de carbone,

R_{26} est un groupe alkylènedioxy de 2 à 18 atomes de carbone, alcénylènedioxy de 2 à 18 atomes de carbone, $-NH\text{-alkylène-NH-}$ de 2 à 18 atomes de carbone ou $-N(alkyle)\text{-alkylène-N(alkyle)-}$ de 3 à 18 atomes de carbone,

20 dans les formules (29) et (30), G est un diradical centré sur du carbone dérivé d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire G-OH, où

z est tel que défini ci-dessus, et

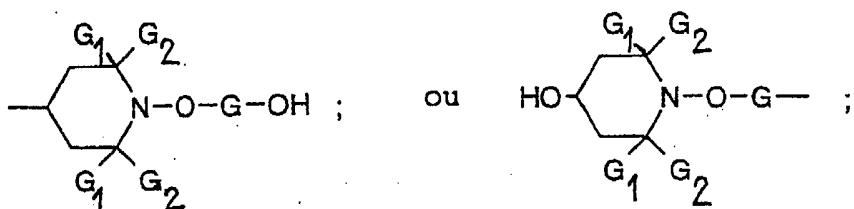
G est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 8 atomes de carbone, cycloalcénylène de 5 à 8 atomes de carbone, alcénylène de 3 à 18 atomes de carbone, ou un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe phényle ou par un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, étant entendu que, dans la formule (29), les fragments amine à empêchement stérique successifs peuvent être orientés en configuration tête contre tête ou tête contre queue ;

35 T_4 est l'hydrogène ou bien T_4 est $\begin{array}{c} O \\ || \\ R_{27} \end{array} - O - R_{28}$

8000/0146

- R_{27} est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone, cycloalkylène ou cycloalcényle à 5 à 8 atomes de carbone, phénylène ou -NH-alkylène-NH- de 2 à 18 atomes de carbone, y compris
 5 les groupes 5-amino-1-aminométhyl-1,3,3-triméthylcyclohexane et -NH-xylylène-NH- ;

R_{28} est un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,



- R_{29} est un groupe alkyle ou -NH(alkyle) à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 18 atomes de carbone ou -NH(cycloalkyle) de 5 à 8 atomes de carbone ; et
 10 à condition encore que, dans les formules (1) et (2), lorsque b est 1, E ne soit pas un groupe méthyle, éthyle, 2-propyle ou 2-méthyl-2-propyle.
 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans les formules (1) à (30), G_1 et G_2 sont chacun un groupe méthyle ; et, dans les formules (1) à (28), b est 1 ou 2,

- lorsque b est 1, E-OH et L-OH sont respectivement
 20 un radical ou un diradical centré sur du carbone formé de préférence à partir de 2-méthyl-2-propanol, 2-propanol, 2,2-diméthyl-1-propanol, 2-méthyl-2-butanol, éthanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-nonanol, 1-décanol, 1-dodécanol, 1-octadécanol, 2-butanol, 2-pentanol,
 25 2-éthyl-1-hexanol, cyclohexanol, cyclooctanol, alcool allylique, alcool phénéthylique ou 1-phényl-1-éthanol ; très préférablement E-OH et L-OH sont formés à partir de 2-méthyl-2-propanol ou de cyclohexanol ;

- lorsque b est 2, E-OH et L-OH sont respectivement
 30 un radical ou un diradical centré sur du carbone formé de préférence à partir de 1,2-éthanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, 1,2-cyclohexanediol, 1,3-cyclohexanediol ou 1,4-cyclohexanediol ;

lorsque b est 3, E-OH et L-OH sont respectivement un radical ou un diradical centré sur du carbone formé à partir de glycérol, 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)méthane, 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol, 1,2,4-butanetriol
5 ou 1,2,6-hexanetriol ;

dans les formules (29) et (30), -G-O- est formé à partir d'éthanol, d'alcool phénéthylique, de cyclohexanol ou de 2-méthyl-2-propanol (=alcool tert-butylque) ;

10 dans la formule (3), m est 0, R₁ est l'hydrogène ou un groupe hydroxyméthyle, et R₂ est l'hydrogène ; ou bien m est 1, R₁ est un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle, et R₂ est l'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle ;

15 dans la formule (5), R₂ est l'hydrogène ou un groupe dodécyle ;

20 dans la formule (6), n est de 1 à 3, et, lorsque n est 1, R₃ est un groupe allyle, glycidyle, acroyle, méthacroyle, octadécanoyle, hexadécanoyle, tétradécanoyle, méthoxycarbonylpropionyle, méthoxycarbonylbutyryle, méthoxy-carbonylpentanoyle ou méthoxycarbonylnonanoyle ; ou, lorsque n est 2, R₃ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle, sébacoyle, 1,6-hexanedicarboyle, *cis*- ou *trans*-5-carbamoyl-1-(carbamoylméthyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane ou toluène-2,4-dicarboyle ; ou, lorsque n est 3, R₃ est un groupe 1,3,5-tris(6-carbamoylhexyl)-2,4,6-trioxo-s-triazine ;

25 dans la formule (7), p est 1 ou 2, et, lorsque p est 1, R₄ est l'hydrogène et R₅ est un groupe butyle, ou bien R₄ et R₅ sont ensemble le radical acyle divalent d'acide maléique ; ou, lorsque p est 2, R₄ est l'hydrogène ou un groupe acétyle, et R₅ est un groupe 1,6-hexanediyle ;

30 dans la formule (8), n est 1 ou 2, et, lorsque n est 1, R₆ est un groupe éthoxy, 6-méthyl-1-heptyloxy, éthylamino, butylamino ou octylamino ; ou, lorsque n est 2, R₆ est un groupe 1,2-éthanedioxy, 1,4-butanedioxy, éthylène-diamino, hexaméthylènediamino ou 4-méthyl-1,3-phénylène-diamino ;

35 dans la formule (9), R₇ et R₈ sont chacun indépendamment du chlore ou un groupe octylamino, *tert*-octylamino

ou amino substitué par T_1 , et un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ; et R_9 est un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ;

dans la formule (10), q est 2, 4 ou 6, R_7 est du 5 chlore ou un groupe octylamino, octadécylamino ou amino substitué par T_1 , et un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ; et R_{10} est l'hydrogène ;

dans la formule (11), n est 3, p est 2, R_2 est un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ; et l'un de R_{11} et R_{12} 10 est T_2 et l'autre est l'hydrogène ;

dans la formule (12), k est 3, R_9 est un atome 15 d'oxygène divalent ou un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle, R_{13} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et, lorsque d est 0, x est 5 ou 6, ou, lorsque d est 1, x est 3 ou 4 ;

dans la formule (13), d est 0 ou 1, h est de 0 à 2, k est 0 ou 3, y est de 1 à 8, R_9 est un atome d'oxygène divalent ou un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle, R_{13} est l'hydrogène ou 20 un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy, et R_{14} est l'hydrogène ou un groupe triméthylsilyle ;

dans la formule (14), R_9 est un atome d'oxygène divalent, R_{10} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, m est 0 et z est un nombre entier tel que le poids moléculaire du 25 composé soit de 1500 à 3000 u.m.a ;

dans la formule (15), q est 6, y est de 1 à 7, R_{15} est un groupe tert-octylamino, morpholino, amino substitué par T_1 , et un groupe butyle, qui peut également être appelé un groupe T_1 -butylamino, R_{16} est l'hydrogène ou un groupe 30 acétyle, éthylcarbamoyle, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyle, 2,4-bis(diéthylamino)-s-triazinyle, s-triazinyle substitué deux fois par des groupes T_1 -butylamino ou s-triazinyle substitué une fois par un groupe diéthylamino ou dibutylamino et une fois par un groupe T_1 -butylamino ; R_{17} est un 35 groupe dibutylamino, diéthylamino, T_1 -butylamino, ou bien R_{17} est T_3 où R_{18} est un groupe acétyle ou éthylcarbamoyle ;

dans la formule (17), m est 0, R₁ est l'hydrogène ou un groupe hydroxyméthyle, et R₂ est l'hydrogène ; ou bien m est 1, R₁ est un groupe hydroxyle ou hydroxyméthyle, et R₂ est l'hydrogène ou un groupe méthyle ;

5 dans la formule (19), R₂ est l'hydrogène ou un groupe dodécyle ;

dans la formule (20), R₁₉ est l'hydrogène ou un groupe allyle, acroyle, méthacroyle, octadécanoyle ou hexadécanoyle ;

10 dans la formule (21), R₂₀ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle, sébacoyle, 1,6-hexanedicarbamoyle ou *cis*- ou *trans*-5-carbamoyl-1-(carbamoylméthyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane ;

15 dans la formule (22), R₂₁ est l'hydrogène et R₂₂ est l'hydrogène ou un groupe butyle ; ou bien R₂₁ et R₂₂ forment ensemble le radical acyle divalent d'acide maléique ;

dans la formule (23), R₂₃ est l'hydrogène ou un groupe acétyle, et R₂₄ est un groupe éthylène ou hexaméthylène ;

20 dans la formule (24), R₂₅ est un groupe éthoxy, 6-méthyl-1-heptyloxy, éthylamino, butylamino ou octylamino ;

dans la formule (25), R₂₆ est un groupe 1,2-éthane-dioxy, 1,4-butanedioxy, éthylènediamino ou hexaméthylènediamino ;

25 dans la formule (26), R₇ et R₈ sont chacun indépendamment du chlore ou un groupe octylamino, tert-octylamino, octadécylamino, T₁-éthylamino, T₁-butylamino ou T₁-dodécylamino, et R₉ est un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle ;

30 dans la formule (27), q est 2, 4 ou 6, R₇ est du chlore ou un groupe octylamino, octadécylamino, T₁-éthylamino, T₁-butylamino ou T₁-dodécylamino, et R₁₀ est l'hydrogène ;

35 dans la formule (28), d est 0 ou 1, h est de 0 à 2, k est 0 ou 3, R₉ est un atome d'oxygène divalent ou un atome d'azote divalent substitué par un groupe éthyle, butyle ou dodécyle, R₁₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle,

méthoxy ou éthoxy, et R_{14} est l'hydrogène ou un groupe triméthylsilyle ;

dans la formule (29), R_{27} est un groupe éthylène, triméthylène, tétraméthylène, octaméthylène, 1,6-diamino-5 hexane ou 5-amino-1-aminométhyl-1,3,3-triméthylcyclohexane ; z est un nombre entier tel que le poids moléculaire du composé soit de 1500 à 3000 u.m.a., R_{28} est un groupe méthyle ou éthyle, et G est un groupe éthylène, cyclohexane-1,2-diyle, cyclohexane-1,3-diyle, cyclohexane-1,4-diyle, 10 $-CH(C_6H_5)CH_2-$ ou $-CH_2C(CH_3)_2-$; et

dans la formule (30), R_{29} est un groupe pentadécyle, heptadécyle, butylamino ou cyclohexylamino.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que

15 dans la formule (6), lorsque n est 1, R_3 est un groupe acroyle, méthacroyle, glycidyle, octadécanoyle, hexadécanoyle, méthoxycarbonylpropionyle, méthoxycarbonylbutyryle, méthoxycarbonylpentanoyle ou méthoxycarbonylnonanoyle ; ou, lorsque n est 2, R_3 est un groupe succinyle, 20 glutaryle, adipoyle, sébacoyle, 1,6-hexanedicarbamoyle ou cis- ou trans-5-carbamoyl-1-(carbamoylméthyl)-1,3,3-triméthylcyclohexane ou toluène-2,4-dicarbamoyle ; ou, lorsque n est 3, R_3 est un groupe 1,3,5-tris(6-carbamoylhixyl)-2,4,6-trioxo-s-triazine ;

25 dans la formule (7), p est 1 ou 2, et, lorsque p est 1, R_4 est l'hydrogène et R_5 est l'hydrogène ou un groupe butyle ; ou, lorsque p est 2, R_4 est l'hydrogène et R_5 est un groupe 1,6-hexanediyle ;

dans la formule (9), R_7 est du chlore, un groupe 30 octylamino ou T_1 -butylamino, R_8 est du chlore ou un groupe T_1 -butylamino, et R_9 est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle ;

dans la formule (10), q est 6, R_7 est un groupe T_1 -butylamino et R_{10} est l'hydrogène ;

35 dans la formule (11), n est 3, p est 2, et l'un de R_{11} et R_{12} est T_2 et l'autre est l'hydrogène ;

dans la formule (12), k est 3, R_9 est un atome d'oxygène divalent, R_{13} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et, lorsque d est 0, x est 5 ou 6, et lorsque d est 1, x est 3 ou 4 ;

5 dans la formule (13), d est 0 ou 1, h est de 0 à 2, k est 0 ou 3, y est de 1 à 8, R_9 est un atome d'oxygène divalent, R_{13} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, méthoxy ou éthoxy, et R_{14} est l'hydrogène ou un groupe triméthylsilyle ;

10 dans la formule (15), q est 6, y est de 1 à 7, R_{15} est un groupe T_1 -butylamino, R_{16} est l'hydrogène ou un groupe acétyle, éthylcarbamoyle, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyle, 2,4-bis(diéthylamino)-s-triazinyle, s-triazinyle substitué deux fois par des groupes T_1 -butylamino ou s-triazinyle substitué une fois par un groupe diéthylamino ou dibutylamino et une fois par un groupe T_1 -butylamino, R_{17} est un groupe dibutylamino, diéthylamino ou T_1 -butylamino, ou bien R_{17} est T_3 où R_{18} est un groupe acétyle ou éthylcarbamoyle ;

15 20 dans la formule (20), R_{19} est l'hydrogène ou un groupe octadécanoyle ou hexadécanoyle ;

dans la formule (22), R_{21} est l'hydrogène et R_{22} est l'hydrogène ou un groupe butyle ;

25 dans la formule (23), R_{23} est l'hydrogène et R_{24} est un groupe hexaméthylène ;

dans la formule (26), R_7 est du chlore ou un groupe octylamino ou T_1 -butylamino, R_8 est du chlore ou un groupe T_1 -butylamino, et R_9 est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle ;

30 dans la formule (27), q est 6, R_7 est un groupe T_1 -butylamino et R_9 est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle ;

dans la formule (29), R_{27} est un groupe éthylène, triméthylène, tétraméthylène ou octaméthylène, z est un 35 nombre entier tel que le poids moléculaire du composé soit de 1500 à 2000 g/mol et R_{28} est un groupe méthyle ; et

dans la formule (30), R_{29} est un groupe pentadécyle ou heptadécyle.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que G₁ et G₂ sont chacun un groupe méthyle et E-OH, L-OH et -G-O- dans les composés des formules (1) à (30) sont formés à partir de 2-méthyl-2-propanol ou de cyclohexanol.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que

dans la formule (6), lorsque n est 1, R₃ est un groupe acroyle, méthacroyle, glycidyle, octadécanoyle, hexadécanoyle, méthoxycarbonylpropionyle ou méthoxycarbonylbutyryle, et, lorsque n est 2, R₃ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle ou sébacoyle ;

dans la formule (7), R₄ est l'hydrogène et, lorsque p est 1, R₅ est l'hydrogène ou un groupe butyle, ou, lorsque p est 2, R₅ est un groupe hexaméthylène ;

15 dans la formule (9), R₇ est du chlore ou un groupe octylamino ou T₁-butylamino, R₈ est un groupe T₁-butylamino, et R₉ est un atome d'azote divalent substitué par un groupe butyle ;

20 dans la formule (10), q est 6, R₇ est un groupe T₁-butylamino et R₁₀ est l'hydrogène ;

dans la formule (11), n est 3, p est 2, l'un de R₁₁ et R₁₂ est T₂ et l'autre est l'hydrogène ;

25 dans la formule (12), d est 1, k est 3, x est 3 ou 4, R₉ est un atome d'oxygène divalent, et R₁₃ est un groupe méthyle ;

dans la formule (13), k est 3, y est de 4 à 8, R₉ est un atome d'oxygène divalent, R₁₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, d et h sont 0 et R₁₄ est l'hydrogène, ou bien d est 1 et h est 0, et R₁₄ est un groupe triméthylsilyle ;

30 dans la formule (14), m est 0, R₉ est un atome d'oxygène divalent, R₁₀ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et z est un nombre entier tel que le poids moléculaire du composé soit de 1500 à 3000 u.m.a. ;

35 dans la formule (15), q est 6, y est de 1 à 7, R₁₅ est un groupe T₁-butylamino, R₁₆ est l'hydrogène ou un groupe acétyle, éthylcarbamoyle, 2,4-bis(dibutylamino)-s-triazinyle,

2,4-bis(diéthylamino)-s-triazinyle, s-triazinyle substitué deux fois par des groupes T₁-butylamino ou s-triazinyle substitué une fois par un groupe diéthylamino ou dibutylamino et une fois par un groupe T₁-butylamino, R₁₇ 5 est un groupe dibutylamino, diéthylamino, ou T₃ où R₁₈ est un groupe acétyle ou éthylcarbamoyle ;

dans la formule (20), R₁₉ est l'hydrogène ou un groupe octadécanoyle ou hexadécanoyle ;

10 dans la formule (21), R₂₀ est un groupe succinyle, glutaryle, adipoyle ou sébacoyle ; et

dans la formule (30), R₂₉ est un groupe heptadécyle.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant (a) est un polymère organique thermoplastique, un liant de revêtement, un matériau 15 photographique en couleurs ou une encre d'impression.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un autre composant choisi parmi les solvants, les pigments, les colorants, les plastifiants, les antioxydants, les agents de thixotropie, les adjuvants 20 d'égalisation, d'autres stabilisants à la lumière, les passivateurs de métaux, les oxydes métalliques, les composés organophosphorés, les hydroxylamines, les absorbeurs d'UV, les amines à empêchement stérique, les retardateurs de flamme et leurs mélanges.

25 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend un absorbeur d'UV choisi dans les classes des 2-(2-hydroxyphényl)-2H-benzotriazoles, des 4-hydroxybenzoates, des 2-hydroxybenzophénones, des oxanilides, des 2-hydroxyphényl-s-triazines, ou un mélange 30 d'entre eux.

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est une composition de polyoléfine comprenant, comme composé additionnel, un retardant de flamme halogéné.

5 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le retardant de flamme halogéné est sélectionné parmi le tris(3-bromo-2,2-bis(bromométhyl)propyl)phosphate, le décabromodiphényl éther, l'éthylène bis-(tétrabromophthalimide), et l'éthylène bis-(dibromo-10 norbornanedicarboxamide).

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids du composant (a), du stabilisant du composant (b).

12. Procédé pour stabiliser un polymère organique ou 15 un matériau d'enregistrement contre une altération par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter ou appliquer audit polymère ou matériau au moins l'un des composés des formules (1) à (30) selon la revendication 1.

20 13. Utilisation d'un composé des formules (1) à (30) selon la revendication 1 pour stabiliser un polymère organique ou un matériau d'enregistrement contre une altération par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur.

14. Composé selon l'une des formules (1) à (30) telles 25 que définies dans la revendication 1, avec des réserves que :

(i) dans la formule (2), si G1 et G2 sont chacun un méthyle, le groupement $-E(OH)_b$ n'est pas 1-phényl-2-hydroxy-éthyl, et

(ii) dans la formule (1), si G1 et G2 sont chacun un méthyle, le groupement $-E(OH)_b$ n'est pas hydroxyméthyl, hydroxyéthyl, et 2-hydroxy-2-méthyl-propyl.

15. Composé selon la revendication 14, caractérisé en 5 ce que les substituants sont tels que définis dans la revendication 2.

16. Composé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les substituants sont tels que définis dans la revendication 3.

10 17. Composé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les substituants sont tels que définis dans la revendication 4.

18. Composé selon la revendication 14, caractérisé en 15 ce que les substituants sont tels que définis dans la revendication 5.

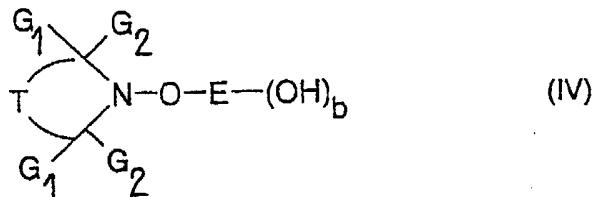
19. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est l'un des composés suivants :

- (a) sébacate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] ;
- 20 (b) mélange de glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthyl-propoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et d'adipate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] ;
- 25 (c) 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-octadécanoyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ;
- (d) adipate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] ;
- 30 (e) glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] ;

- (f) succinate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] ;
- (g) mélange de glutarate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] et de succinate de bis[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle] ;
- 5 (h) 1-(4-octadécanoyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yloxy)-2-octadécanoyloxy-2-méthylpropane ;
- 10 (i) 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[9-(méthoxycarbonyl)-nonanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ;
- (j) 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[5-(méthoxycarbonyl)-pentanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ;
- 15 (k) 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[3-(méthoxycarbonyl)-propionyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ;
- (l) 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[4-(méthoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ;
- 20 (m) produit de condensation de la 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le diisocyanate d'hexaméthylène, terminé par des groupes méthoxy ;
- 25 (n) produit de condensation de la 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-éthoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le diisocyanate d'hexaméthylène, terminé par des groupes méthoxy ;
- 30

- (o) produit de condensation de la 4-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-phénéthoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le diisocyanate d'hexaméthylène, terminé par des groupes méthoxy ;
- 5 (p) 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-hexadécanoyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ;
- (q) 1-(4-hexadécanoyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yl-oxy)-2-hexadécanoyloxy-2-méthylpropane ;
- 10 (r) 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[5-(méthoxycarbonyl)-pentanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[4-(méthoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ;
- 15 (s) 1,3,5-tris{[1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yloxy] carbonylamino-hexyl}-2,4,6-trioxo-s-triazine ;
- (t) produit réactionnel de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le 2-méthyl-2-butanol ;
- 20 (u) produit de trans-estérification du produit réactionnel de la 4-hydroxy-1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine avec le 2-méthyl-2-butanol avec le stéarate de méthyle ; ou
- 25 (v) mélange de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[5-(méthoxy-carbonyl)pentanoyloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et de 1-(2-hydroxy-2-méthylpropoxy)-4-[4-(méthoxycarbonyl)-butyryloxy]-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.
- 30

20. Procédé de préparation d'un composé de formule IV



dans laquelle

G₁ et G₂ sont chacun indépendamment un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien G₁ et G₂ forment ensemble un pentaméthylène ;

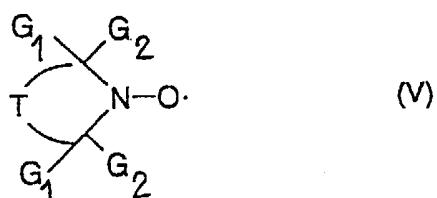
T est un radical organique divalent nécessaire pour compléter un cycle penta- ou hexagonal contenant l'atome d'azote d'amine à empêchement stérique et les deux atomes de carbone quaternaires substitués par G₁ et G₂ ;

E est un radical, de valence (b + 1), alkylène de 2 à 18 atomes de carbone, alcénylène de 3 à 19 atomes de carbone, cycloalkylène de 5 à 12 atomes de carbone, cycloalcénylène de 5 à 12 atomes de carbone ou alkylène de 2 à 4 atomes de carbone substitué par un groupe phényle ou par un groupe phényle substitué par un ou deux groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; et

b est 1, 2 ou 3 ; à condition que b ne dépasse pas le nombre d'atomes de carbone saturés dans E, et, lorsque b est 2 ou 3, que chaque groupe hydroxyle soit lié à un atome de carbone différent dans E ;

caractérisé en ce qu'il consiste à

faire réagir une N-oxylamine à empêchement stérique de formule V



25 avec un alcool de formule VI



en présence d'un peroxyde ou d'un hydroperoxyde organique et d'une quantité catalytique d'un sel de métal ou complexe métal-ligand.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le composé de formule IV correspond à l'une des formules (1) à (28) selon la revendication 1.

22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que G₁ et G₂ sont chacun un groupe méthyle et T est le groupe 2-hydroxypropane-1,3-diyle ou 2-oxopropane-1,3-diyle.

23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le composé E-(OH)_b de formule VI, lorsque b est 1, est le 2-méthyl-2-propanol ou le cyclohexanol, ou, lorsque b est 2, est le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,2-butanediol, le 1,4-butanediol, le 2,2-diméthyl-1,3-propane-dioli, le 2,5-diméthyl-2,5-hexanediol, le 1,2-cyclohexane-dioli, le 1,3-cyclohexanediol ou le 1,4-cyclohexanediol, ou, lorsque b est 3, est le 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)éthane, le 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol, le 1,2,4-butane-triol ou le 1,2,6-hexanetriol.

24. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le peroxyde est le peroxyde d'hydrogène ou le composé d'addition d'urée et de peroxyde d'hydrogène.

25. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le métal est un métal de transition choisi dans les Groupes IVA, VA, VIIA, VIIIA et IB du Tableau Périodique, notamment le fer-II, le fer-III, le cuivre-I, le cuivre-II, le cobalt-II, le cobalt-III, le manganèse-II, le manganèse-III, le vanadium-II, le vanadium-III, le cérium-III ou le titane-III.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'ion complémentaire pour le métal de transition est un ion chlorure, sulfate, acétylacétonate, acétate, citrate, oxalate, nitrate, perchlorate, cyanure, hydroxyde, phosphate, pyrophosphate ou oxyde, et un ligand organique peut être présent, lequel ligand est choisi parmi le 2,2'-dipyridyle, le 2,2':6,2"-terpyridyle, la 1,10-phénanthroline, l'acide éthylènediamine-tétraacétique, le sel

disodique de l'acide éthylènediamine-tétraacétique, la pyridine, l'acide picolinique, l'acide pyrazine-2-carboxylique, les diimines aromatiques formées par la réaction d'aniline ou d'anilines substituées avec des 1,2-dicétones 5 telles que la 2,3-butanedione, et l'oxyde de triphénylphosphine.

27. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que

le composé de formule VI est utilisé comme solvant 10 en un rapport de 5 à 100 moles par mole de groupes nitroxyle dans la formule V,

la quantité de peroxyde ou hydroperoxyde organique est de 1 à 20 moles par mole de groupes nitroxyle dans la formule V,

15 la quantité de sel de métal ou complexe métal-ligand est de 0,001 à 0,5 équivalent molaire par mole de groupes hydroxyle dans la formule V,

aucun acide n'est utilisé ou bien un acide est utilisé en une quantité d'au plus 1 équivalent molaire par 20 mole de groupes nitroxyle dans la formule V, et

le procédé est conduit à une température de 20°C à 100°C.

2000/0146

5

ABREGE

« Composés stabilisants, compositions les contenant,
leur préparation et leur utilisation »

10

L'invention concerne des composés stabilisants qui sont des amines à empêchement stérique substituées sur l'atome d'azote par des groupements N-alcoxy comportant un à trois groupes hydroxyle. Ces composés sont particulièrement efficaces pour stabiliser des matériaux d'enregistrement ou des polymères organiques, notamment des polyoléfines thermoplastiques, contre les effets nuisibles de l'oxygène, de la chaleur et de la lumière, et la présence de groupes hydroxyle leur confère des propriétés de comptabilité. L'invention concerne aussi un procédé pour préparer ces composés par réaction du composé N-oxylé correspondant avec un alcool en présence d'un peroxyde ou d'un hydroperoxyde organique et d'une quantité catalytique d'un sel de métal ou complexe métal-ligand.

Application à la stabilisation de matières organiques.

Pas de dessin.



Office européen
des brevets

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

Numéro de la demande
nationale

BO 7800
BE 20000146

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	HAWKER C J ET AL: "RADICAL CROSSOVER IN NITROXIDE MEDIATED LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATIONS" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 118, no. 46, 1996, pages 11467-11471, XP000960412 ISSN: 0002-7863 Composé 6 ---	1	C07D211/94 C07B63/04 C09K15/20
X	NIGAM, SANTOSH ET AL: "Electron transfer and addition reactions of free nitroxyl radicals with radiation induced radicals" J. CHEM. SOC., FARADAY TRANS. 1 (1976), 72(10), 2324-40 , XP000992694 TAN, page 2325 * tableau 1 * Composés relevantes: '61515-32-2!, '61515-33-1! ---	1	DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHES (Int.Cl.7)
X	GRAVERT, DENNIS J. ET AL: "Soluble Supports Tailored for Organic Synthesis: Parallel Polymer Synthesis via Sequential Normal/Living Free Radical Processes" J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(37), 9481-9495 , XP002164877 Schéma 2, composé 17 ---	1	C07D C07B C09K
E	WO 00 78709 A (NAKAMURA TOMOYUKI ;HAYASHI MASAKI (JP); NOF CORP (JP); UJIKAWA NOR) 28 décembre 2000 (2000-12-28) * abrégé * Composés 16 et 20 ---	1,7, 12-14 -/--	
2	Date d'achèvement de la recherche 9 avril 2001	Examinateur Diederer, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		&	



Office européen
des brevets

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

Numéro de la demande
nationale

BO 7800
BE 20000146

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	EP 0 845 458 A (CIBA GEIGY AG) 3 juin 1998 (1998-06-03) * abrégé * * exemples 1-8 *	1,7,12, 13	
A	FR 2 763 949 A (CIBA GEIGY AG) 4 décembre 1998 (1998-12-04) * abrégé * * exemple 3 *	1,7,12, 13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
2	Date d'achèvement de la recherche 9 avril 2001	Examinateur Diederer, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrère-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			