ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1007037A3

NUMERO DE DEPOT : 09300511

Classif. Internat. : C07D C08K

Date de délivrance le : 28 Février 1995

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 18 Mai 1993 à 14H20 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CIBA-GEIGY AG.
Klybeckstrasse 141, CH-4002 BALE(SUISSE)

représenté(e)(s) par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes), Boulevard Paepsem 18 E - B 1070 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : 3-(ACYLOXYPHENYL) BENZOFURAN-2-ONES COMME STABILISANTS.

PRIORITE(S) 22.05.92 CH CHA 9201652

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

Bruxelles, le 28 Février 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

0930051 1A3

3-(ACYLOXYPHENYL)BENZOFURAN-2-ONES COMME STABILISANTS

La présente invention concerne des compositions contenant une matière organique, de préférence un polymère, et des 3-(acyloxyphényl)benzofuran-2-ones comme stabilisants, l'utilisation de celles-ci pour la stabilisation de matières organiques vis-à-vis de la dégradation oxydante, thermique ou provoquée par la lumière, ainsi que de nouvelles 3-(acyloxyphényl)-benzofuran-2-ones.

Des 3-(hydroxyphényl)benzofuran-2-ones et 3-(acétoxyphényl)benzofuran-2-ones particulières ont été décrites par exemple par M. H. Hibacher, J. Org. Chem. 24, 1949 (1959) ; J. Gripenberg et coll., Acta Chemica Scandinavica 23, 2583 (1969) ; M. Auger et coll., Bull. Soc. Chem. Fr. 1970, 4024 et J. Morvan et coll. Bull. Soc. Chem. Fr. 1979, II-575.

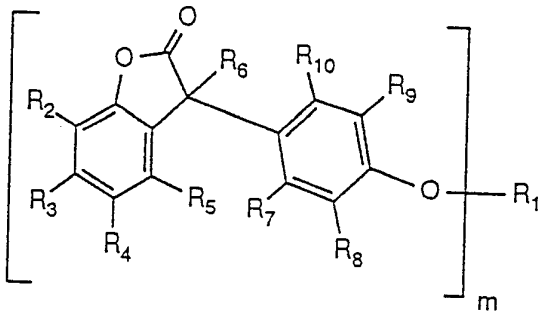
L'utilisation de quelques benzofuran-2-ones comme stabilisants pour des polymères organiques est connue par exemple par l'US-A-4.325.863, l'US-A-4.338.244 et l'EP-A-415.887.

On a trouvé à présent qu'un groupe choisi de ces benzofuran-2-ones convenait particulièrement bien comme stabilisants pour des matières organiques qui sont sensibles à la dégradation oxydante, thermique ou provoquée par la lumière.

La présente invention concerne donc des compositions contenant :

a) une matière organique soumise à une dégradation oxydante, thermique ou provoquée par la lumière et

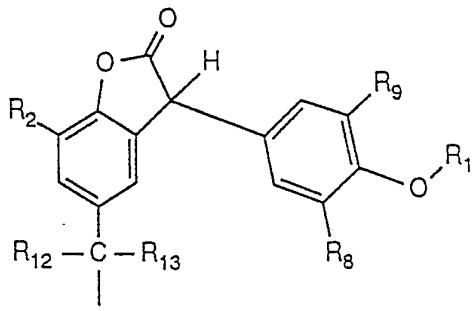
b) au moins un composé répondant à la formule (1) :



(1)

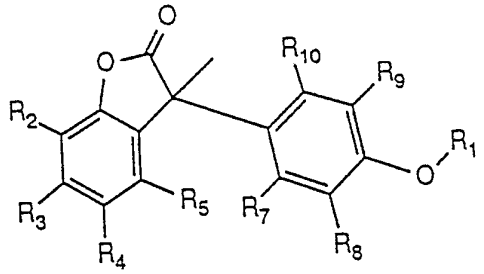
dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5 désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_{25}, phénylalkyle en C_7-C_9, phényle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4, cycloalkyle en C_5-C_8 non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; des groupes alcoxy en C_1-C_{18}, hydroxy, alcanoyloxy en C_1-C_{25}, alcénoyloxy en C_3-C_{25}, alcanoyloxy en C_3-C_{25} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou par le groupe $>N-R_{16}$; cycloalkycarbonyloxy en C_6-C_9, benzoyloxy ou benzoyloxy substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12}, dans lequel R_{16} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8, ou bien les radicaux R_2 et R_3 ou les radicaux R_4 et R_5 forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés un cycle phényle, R_4 représente en outre un groupe $-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 0, 1 ou 2, R_{11} désigne un groupe hydroxy, $\left[-O^{\ominus}\ \frac{1}{r}\ M^{r+}\right]$, alcoxy en C_1-C_{12} ou un groupe $-N<^{R_{14}}_{R_{15}}$, R_{14} et R_{15} représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}, M est un cation métallique r-valent et r est 1, 2 ou 3, R_7, R_8, R_9 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, à la condition qu'au moins un des radicaux R_7, R_8, R_9 et R_{10} soit un atome d'hydrogène et que lorsque R_3, R_5, R_5, R_7

et R_{10} représentent l'hydrogène, R_4 désigne en outre un radical répondant à la formule (2) :



(2)

dans laquelle R_2, R_8 et R_9 ont les significations indiquées ci-dessus et R_1 est défini comme il est indiqué ci-dessous pour m = 1, et R_{12} et R_{13} représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou phényle, m est 1 ou 2, et lorsque m est égal à 1, R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{25}, alcénoyle en C_3-C_{25}, alcanoyle en C_3-C_{25} interrompu par un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$; un groupe cycloalkylcarbonyle en C_6-C_9, benzoyle ou benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12}, R_{16} a la signification ci-dessus et R_6 désigne un atome d'hydrogène ou un radical répondant à la formule (3) :



(3)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus, et lorsque m est égal à 2, R_1 désigne un groupe $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_{17}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, dans lequel R_{17} représente une liaison directe, un groupe alkylène en

C_1-C_{18}, un groupe alkylène en C_2-C_{18} interrompu par l'oxygène, le soufre ou un groupe $>N-R_{16}$; un groupe alcénylène en C_2-C_{18}, alkylidène en C_2-C_{20}, phénylalkylidène en C_7-C_{20}, cycloalkylène en C_5-C_8, bicycloalkylène en C_7-C_8 ou phénylène, R_{16} a la signification indiquée ci-dessus et R_6 désigne un atome d'hydrogène.

Un groupe alkyle ayant jusqu'à 25 atomes de carbone désigne un radical ramifié ou non ramifié tel que par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, tert-butyle, 2-éthylbutyle, n-pentyle, isopentyle, 1-méthylpentyle, 1,3-diméthylbutyle, n-hexyle, 1-méthylhexyle, n-heptyle, isoheptyle, 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, 1-méthylheptyle, 3-méthylheptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, 1,1,3-triméthylhexyle, 1,1,3,3-tétraméthylpentyle, nonyle, décyle, undécyle, 1-méthylundécyle, dodécyle, 1,1,3,3,5,5-hexaméthylhexyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, éicosyle ou docosyle. Une des significations préférées pour R_2 et R_4 est par exemple un groupe alkyle en C_1-C_{18}. Une signification particulièrement préférée pour R_4 est un groupe alkyle en C_1-C_4.

Un groupe phénylalkyle en en C_7-C_9 désigne par exemple un groupe benzyle, α-méthylbenzyle, α,α-diméthylbenzyle ou 2-phényléthyle. On préfère le groupe benzyle.

Un groupe phényle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 contenant de préférence 1 à 3, en particulier 1 à 2 groupes alkyle, désigne par exemple les groupes o-, m- ou p-méthylphényle, 2,3-diméthylphényle, 2,4-diméthylphényle, 2,5-diméthyl-phényle, 2,6-diméthylphényle, 3,4-diméthylphényle, 3,5-diméthylphényle, 2-méthyl-6-éthylphényle, 4-tert-butylphényle, 2-éthylphényle ou 2,6-diéthylphényle.

Un groupe cycloalkyle en C_5-C_8 non substitué ou

substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 désigne par exemple les groupes cyclopentyle, méthylcyclopentyle, diméthylcyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, diméthylcyclohexyle, triméthylcyclohexyle, tert-butylcyclohexyle, cycloheptyle ou cyclooctyle. On préfère les groupes cyclohexyle et tert-butylcyclohexyle.

Un groupe alcoxy ayant jusqu'à 18 atomes de carbone désigne un radical ramifié ou non ramifié tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, décyloxy, tétradécyloxy, hexadécyloxy ou octadécyloxy.

Un groupe alcanoyloxy ayant jusqu'à 25 atomes de carbone désigne un radical ramifié ou non ramifié tel que les radicaux formyloxy, acétyloxy, propionyloxy, butanoyloxy, pentanoyloxy, hexanoyloxy, heptanoyloxy, octanoyloxy, nonanoyloxy, décanoyloxy, undécanoyloxy, dodécanoyloxy, tridécanoyloxy, tétradécanoyloxy, pentadécanoyloxy, hexadécanoyloxy, heptadécanoyloxy, octadécanoyloxy, éicosanoyloxy ou docosanoyloxy.

Un groupe alcénoyloxy en C_3-C_{25} désigne un radical ramifié ou non ramifié tel que les radicaux propénoyloxy, 2-buténoyloxy, 3-buténoyloxy, isobuténoyloxy, n-2,4-pentadiénoyloxy, 3-méthyl-2-buténoyloxy, n-2-octénoyloxy, n-2-dodécénoyloxy, isododécénoyloxy, oléoyloxy, n-2-octadécénoyloxy ou n-4-octadécénoyloxy.

Un groupe alcanoyloxy en C_3-C_{25} interrompu par un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$ désigne par exemple les radicaux CH_3-O-CH_2COO-, CH_3-S-CH_2COO-, CH_3-NH-CH_2COO-, CH_3-N(CH_3)-CH_2COO-, CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2COO-, CH_3-(O-CH_2CH_2-)$_2$O-CH_2COO-, CH_3-(O-CH_2CH_2-)$_3$O-CH_2COO- ou CH_3-(O-CH_2CH_2-)$_4$O-CH_2COO-.

Un groupe cycloalkylcarbonyloxy en C_6-C_9 désigne par exemple un groupe cyclopentylcarbonyloxy, cyclohexylcarbonyloxy, cycloheptylcarbonyloxy ou

cyclooctylcarbonyloxy. On préfère le groupe cyclohexylcarbonyloxy.

Un groupe benzoyloxy substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12} désigne par exemple les groupes o-, m- ou p-méthylbenzoyloxy, 2,3-diméthylbenzoyloxy, 2,4-diméthylbenzoyloxy, 2,5-diméthylbenzoyloxy, 2,6-diméthylbenzoyloxy, 3,4-diméthylbenzoyloxy, 3,5-diméthylbenzoyloxy, 2-méthyl-6-éthylbenzoyloxy, 4-tert-butylbenzoyloxy, 2-éthylbenzoyloxy, 2,4,6-triméthylbenzoyloxy, 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyloxy ou 3,5-di-tert-butylbenzoyloxy.

Un groupe alcanoyle ayant jusqu'à 25 atomes de carbone désigne un radical ramifié ou non ramifié tel que les radicaux formyle, acétyle, propionyle, butanoyle, pentanoyle, hexanoyle, heptanoyle, octanoyle, nonanoyle, décanoyle, undécanoyle, dodécanoyle, tridécanoyle, tétradécanoyle, pentadécanoyle, hexadécanoyle, heptadécanoyle, octadécanoyle, éicosanoyle ou docosanoyle. Une signification préférée de R_1 est un groupe alcanoyle en C_1-C_{18}. Une signification particulièrement préférée de R_1 est un groupe alcancyle en C_5-C_{10} ramifié à la position α. Une signification particulièrement préférée de R_1 est un groupe pivaloyle ou 2,2-diméthyloctanoyle.

Un groupe alcénoyle en C_3-C_{25} désigne un radical ramifié ou non ramifié tel que les radicaux propénoyle, 2-buténoyle, 3-buténoyle, isobuténoyle, n-2,4-pentadiénoyle, 3-méthyl-2-buténoyle, n-2-octénoyle, n-2-dodécénoyle, iso-dodécénoyle, oléoyle, n-2-octadécénoyle ou n-4-octadécénoyle.

Un groupe alcanoyle en C_3-C_{25} interrompu par un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$ désigne par exemple les radicaux CH_3-O-CH_2CC-, CH_3-S-CH_2CO-, $CH_3-NH-CH_2CO-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2CO-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CO-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2CO-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2CO-$ cu $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2CO-$. On préfère le radical

méthoxyacétyle.

Un groupe cycloalkylcarbonyle en C_6-C_9 désigne par exemple les groupes cyclopentylcarbonyle, cyclohexylcarbonyle, cycloheptylcarbonyle ou cyclooctylcarbonyle. On préfère le groupe cyclohexylcarbonyle.

Un groupe benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12} désigne par exemple les groupes o-, m- ou p-méthylbenzoyle, 2,3-diméthylbenzoyle, 2,4-diméthylbenzoyle, 2,5-diméthylbenzoyle, 2,6-diméthylbenzoyle, 3,4-diméthylbenzoyle, 3,5-diméthylbenzoyle, 2-méthyl-6-éthylbenzoyle, 4-tert-butylbenzoyle, 2-éthylbenzoyle, 2,4,6-triméthylbenzoyle, 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyle ou 3,5-di-tert-butylbenzoyle.

Un groupe alkylène ayant jusqu'à 18 atomes de carbone désigne un radical ramifié ou non ramifié tel que par exemple les radicaux méthylène, éthylène, propylène, triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, heptaméthylène, octaméthylène, décaméthylène, dodécaméthylène ou octadécaméthylène. On préfère un groupe alkylène en C_1-C_8.

Un groupe alkylène en C_2-C_{18} interrompu par un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$ désigne par exemple les groupes $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-S-CH_2-$, $-CH_2-NH-CH_2-$, $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2-$ ou $-CH_2-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2-$.

Un groupe alcénylène en C_2-C_{18} désigne par exemple les groupes vinylène, méthylvinylène, octényléthylène ou dodécényléthylène. On préfère un groupe alcénylène en C_2-C_8.

Un groupe alkylidène en C_2-C_{20} désigne par exemple les groupes éthylidène, propylidène, butylidène, pentylidène, 4-méthylpentylidène, heptylidène, nonylidène, tridécylidène, nonadécylidène, 1-méthyléthylidène, 1-éthylpropylidène ou 1-éthylpentylidène. On

préfère un groupe alkylidène en C_2-C_8.

Un groupe phénylalkylidène en C_7-C_{20} désigne par exemple les groupes benzylidène, 2-phényléthylidène ou 1-phényl-2-hexylidène. On préfère un groupe phénylalkylidène en C_7-C_9.

Un groupe cycloalkylène en C_5-C_8 désigne un groupe hydrocarboné saturé ayant deux valences libres et au moins un cycle, et il s'agit par exemple d'un groupe cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène ou cyclooctylène. On préfère un groupe cyclohexylène.

Un groupe bicycloalkylène en C_7-C_8 désigne par exemple un groupe bicycloheptylène ou bicyclooctylène.

Un groupe phénylène désigne par exemple un groupe 1,2-, 1,3- ou 1,4-phénylène. On préfère les groupes 1,2- et 1,4-phénylène.

Un cation métallique mono-, di- ou trivalent est de préférence un cation de métal alcalin, de métal alcalino-terreux ou d'aluminium, par exemple Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++} ou Al^{+++}.

Des compositions intéressantes sont les compositions contenant des composés répondant à la formule (1), dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, benzyle, phényle, cycloalkyle en C_5-C_8, alcoxy en C_1-C_8, hydroxy, alcanoyloxy en C_1-C_{18}, alcénoyloxy en C_3-C_{18} ou benzoyloxy, R_4 désigne en outre un groupe $-(CH_2)_n-COR_{11}$, et lorsque m est 1, R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{18}, alcénoyle en C_3-C_{18}, alcancyle en C_3-C_{18} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$; un groupe cycloalkylcarbonyle en C_6-C_9, benzoyle ou benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_8, R_{16} a la signification ci-dessus et lorsque m est égal à 2, R_1 désigne un groupe $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_{17}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, dans lequel R_{17} désigne

une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{12}, alkylène en C_2-C_{12} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou par un groupe $>N-R_{16}$; alcénylène en C_2-C_{12}, alkylidène en C_2-C_{12}, phénylalkylidène en C_7-C_{12}, cycloalkylène en C_5-C_8 ou phénylène, et R_{16} a la signification indiquée ci-dessus.

On préfère des compositions dans lesquelles, dans la formule (1), au moins deux des radicaux R_2, R_3, R_4 et R_5 représentent l'atome d'hydrogène.

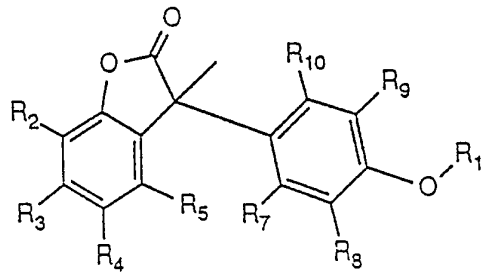
On préfère également des compositions dans lesquelles, dans la formule (1), R_3 et R_5 sont des atomes d'hydrogène.

On préfère également des compositions dans lesquelles, dans la formule (1), m est égal à 1.

On préfère également des compositions dans lesquelles, dans la formule (1), R_3, R_5, R_7 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, R_2 désigne l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}, R_4 désigne l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12}, alcoxy en C_1-C_8, hydroxy ou $-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 0, 1 ou 2, R_{11} désigne un groupe hydroxy ou alcoxy en C_1-C_{12}, et lorsque m est 1, R_1 désigne un atome d'hydrogène, un alcanoyle en C_1-C_{18}, un groupe alcanoyle en C_3-C_{18} interrompu par un atome d'oxygène ; ou un groupe alcénoyle en C_3-C_{18}, et lorsque m est 2, R_1 représente un groupe $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_{17}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ dans lequel R_{17} désigne un groupe alkylène en C_1-C_8, alcénylène en C_2-C_8, alkylidène en C_2-C_8, phénylalkylidène en C_7-C_9, cyclohexylène ou phénylène.

On préfère également des compositions dans lesquelles, dans la formule (1) R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3 et R_5 désignent un atome d'hydrogène, R_4 un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4 ou

$-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 2 et R_{11} représente un groupe hydroxy, R_7, R_8, R_9 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, sous réserve qu'au moins un des radicaux R_7, R_8, R_9 ou R_{10} soit un atome d'hydrogène, m est 1 et R_1 un atome d'hydrogène, un groupe alcancyle en C_1-C_{18}, alcanoyle en C_3-C_8 interrompu par un atome d'oxygène ; ou bien un groupe alcénoyle en C_3-C_4 et R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical répondant à la formule (3) :



(3)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus.

On préfère particulièrement des compositions dans lesquelles, dans la formule (1), R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3, R_5, R_6, R_7 et R_{10} sont des atomes d'hydrogène, R_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, R_8 et R_9 désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène,, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, m est 1 et R_1 représente un groupe alcanoyle en C_1-C_{10} ou alcénoyle en C_1-C_4.

Les composés répondant à la formule (1) conformes à l'invention conviennent pour la stabilisation de matières organiques contre la dégradation oxydante, thermique et/ou provoquée par la lumière.

Des exemples de ces matières sont :

1. Des polymères de mono-oléfines ou de dioléfines,

par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le poly-butène-1, le poly-4-méthyl-pentène-1, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que des polymères de cycloolefines, par exemple du cyclopentène ou du norbornène ; et en outre le polyéthylène (qui peut le cas échéant être réticulé), par exemple le polyéthylène haute densité (PEhd), le polyéthylène basse densité (PEbd), le polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl), le polyéthylène basse densité ramifié (PEbdr).

Les polyoléfines, c'est-à-dire les polymères de mono-oléfines telles qu'elles sont mentionnées par exemple au paragraphe précédent, en particulier le polyéthylène et le polypropylène, peuvent être préparées par divers procédés, en particulier par les procédés suivants :

a) par voie radicalaire (habituellement sous une pression élevée et à température élevée).

b) au moyen d'un catalyseur, le catalyseur contenant habituellement un ou plusieurs métaux des groupes IVb, Vb, VIb ou VIII. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs coordinats tels que des oxydes, des halogénures, des alcoolates, des esters, des éthers, des amines, des alkyles, des alcényles et/ou des aryles, qui peuvent être soit π-, soit σ-coordinés. Ces complexes métalliques peuvent être sous forme libre ou fixés sur des supports, par exemple sur du chlorure de magnésium activé, du chlorure de titane(III), de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être actifs tels quels dans la polymérisation, ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, tels que des métaux alkyles, des hydrures métalliques, des halogénures de métaux alkyles, des oxydes de métaux alkyles et des

alkyloxanes métalliques, ces métaux étant des éléments des groupes Ia, IIa et/ou IIIa. Les activateurs peuvent être modifiés par exemple par d'autres groupes ester, éther, amine ou éther silylique. Ces systèmes de catalyseurs sont habituellement désignés sous les noms de catalyseurs Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), métallocène ou à site unique (SSC).

2. Des mélanges des polymères mentionnés en 1), par exemple des mélanges du polypropylène avec le polyisobutylène, du polypropylène avec du polyéthylène (par exemple PP/PEhd, PP/PEbd) et des mélanges de divers types de polyéthylènes (par exemple PEbd/PEhd).

3. Des copolymères de mono-oléfines et de dioléfines les unes avec les autres ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple des copolymères éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl) et des mélanges de celui-ci avec du polyéthylène basse densité (PEbd), des copolymères propylène/butène-1, des copolymères propylène/isobutylène, des copolymères éthylène/butène-1, des copolymères éthylène/hexène, des copolymères éthylène/méthylpentène, des copolymères éthylène/heptène, des copolymères éthylène/octène, des copolymères propylène/butadiène, des copolymères isobutylène/isoprène, des copolymères éthylène/acrylate d'alkyle, des copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle, des copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec de l'oxyde de carbone, ou des copolymères éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères), ainsi que des terpolymères de l'éthylène avec le propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ; et en outre des mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères mentionnés en 1) ci-dessus, par exemple

des copolymères polypropylène/éthylène-propylène, des copolymères PEbd/éthylène-acétate de vinyle, des copolymères PEbd/éthylène-acide acrylique, des copolymères PEbdl/éthylène-acétate de vinyle, des copolymères PEbdl/éthylène-acide acrylique et des copolymères polyalkylène/oxyde de carbone alternés ou statistiques, et des mélanges de ceux-ci avec d'autres polymères, par exemple des polyamides.

4. Des résines d'hydrocarbures (par exemple en C_5-C_9), y compris des variantes hydrogénées de celles-ci (par exemple des résines tackifiantes) et des mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

5. Le polystyrène, le poly-(p-méthylstyrène), le poly-(α-méthylstyrène).

6. Des copolymères du styrène ou de l'α-méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple le styrène-butadiène, le styrène-acrylonitrile, le styrène-méthacrylate d'alkyle, le styrène-butadiène-acrylate et méthacrylate d'alkyle, le styrène-anhydride maléique, le styrène-acrylonitrile-acrylate de méthyle ; des mélanges ayant une résistance au choc élevée de copolymères du styrène et d'un autre polymère, par exemple un polyacrylate, un polymère diénique ou un terpolymère éthylène-propylène-diène ; et des copolymères séquencés du styrène tels que le styrène/butadiène/styrène, le styrène/isoprène/styrène, le styrène-éthylène/butylène-styrène ou le styrène-éthylène/propylène-styrène.

7. Des copolymères greffés du styrène ou de l'α-méthyl-styrène, par exemple le styrène sur polybutadiène, le styrène sur polybutadiène/styrène ou des copolymères polybutadiène-acrylonitrile ; le styrène, l'acrylonitrile (ou le méthacrylonitrile) sur polybutadiène ; le styrène, l'acrylonitrile et le méthacrylate de méthyle sur polybutadiène ; le styrène et l'anhydride maléique sur polybutadiène ; le styrène,

l'acrylonitrile et l'anhydride maléique ou le maléimide sur polybutadiène ; le styrène et le maléimide sur polybutadiène ; le styrène et les acrylates ou méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène ; le styrène et l'acrylonitrile sur des terpolymères éthylène-propylène-diène ; le styrène et l'acrylonitrile sur des polyacrylates d'alkyle ou des polyméthacrylates d'alkyle, le styrène et l'acrylonitrile sur des copolymères acrylate/butadiène, ainsi que des mélanges de ceux-ci avec les copolymères énumérés en 6), par exemple les mélanges de copolymères connus sous les noms de polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Des polymères halogénés, tels que le polychloroprène, le caoutchouc chloré, le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné, des copolymères de l'éthylène et de l'éthylène chloré, des homo- et copolymères de l'épichlorhydrine, en particulier des polymères de composés vinyliques halogénés, par exemple le polychlorure de vinyle, le polychlorure de vinylidène, le polyfluorure de polyvinyle, le polyfluorure de vinylidène ainsi que des copolymères de ceux-ci, tels que les copolymères chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène, chlorure de vinyle-acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène-acétate de vinyle.

9. Des polymères dérivant d'acides α,ß-insaturés et de dérivés de ceux-ci tels que les polyacrylates et polyméthacrylates ; les polyméthacrylates de méthyle, les polyacrylamides et les polyacrylonitriles modifiés pour augmenter leur résistance au choc avec de l'acrylate de butyle.

10. Des copolymères des monomères mentionnés en 9) les uns avec les autres ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple les copolymères acrylonitrile/butadiène, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alkyle, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alcoxyalkyle, les copolymères acrylonitrile/halogénure

de vinyle, ou les terpolymères acrylonitrile/ méthacrylate d'alkyle/butadiène.

11. Des polymères dérivant d'alcools et d'amines insaturés ou de leurs dérivés acylés ou de leurs acétals, par exemple le polyalcoolvinylique, les polyacétate, polystéarate, polybenzoate et polymaléate de vinyle, le polybutyral vinylique, le poly-phtalate d'allyle ou la polyallylmélamine ; ainsi que leurs copolymères avec les oléfines mentionnées en 1) ci-dessus.

12. Des homopolymères et copolymères d'éthers cycliques, tels que des polyalkylèneglycols, le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène ou des copolymères de ceux-ci avec des éthers bisglycidyliques.

13. Des polyacétals tels que le polyoxyméthylène ou les polyoxyméthylènes qui contiennent des comonomères tels que l'oxyde d'éthylène ; des polyacétals modifiés par des polyuréthannes thermoplastiques, des acrylates ou du MBS.

14. Des poly-(oxydes et sulfures) de phénylène et leurs mélanges avec des polymères du styrène ou des polyamides.

15. Des polyuréthannes dérivant de polyéthers, de polyesters ou de polybutadiènes à terminaison hydroxyle d'une part, et de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques d'autre part, ainsi que leurs précurseurs.

16. Des polyamides et copolyamides obtenus à partir de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'acides aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple le polyamide 4, le polyamide 6, les polyamides 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6 et 12/12, le polyamide 11, le polyamide 12, des polyamides aromatiques obtenus en partant de la m-xylylène-diamine et de l'acide adipique ; des polyamides préparés à partir de l'hexaméthylènediamine et des acides isophtalique et/ou téréphtalique et le cas échéant d'un élastomère comme

modificateur, par exemple le poly-(2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-téréphtalamide) ou le poly-m-phénylène-isophtalamide ; et aussi des copolymères séquencés des polyamides mentionnés ci-dessus avec des polyoléfines, des copolymères d'oléfines, des ionomères ou des élastomères chimiquement liés ou greffés ; ou avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol ou le polytétraméthylèneglycol ; ainsi que des polyamides ou des copolyamides modifiés par l'EPDM ou l'ABS ; et des polyamides condensés au cours de la transformation (systèmes de polyamides RIM).

17. Des polyurées, des polyimides, des polyamide-imides et des polybenzimidazoles.

18. Des polyesters obtenus à partir d'acides dicarboxyliques et de diols, et/ou à partir d'acides hydroxycarboxyliques ou des lactones correspondantes, par exemple le polyéthylène-téréphtalate, le polybutylène-téréphtalate, le poly-1,4-diméthylolcyclo-hexane-téréphtalate, les polyhydroxy-benzoates, ainsi que des copolymères éther-ester séquencés obtenus à partir de polyéthers à terminaison hydroxyle ; et aussi des polyesters modifiés par des polycarbonates ou du MBS.

19. Des polycarbonates et des polyestercarbonates.

20. Des polysulfones, des polyéthersulfones ou des polyéthercétones.

21. Des polymères réticulés obtenus à partir d'aldéhydes d'une part et de phénols, d'urée et de mélamine d'autre part, tels que des résines phénol/formaldéhyde, des résines urée/formaldéhyde et des résines mélamine/formaldéhyde.

22. Des résines alkyde siccatives et non siccatives.

23. Des résines polyester insaturées obtenues à partir de copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des polyalcools et de composés vinyliques comme agents de réticulation, et aussi leurs variantes

halogénées ayant une faible inflammabilité.

24. Des résines acryliques réticulables obtenues à partir d'acrylates substitués, par exemple des époxy-acrylates, des uréthanne-acrylates ou des polyester-acrylates.

25. Des résines alkyde, des résines polyester et des résines d'acrylates réticulées avec des résines de mélamine, des résines d'urée, des polyisocyanates ou des résines époxy.

26. Des résines époxy réticulées obtenues à partir de polyépoxydes, par exemple d'éthers bisglycidyliques ou de diépoxydes cycloaliphatiques.

27. Des polymères naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc naturel, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, par exemple des acétates de cellulose, des propionates de cellulose et des butyrates de cellulose, ou des éthers cellulosiques tels que la méthyl-cellulose ; ainsi que des colophanes et leurs dérivés.

28. Des mélanges des polymères mentionnés ci-dessus (polymélanges), 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 et PA/PPO.

29. Des matières organiques naturelles ou synthétiques qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de ces composés, par exemple des huiles minérales, des graisses, huiles et cires, animales et végétales, ou des huiles, cires et graisses à base d'esters synthétiques (par exemple des phtalates, des adipates, des phosphates ou des trimellitates), et aussi des mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales dans n'importe quels rapports pondéraux, par exemple ceux utilisés comme préparations de filature, ainsi que des émulsions

aqueuses de ces matières.

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

Des matières organiques préférées sont des polymères, par exemple des polymères synthétiques, en particulier des polymères thermoplastiques. On préfère particulièrement des polyoléfines et des polyuréthannes. Des polyoléfines préférées sont par exemple le polypropylène ou le polyéthylène.

Les compositions conformes à l'invention servent également à la préparation des polyuréthannes, en particulier à la préparation de mousses souples de polyuréthannes. Dans ce cas, les compositions conformes à l'invention et les produits fabriqués à partir de celles-ci sont protégés d'une façon efficace contre la dégradation. En particulier, la combustion du noyau (*scorching*) lors de la fabrication des mousses est évitée.

Les polyuréthannes sont obtenus par exemple par réaction de polyéthers, de polyesters et de polybutadiènes qui contiennent des groupes hydroxyle terminaux avec des polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques.

Les polyéthers ayant des groupes hydroxyle terminaux sont connus et sont préparés par exemple par polymérisation d'époxydes tels que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, le tétrahydrofuranne, l'oxyde de styrène ou l'épichlorhydrine avec eux-mêmes, par exemple en présence de BF_3, ou par addition de ces époxydes, le cas échéant en mélange ou successivement, sur des constituants de départ ayant des atomes d'hydrogène réactifs tels que l'eau, des alcools, l'ammoniac ou des amines, par exemple l'éthylène-glycol, les propylène-

glycols-(1,3) et -(1,2), le triméthylolpropane, le 4,4'-di-hydroxy-diphénylpropane, l'aniline et l'éthanolamine ou l'éthylènediamine. On peut également envisager conformément à l'invention des polyéthers du saccharose. On préfère fréquemment des polyéthers qui présentent principalement (jusqu'à 90 % en poids par rapport à tous les groupes OH présents dans le polyéther) de groupes OH primaires. Des polyéthers modifiés par des polymères vinyliques, tels qu'ils se forment par exemple par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile en présence de polyéthers, conviennent également, de même que les polybutadiènes présentant des groupes OH.

Ces composés ont généralement des masses moléculaires de 400 à 10 000. Ce sont des composés polyhydroxylés, en particulier des composés présentant 2 à 8 groupes hydroxyle, spécialement ceux ayant une masse moléculaire de 800 à 10 000, de préférence de 1 000 à 100 000, par exemple des polyéthers présentant au moins 2, généralement 2 à 8, mais de préférence 2 à 4 groupes hydroxyle, tels qu'ils sont connus en soi pour la préparation de polyuréthannes homogènes et cellulaires.

On peut évidemment utiliser des mélanges des composés ci-dessus contenant au moins 2 atomes d'hydrogène réactifs avec les isocyanates, en particulier ceux ayant une masse moléculaire de 400 à 10 000.

Comme polyisocyanates, on peut envisager des polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques, aromatiques et hétérocycliques, par exemple l'éthylènediisocyanate, le 1,4-tétraméthylène-diisocyanate, le 1,6-hexaméthylènediisocyanate, le 1,12-dodécanediisocyanate, le cyclobutane-1,3-diisocyanate, les cyclohexanes-1,3- et -1,4-diisocyanates et des mélanges quelconques de ces isomères, le 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhylcyclohexane, les 2,4- et 2,6-hexahydrotoluylène-diisocyanates ainsi que des

mélanges quelconques de ces isomères, les hexahydro-1,3- et/ou -1,4-phénylène-diisocyanates, les perhydro-2,4'- et/ou -4,4'-diphénylméthane-diisocyanates, les 1,3- et 1,4-phénylène-diisocyanates, le 2,4- et 2,6-toluylène-diisocyanates ainsi que des mélanges quelconques de ces isomères, les diphénylméthane-2,4'- et/ou -4,4'-diisocyanates, le naphtylène-1,5-diisocyanate, le triphénylméthane-4,4',4"-triisocyanate, les polyphényl-polyméthylène-polyisocyanates, tels qu'ils sont obtenus par condensation aniline-formaldéhyde puis phosgénation, les m- et p-isocyanatophénylsulfonyl-isocyanates, des polyisocyanates d'aryle perchlorés, des polyisocyanates présentant des groupes carbodiimide, des polyisocyanates présentant des groupes allophanate, des polyisocyanates présentant des groupes isocyanurate, des polyisocyanates présentant des groupes uréthanne, des polyisocyanates présentant des groupes urée acylés, des polyisocyanates présentant des groupes biuret, des polyisocyanates présentant des groupes ester, des produits de réaction des isocyanates ci-dessus avec des acétals et des polyisocyanates contenant des radicaux acides gras polymères.

Il est également possible d'utiliser les résidus de distillation présentant des groupes isocyanates qui se forment lors de la préparation technique des isocyanates, dissous le cas échéant dans un ou plusieurs des polyisocyanates mentionnés ci-dessus. Il est en outre possible d'utiliser n'importe quels mélanges des polyisocyanates mentionnés ci-dessus.

En général, on préfère particulièrement les polyisocyanates aisément accessibles techniquement, par exemple les 2,4- et 2,6-toluylène-diisocyanates ainsi que des mélanges quelconques de ces isomères ("TDI"), des polyphényl-polyméthylène-polyisocyanates tels qu'ils sont préparés par condensation aniline-formaldéhyde puis phosgénation ("NDI brut"), et des polyisocyanates

présentant des groupes carbodiimide, des groupes uréthanne, des groupes allophanate, des groupes isocyanurate, des groupes urée ou des groupes biuret ("polyisocyanates modifiés").

On insistera particulièrement sur l'action des composés conformes à l'invention vis-à-vis de la dégradation thermique et oxydante, principalement dans le cas d'une charge thermique telle qu'elle se présente lors de la transformation des matières thermoplastiques. Les composés conformes à l'invention conviennent donc remarquablement comme stabilisants lors de la transformation.

On ajoute de préférence les composés répondant à la formule (1) à la matière à stabiliser dans des proportions de 0,0005 à 5 %, en particulier de 0,001 à 2 %, par exemple de 0,01 et 2 % par rapport au poids de la matière organique à stabiliser.

En plus des composés répondant à la formule (1), les compositions conformes à l'invention peuvent contenir d'autres co-stabilisants, tels que par exemple les suivants :

1. Anti-oxydants

1.1 Monophénols alkylés, par exemple :

le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol,
le 2-butyl-4,6-diméthylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphénol,
le 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol,
le 2-(α-méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol,
le 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol,
le 2,4,6-tricyclohexylphénol,
le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyméthylphénol,
le 2,6-di-nonyl-4-méthylphénol,
le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol,
le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol,

le 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et des mélanges de ceux-ci.

1.2 Alkylthiométhylphénols, par exemple :
le 2,4-dioctylthiométhyl-6-tert-butylphénol,
le 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol,
le 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol et
le 2,6-di-dodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

1.3 Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple :
le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol,
la 2,5-di-tert-butylhydroquinone,
la 2,5-di-tert-amylhydroquinone,
le 2,6-di-phényl-4-octadécyloxyphénol,
la 2,6-di-tert-butylhydroquinone,
le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole,
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole,
le stéarate de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle et
l'adipate de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle).

1.4 Ethers thiodiphényliques hydroxylés, par exemple :
le 2,2'-thio-bis-(6-tert-butyl-4-méthylphénol),
le 2,2'-thio-bis-(4-octylphénol),
le 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-3-méthylphénol),
le 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-2-méthylphénol),
le 4,4'-thio-bis-(3,6-di-sec-amylphénol) et
le disulfure de 4,4'-bis-(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

1.5 Alkylidène-bis-phénols, par exemple :
le 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-méthylphénol),
le 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-éthylphénol),
le 2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-(α-méthylcyclohexyl)phénol],
le 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-cyclohexyl-

phénol),
le 2,2'-méthylène-bis-(6-nonyl-4-méthylphénol),
le 2,2'-méthylène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol),
le 2,2'-éthylidène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol),
le 2,2'-éthylidène-bis-(6-tert-butyl-4-isobutyl-phénol),
le 2,2'-méthylène-bis-[6-(α-méthylbenzyl)-4-nonylphénol],
le 2,2'-méthylène-bis-[6-(α,α-diméthylbenzyl)-4-nonylphénol],
le 4,4'-méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphénol),
le 4,4'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-2-méthyl-phénol),
le 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-butane,
le 2,6-bis-(3-tert-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol,
le 1,1,3-tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)- butane,
le 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-3-n-dodécylmercaptobutane,
le bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)-butyrate] de l'éthylène-glycol,
le bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)-dicyclopentadiène,
le téréphtalate de bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-tert-butyl-4-méthyl-phényle],
le 1,1-bis-(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane,
le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propane,
le 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-4-n-dodécylmercaptobutane,
le 1,1,5,5-tétra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)pentane,

1.6 Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple :
l'éther 3,5,3',5'-tétra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-dibenzylique,
le 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylmercaptoacétate d'octadécyle,
la tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine,
le dithiotéréphtalate de bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle),
le sulfure de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyle) et
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercapto-acétate d'isooctyle.

1.7 Malonates hydroxybenzylés, par exemple :
le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonate de di-octadécyle,
le 2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl) malonate de di-octadécyle,
le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-5-hydroxy-benzyl) malonate de didodécylmercaptoéthyle et
le 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl) malonate de bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényle].

1.8 Composés hydroxybenzyliques aromatiques, par exemple :
le 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène,
le 1,4-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène et
le 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phénol.

1.9 Triazines, par exemple :
la 2,4-bis-(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine,
la 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine,
la 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-

hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine,
la 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phénoxy)-1,2,3-triazine,
l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle),
l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle),
la 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-éthyl)-1,3,5-triazine,
la 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine et
l'isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).

1.10 Phosphonates de benzyle, par exemple :
le 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle,
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle,
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle,
le 5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle et
le sel de calcium du monoester éthylique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonique.

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

1.12 Esters de l'acide ß-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényl)-propionique avec des mono- ou des poly-alcools, par exemple avec :
le méthanol, l'éthanol, l'octadécanol, le 1,6-hexane-diol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thio-

diéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris-(hydroxyéthyle), le N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le tri-méthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxy-méthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.13 Esters de l'acide ß-(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)-propionique avec des mono- ou des poly-alcools, par exemple avec :
le méthanol, l'éthanol, l'octadécanol, le 1,6-hexane-diol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thio-diéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris-(hydroxyéthyle), le N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.14 Esters de l'acide ß-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxy-phényl)-propionique avec des mono- ou des poly-alcools, par exemple avec :
le méthanol, l'éthanol, l'octadécanol, le 1,6-hexane-diol, 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-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.15 Esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylacétique avec des mono- ou des poly-alcools, par exemple avec :

le méthanol, l'éthanol, l'octadécanol, le 1,6-hexane-diol, 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-thiaundécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.16 Amides de l'acide ß-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényl)-propionique, par exemple :
la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hexaméthylènediamine,
la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-triméthylènediamine et
la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hydrazine.

2. Absorbants UV et stabilisants à la lumière

2.1 2-(2'-Hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :
le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole,
le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzo-triazole,
le 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzo-triazole,
le 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényl)-benzotriazole,
le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole,
le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chloro-benzotriazole,
le 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxy-phényl)-benzotriazole,
le 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)-benzotriazole,
le 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)-benzo-triazole,

le 2-(3',5'-bis-(α,α-diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole,
les mélanges de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-5-chloro-benzotriazole,
le 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole,
le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)-5-chloro-benzotriazole,
le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole,
le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole,
le 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,
le 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole, et
le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)phényl)-benzotriazole,
le 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ;
le produit de transestérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-benzotriazole avec le polyéthylène glycol 300 ;
$[R\text{-}CH_2CH_2\text{-}COO(CH_2)_3]_2$, où R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle.

2.2 2-Hydroxybenzophénones, par exemple :
les dérivés 4-hydroxylé, 4-méthoxylé, 4-octyloxylé, 4-décyloxylé, 4-dodécyloxylé, 4-benzyloxylé, 4,2',4'-trihydroxylé et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxylé.

2.3 Esters d'acides benzoïques substitués et non substitués, par exemple :
le salicylate de 4-tert-butylphényle,

le salicylate de phényle,
le salicylate d'octylphényle,
le dibenzoyl-résorcinol,
le bis-(4-tert-butylbenzoyl)-résorcinol,
le benzoyl-résorcinol,
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butylphényle,
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle,
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle et
le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

2.4 Acrylates, par exemple :
l'α-cyano-ß,ß-diphénylacrylate d'éthyle,
l'α-cyano-ß,ß-diphénylacrylate d'isooctyle,
l'α-carbométhoxy-cinnamate de méthyle,
l'α-cyano-ß-méthyl-p-méthoxy-cinnamate de méthyle,
l'α-cyano-ß-méthyl-p-méthoxy-cinnamate de butyle,
l'α-carbométhoxy-p-méthoxy-cinnamate de méthyle et
la N-(ß-carbométhoxy-ß-cyanovinyl)-2-méthyl-indoline.

2.5 Composés du nickel, par exemple :

- des complexes du nickel dérivant du 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol], tels que le complexe 1:1 ou le complexe 1:2, éventuellement avec des coordinats supplémentaires tels que la n-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyl-diéthanolamine,
- le dibutyldithiocarbamate de nickel,
- des sels de nickel de mono-esters alkyliques, par exemple les esters méthylique ou éthylique de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzyl-phosphonique,

- des complexes de nickel de cétoximes, par exemple de l'oxime du 2-hydroxy-4-méthylphényl-undécylcétoxime, et
- des complexes de nickel du 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, éventuellement avec addition de coordinats supplémentaires.

2.6 Amines à empêchement stérique, par exemple :

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

le succinate de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle),

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

le n-butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle),

le produit de condensation de la 1-(hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxy-pipéridine et de l'acide succinique,

le produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine,

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

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

la 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis-(3,3,5,5-tétraméthyl-pipérazinone),

la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine,

la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine,

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

la 3-n-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro [4.5]décane-2,4-dione,

le sébaçate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-

tétraméthylpipéridyle),
le succinate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle),
le produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-diamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine,
le 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,
le 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,
la 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione,
la 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl) pyrrolidine-2,5-dione et
la 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-pyrrolidine-2,5-dione.

2.7 Oxalamides, par exemple :
le 4,4'-dioctyloxy-oxalanilide,
le 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide,
le 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide,
le 2-éthoxy-2'-éthoxanilide,
le N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)oxamide,
le 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butoxanilide et
des mélanges d'oxanilides disubstitués par des groupes méthoxy en ortho et para et des mélanges d'oxanilides o- et p-éthoxy-disubstitués.

2.8 2-(2-Hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple :
la 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine,

la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,
la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,
la 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,
la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine,
la 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,
la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butoxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine et
la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,

3. Désactivants de métaux, par exemple :
le N,N'-diphényloxamide,
la N-salicylal-N'-salicyloyl-hydrazine,
la N,N'-bis-(salicyloyl)-hydrazine,
la N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hydrazine,
le 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole,
le bis-(benzylidène)-oxalyldihydrazide
l'oxanilide,
le dihydrazide d'isophtaloyle,
le bisphénylhydrazide de sébacoyle,
le dihydrazide de N,N'-diacétyladipoyle,
le dihydrazide de N,N'-bis-(salicyloyl)oxalyle et
le dihydrazide de N,N'-bis-(salicyloyl)-thiopropionyle.

4. Autres phosphites et phosphonites, par exemple :
le phosphite de triphényle,
les phosphites de diphénylalkyle,
les phosphites de phényldialkyle,
le phosphite de tris(nonylphényle),

le phosphite de trilauryle,
le phosphite de trioctadécyle,
le diphosphite de distéaryl-pentaérythritol,
le phosphite de tris-(2,4-di-tert-butylphényle),
le diphosphite de diisodécyl pentaérythritol,
le diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butylphényl)-pentaérythritol,
le diphosphite de bis-(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl)-pentaérythritol,
le diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol,
le diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-pentaérythritol,
le diphosphite de bis-(2,4,6-tris-(tert-butylphényl)-pentaérythritol,
le triphosphite de tristéaryl-sorbitol,
le diphosphonite de tétrakis-(2,4-di-tert-butylphényl)-4,4'-biphénylène,
la 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine,
la 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12-méthyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine,
le phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-méthyle et
le phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-éthyle.

5. Destructeurs de peroxydes, par exemple :
des esters de l'acide ß-thiodipropionique, par exemple les esters laurylique, stéarylique, myristylique ou tridécylique,
le mercaptobenzimidazole ou le sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole,
le dibutyldithiocarbamate de zinc,
le disulfure de dioctadécyle et
le tétrakis-(ß-dodécylmercapto)-propionate de pentaérythritol.

6. Stabilisants des polyamides, par exemple :

des sels de cuivre en association avec des iodures et/ou avec des composés du phosphore et des sels du manganèse divalent.

7. Co-stabilisants basiques, par exemple :
la mélamine, la polyvinylpyrrolidone, le dicyandiamide, le cyanurate de triallyle, des dérivés de l'urée, des dérivés de l'hydrazine, des amines, des polyamides, des polyuréthannes, des sels de métaux alcalins et des sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs, par exemple le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le béhénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, le pyrocatécholate d'antimoine ou le pyrocatécholate d'étain.

8. Agents de nucléation, par exemple :
l'acide 4-tert-butyl-benzoïque,
l'acide adipique et
l'acide diphénylacétique.

9. Charges et agents de renforcement, par exemple :
le carbonate de calcium, les silicates, les fibres de verre, l'amiante, le talc, le kaolin, le mica, le sulfate de baryum, des oxydes et hydroxydes métalliques, le noir de carbone, le graphite.

10. Autres additifs, par exemple :
des plastifiants, des lubrifiants, des émulsionnants, des pigments, des azureurs optiques, des ignifugeants, des antistatiques et des porogènes.

Les costabilisants sont par exemple ajoutés à des concentrations de 0,01 à 10 % par rapport au poids total de la matière à stabiliser.

L'incorporation des composés répondant à la formule (1) ainsi que le cas échéant d'autres additifs dans la matière organique polymère s'effectue par des procédés connus, par exemple avant ou après le façonnage

ou encore après application des composés dissous ou dispersés sur la matière organique polymère, le cas échéant en faisant ensuite évaporer le solvant. Les composés répondant à la formule (1) peuvent aussi être ajoutés aux matières à stabiliser sous la forme d'un mélange maître qui les contient par exemple à une concentration de 2,5 à 25 % en poids.

Les composés répondant à la formule (1) peuvent aussi être ajoutés avant ou pendant la polymérisation ou avant la réticulation.

Les composés répondant à la formule (1) peuvent être incorporés à la matière à stabiliser sous forme pure ou encapsulés dans des cires, des huiles ou des polymères.

Les composés répondant à la formule (1) peuvent aussi être pulvérisés sur le polymère à stabiliser. Ils sont susceptibles de diluer d'autres additifs (par exemple les additifs classiques indiqués ci-dessus) ou leurs produits de fusion, de telle sorte qu'ils peuvent être pulvérisés en même temps que ces additifs sur le polymère à stabiliser. L'addition par pulvérisation pendant la désactivation des catalyseurs de polymérisation est particulièrement avantageuse, la vapeur utilisée pour la désactivation pouvant être utilisée pour la pulvérisation.

Dans le cas de polyoléfines polymérisées en forme de sphères, il peut être avantageux d'appliquer les composés répondant à la formule (1) par pulvérisation, le cas échéant en même temps que d'autres additifs.

Les matières ainsi stabilisées peuvent être utilisées sous les formes les plus diverses, par exemple sous forme de feuilles, de fibres, de bandelettes, de matières à mouler, de profilés ou sous forme de liants pour des laques, des adhésifs ou des luts.

Lors de la préparation des polyuréthannes, on peut ajouter en outre comme agents porogènes de l'eau et/ou

des substances organiques très volatiles. Comme agents porogènes organiques, on peut envisager par exemple l'acétone, l'acétate d'éthyle, des alcanes halogéno-substitués tels que le chlorure de méthylène, le chloroforme, le chlorure d'éthylidène, le chlorure de vinylidène, le monofluorotrichlorométhane, le chloro-difluorométhane, le dichlorodifluorométhane, et en outre le butane, l'hexane, l'heptane ou l'éther diéthylique. Une action d'expansion peut être obtenue également par addition de composés qui se décomposent à des températures supérieures à la température ambiante avec dégagement de gaz, par exemple d'azote, tels que des composés azoïques comme l'azoisobutyronitrile.

La préparation des polyuréthannes est avantageusement effectuée en présence de catalyseurs appropriés. On peut utiliser ici des catalyseurs connus en soi, tels que par exemples des amines tertiaires comme la triéthylamine, la tributylamine, la N-méthyl-morpholine, la N-éthylmorpholine, la N-(coprah)morpholine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-éthylènediamine, le 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octane, la N-méthyl-N'-diméthylaminoéthyl-pipérazine, la N,N-diméthylbenzyl-amine, l'adipate de bis-(N,N-diéthylaminoéthyle), la N,N-diéthylbenzylamine, la pentaméthyldiéthylène-triamine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butanediamine, la N,N-diméthyl-β-phényléthylamine, le 1,2-diméthylimidazole et le 2-méthylimidazole, et aussi des bases de Mannich connues obtenues à partir d'amines secondaires telles que la diméthylamine et d'aldéhydes, de préférence de formaldéhyde, ou de cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone ou la cyclohexanone et de phénols tels que le phénol, le nonylphénol ou le bisphénol.

Des amines tertiaires présentant des atomes d'hydrogène actifs sur les groupes isocyanate

utilisables comme catalyseurs sont par exemple la triéthanolamine, la triisopropanolamine, la N-méthyl-diéthanolamine, la N-éthyl-diéthanolamine, la N,N-diméthyléthanolamine, ainsi que leurs produits de réaction avec des oxydes d'alkylène tels que l'oxyde de propylène et/ou l'oxyde d'éthylène.

Comme autres catalyseurs, on peut en outre envisager des silaamines présentant des liaisons carbone-silicium, telles que par exemple la 2,2,4-triméthyl-2-silamorpholine et le 1,3-diéthylaminométhyl-tétraméthyl-disiloxane, et aussi des bases azotées telles que l'hydroxyde de tétraalkylammonium, et en outre des hydroxydes alcalins tels que l'hydroxyde de sodium, des phénolates alcalins tels que le phénolate de sodium ou des alcoolates alcalins tels que le méthylate de sodium, ou des hexahydrotriazines, et aussi des composés organométalliques, en particulier des composés organiques de l'étain, par exemple des sels d'étain(II) d'acides carboxyliques tels que l'acétate d'étain(II), l'octoate d'étain(II), l'éthylhexanoate d'étain(II) et le laurate d'étain(II) et des composés de l'étain(IV), par exemple l'oxyde de dibutylétain, le dichlorure de dibutylétain, la diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le maléate de dibutylétain, ou le diacétate de dioctylétain. Evidemment, tous les catalyseurs mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés sous forme de mélanges.

Le cas échéant, d'autres additifs connus peuvent être présents, tels que par exemple des additifs tensio-actifs comme des émulsionnants et des stabilisants de mousses.

Comme émulsionnants, on peut par exemple envisager les sels de sodium de sulfonates de l'huile de ricin ou des sels d'acides gras avec des amines telles que l'oléate de diéthylamine ou le stéarate de diéthanolamine. On peut aussi utiliser comme agents

tensio-actifs des sels alcalins ou d'ammonium d'acides sulfoniques, par exemple de l'acide dodécylbenzène sulfonique ou de l'acide dinaphtalylméthane disulfonique, ou d'acides gras tels que l'acide ricinoléique, ou d'acides gras polymères.

Comme stabilisants de mousses, on peut envisager principalement des polyéthersiloxanes, en particulier des composés de cette classe solubles dans l'eau. Ces composés sont généralement constitués de telle sorte qu'un copolymère de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène soit lié à un radical polydiméthylsiloxane.

D'autres additifs qui peuvent également être présents sont des retardateurs de réaction, par exemple des substances à réaction acide telles que l'acide chlorhydrique ou des halogénures d'acides organiques, et en outre des régulateurs de la taille des cellules du type connu tels que des paraffines ou des alcools gras, ou des diméthylpolysiloxanes ainsi que des pigments ou des colorants et des agents ignifugeants d'un type connu en soi, par exemple le phosphate de tri-chloréthyle, le phosphate de tricrésyle ou le phosphate et le polyphosphate d'ammonium, et aussi des stabilisants vis-à-vis des influences du veillissement et des intempéries, des plastifiants et des substances ayant une action fongistatique et bactériostatique ainsi que des charges comme le sulfate de baryum, le kieselguhr, le noir de fumée ou le blanc de Meudon.

D'autres exemples d'additifs tensioactifs et de stabilisateurs de mousses ainsi que de régulateurs des cellules, de retardateurs de réaction, de stabilisants, de substances ignifugeantes, de plastifiants, de colorants et de charges ainsi que de substances ayant une action fongistatique et bactériostatique éventuellement présents et les détails sur la façon d'utiliser ces additifs et sur leur mode d'action sont bien connus des techniciens.

Les polyuréthannes peuvent être préparés sous une forme quelconque, par exemple sous forme de fibres. Mais on préfère préparer des mousses, et l'on obtient, en choisissant de manière appropriée les constituants, soit des mousses souples soit des mousses rigides, soit encore tous les produits intermédiaires entre ces extrêmes.

Les mousses de polyuréthannes sont de préférence préparées à partir de constituants de départ liquides, les matières de départ à faire réagir entre elles étant mélangées soit dans un procédé en un seul stade, soit encore en préparant d'abord un produit de préaddition présentant des groupes NCO à partir d'un polyol et d'un excès de polyisocyanate, que l'on expanse ensuite par réaction avec l'eau.

Les constituants réactionnels sont mis à réagir par le procédé en un seul stade connu, le procédé prépolymère ou le procédé semi-prépolymère, en se servant souvent d'installations qui sont bien connues des techniciens.

Dans le cas de la fabrication des mousses, on effectue souvent l'expansion dans des moules. A cet effet, on introduit le mélange réactionnel dans un moule. Comme matière de moule, on peut envisager un métal tel que l'aluminium, ou une matière plastique, par exemple une résine époxy. Dans le moule, le mélange réactionnel expansible mousse et forme l'objet moulé. L'expansion dans le monde peut ici être effectuée de telle sorte que la pièce moulée présente à sa surface une structure cellulaire, mais elle peut aussi être effectuée de telle sorte que la pièce moulée présente une peau compacte et un noyau cellulaire. A cet égard, on peut effectuer l'opération en introduisant dans le moule une quantité de mélange réactionnel expansible suffisante pour que la mousse formée remplisse exactement le moule. Mais on peut aussi opérer en

introduisant une quantité de mélange réactionnel expansible supérieure à celle nécessaire pour le remplissage de l'intérieur du moule avec de la mousse. Dans ce dernier cas, on dit que l'on travaille en "overcharging".

Dans le cas de l'expansion en moule, on utilise souvent en même temps des "agents de démoulage externes" connues en soi tels que des huiles de silicone. Mais on peut aussi utiliser des "agents de démoulage internes", le cas échéant on mélange avec des agents de démoulage externes.

On peut aussi préparer des mousses durcissant à froid. Evidemment, on peut cependant préparer aussi des mousses par expansion en bloc ou par le procédé à la double bande transporteuse connu en soi.

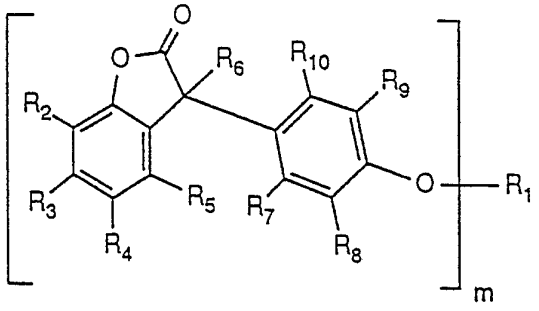
On peut également préparer des mousses de polyuréthannes souples, semi-souples ou rigides. Elles trouvent l'utilisation connue en soi pour de tels produits, par exemple comme matelas et matériaux de rembourrage dans l'industrie du meuble et de l'automobile, et aussi pour la préparation de garnitures telles qu'elles sont utilisées dans l'industrie automobile, et enfin comme isolants et comme agents pour l'isolation contre le chaud ou le froid, par exemple dans le secteur du bâtiment ou dans l'industrie des meubles réfrigérants ou dans l'industrie textile, par exemple comme épaulettes.

La présente invention concerne également un procédé de stabilisation d'une matière organique vis-à-vis de la dégradation oxydante, thermique ou provoquée par la lumière, qui est caractérisé en ce qu'on incorpore à celle-ci au moins un composé répondant à la formule (1), ou en ce qu'on l'applique sur celle-ci.

Comme on l'a déjà souligné, les composés conformes à l'invention sont également utilisés d'une manière particulièrement avantageuse comme stabilisants dans les

polyoléfines, principalement comme stabilisants thermiques. On obtient par exemple une excellente stabilisation en les utilisant en association avec des phosphites ou phosphonites organiques. Les composés conformes à l'invention présentent dans ce cas l'avantage qu'ils sont déjà actifs dans des quantités extrêmement faibles. Ils sont utilisés par exemple dans des quantités de 0,0001 à 0,015, en particulier de 0,0001 à 0,008 % en poids par rapport à la polyoléfine. Le phosphite ou phosphonite organique est avantageusement utilisé dans une quantité de 0,01 à 2, en particulier de 0,01 à 1 % en poids, par rapport également à la polyoléfine. Comme phosphites ou phosphonites organiques, on utilise de préférence ceux qui sont décrits dans la demande de brevet allemand P 4202276.2. Voir en particulier dans celle-ci les revendications, les exemples ainsi que les pages 5, dernier paragraphe, à 11. Des phosphites et phosphonites particulièrement appropriés sont indiqués également au point 4 de la liste de costabilisants ci-dessus.

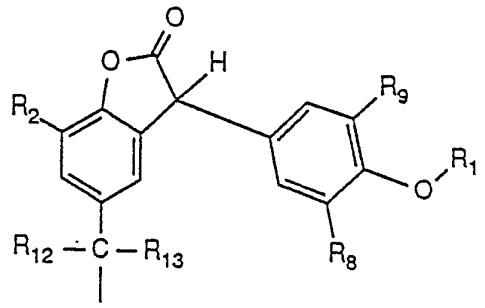
L'invention concerne également de nouveaux composés répondant à la formule (1) :



(1)

dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5 désignent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{25}, phénylalkyle en C_7-C_9, phényle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4, cycloalkyle en C_5-C_8 non substitué ou substitué par un

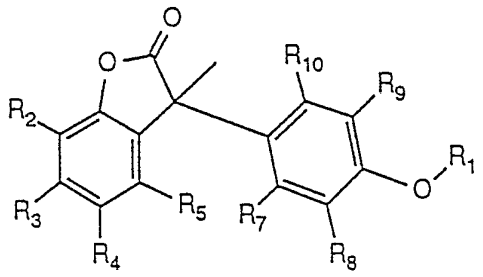
groupe alkyle en C_1-C_4 ; alcoxy en C_1-C_{18}, hydroxy, alcanoyloxy en C_1-C_{25}, alcénoyloxy en C_3-C_{25}, alcanoyloxy en C_3-C_{25} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou par le groupe $>N-R_{16}$; cycloalkycarbonyloxy en C_6-C_9, benzoyloxy ou benzoyloxy substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12}, où R_{16} désigne l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8, ou bien les radicaux R_2 et R_3 ou les radicaux R_4 et R_5 forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés un cycle phényle, R_4 représente en outre le groupe $-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 0, 1 ou 2, R_{11} est un groupe hydroxy, $\left[-O^{\ominus}\ \frac{1}{r}\ M^{r+}\right]$, alcoxy en C_1-C_{18} ou un groupe $-N<^{R_{14}}_{R_{15}}$, R_{14} et R_{15} représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}, M est un cation métallique r-valent et r est 1, 2 ou 3, R_7, R_8, R_9 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, à la condition qu'au moins un des radicaux R_7, R_8, R_9 et R_{10} soit l'atome d'hydrogène et lorsque R_3, R_5, R_6, R_7 et R_{10} sont des atomes d'hydrogène, R_4 désigne en outre un radical répondant à la formule (2) :



(2)

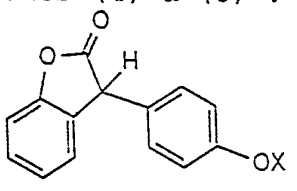
dans laquelle R_2, R_8 et R_9 ont les significations indiquées ci-dessus, R_1 est défini comme il est indiqué ci-dessous pour m = 1, et R_{12} et R_{13} représentent

indépendamment l'un de l'autre l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou phényle, m est 1 ou 2 et, lorsque m est 1, R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{25}, alcénoyle en C_3-C_{25}, alcanoyle en C_3-C_{25} interrompu par un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$; un groupe cycloalkylcarbonyle en C_6-C_9, benzoyle ou benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12}, R_{16} a la signification ci-dessus et R_6 désigne un atome d'hydrogène ou un radical répondant à la formule (3) :

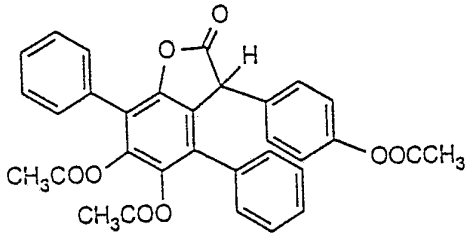


(3)

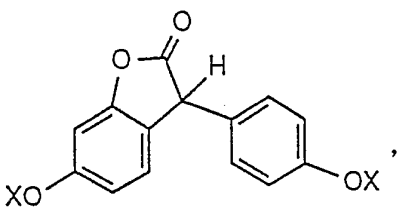
dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus, et, lorsque m est égal à 2, R_1 désigne un groupe $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_{17}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ dans lequel R_{17} représente une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{18}, un groupe alkylène en C_2-C_{18} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou le groupe $>N-R_{16}$; un groupe alcénylène en C_2-C_{18}, alkylidène en C_2-C_{20}, phénylalkylidène en C_7-C_{20}, cycloalkylène en C_5-C_8, bicycloalkylène en C_7-C_8 ou phénylène, R_{16} a la signification indiquée ci-dessus et R_6 désigne un atome d'hydrogène, à l'exclusion des composés répondant aux formules (4) à (8) :



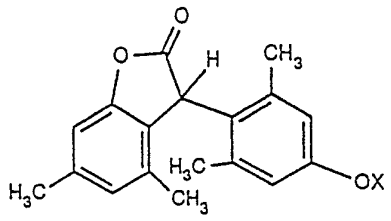
(4)



(5)

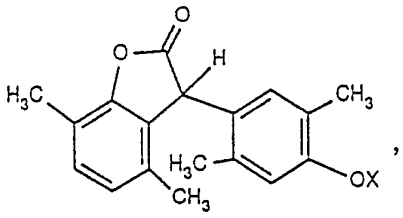


(6)



(7)

et



(8)

dans lesquelles X désigne l'atome d'hydrogène ou un groupe acétyle.

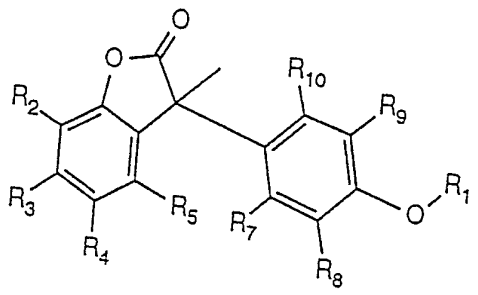
Des groupes préférés de nouveaux composés répondant à la formule (1) correspondent aux préférences exprimées ci-dessus pour les compositions conformes à l'invention.

On préfère en outre des composés répondant à la formule (1) dans laquelle R_3 et R_5 désignent l'atome d'hydrogène et au moins un des radicaux R_2 et R_4 est différent de l'atome d'hydrogène.

On préfère également des composés répondant à la formule (1), dans laquelle, lorsque m est 1, R_1 est un groupe alcanoyle en C_5-C_{25}, alcancyle en C_3-C_{25} interrompu par les atomes d'oxygène, de soufre ou un groupe $\rangle N\text{-}R_{16}$; un groupe cycloalkylcarbonyle en C_5-C_8, benzoyle ou benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12} et R_{16} a la signification ci-dessus.

On préfère particulièrement des composés répondant à la formule (1) dans laquelle R_2 désigne l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3 et R_5 représentent l'atome d'hydrogène, R_4 représente l'atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, alkyle en C_1-C_4, alcoxy

en C_1-C_4 ou $-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 2 et R_{11} représente un groupe hydroxy, R_7, R_8, R_9 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, sous réserve qu'au moins un des radicaux R_7, R_8, R_9 ou R_{10} est l'atome d'hydrogène, m est 1 et R_1 l'atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{18}, alcanoyle en C_3-C_8 interrompu par un atome d'oxygène ; ou bien un groupe alcénoyle en C_3-C_4 et R_6 représente l'atome d'hydrogène ou un radical répondant à la formule (3) :



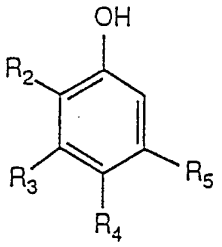
(3)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus.

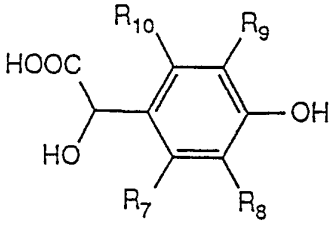
On préfère tout particulièrement des composés répondant à la formule (1), dans laquelle R_2 désigne l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3, R_5, R_6, R_7 et R_{10} sont des atomes d'hydrogène, R_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, R_8 et R_9 désignent indépendamment l'un de l'autre l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou un alcoxy en C_1-C_4, m est égal à 1 et R_1 désigne un groupe alcanoyle en C_1-C_{10} ou alcénoyle en C_3-C_4.

Les composés conformes à l'invention répondant à la formule (1) peuvent être préparés d'une manière connue en soi.

Par exemple, et ceci est la manière préférée, on fait réagir un phénol répondant à la formule (9),



(9)

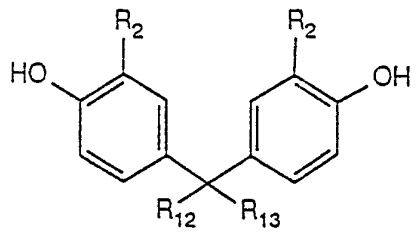


(10)

dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5 ont les significations indiquées, avec un acide 4-hydroxymandélique substitué sur le cycle phényle répondant à la formule (10), dans laquelle R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées, à température élevée, en particulier à des températures de 130 à 200 °C, à l'état fondu ou dans un solvant, le cas échéant sous un léger vide. On préfère effectuer la réaction dans un solvant tel que par exemple l'acide acétique ou l'acide formique, dans le domaine de températures de 50 à 130 °C. La réaction peut être catalysée par réaction d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide méthanesulfonique. La réaction peut par exemple être effectuée de la manière décrite dans les références indiquées dans l'introduction de la description.

Les acides 4-hydroxymandéliques substitués sur le cycle phényle sont connus dans la littérature ou peuvent par exemple être préparés d'une manière analogue à celle décrite par W. Bradley et coll. J. Chem. Soc. 1956, 1622 ; EP-A-146269 ou DE 2.944.295.

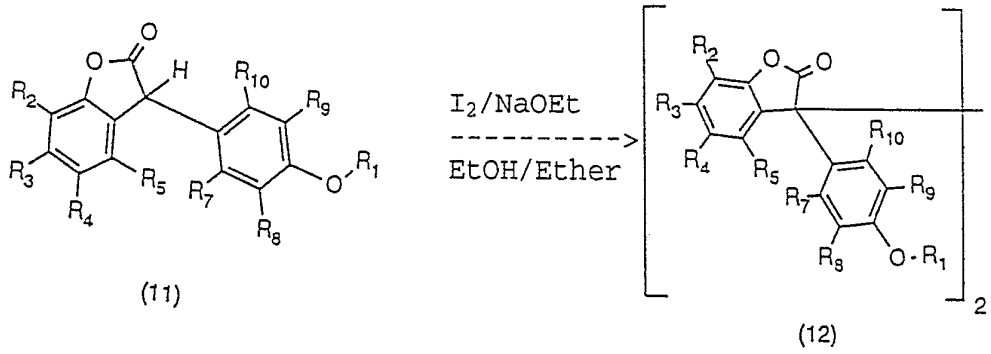
Les phénols répondant à la formule (9) sont également connus ou peuvent être obtenus par des procédés connus en soi.



(13)

Les composés du bisphénol répondant à la formule (13) peuvent être préparés selon Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol. 6/1c, 1030.

Les phénols obtenus par cette réaction répondant à la formule (1), dans laquelle R_1 désigne l'atome d'hydrogène, peuvent être estérifiés par des procédés d'estérification généralement connus, par exemple conformément à Organikum 1986, p. 402-408, par exemple par acylation avec un chlorure d'acide ou un anhydride d'acide répondant aux formules R_1^1Cl ou R_1^1-O-R_1^1, dans lesquelles R_1^1 représente R_1 à l'exception de l'atome d'hydrogène.



(11) (12)

La dimérisation des composés répondant à la formule (11) pour préparer des composés répondant à la formule (1) dans laquelle R_6 est un groupe répondant à la formule (3) [composés répondant à la formule (12)] s'effectue par oxydation par exemple avec de l'iode, en milieu basique, dans un solvant organique, à la température ambiante. Comme base, on peut utiliser en particulier l'éthylate de sodium, comme solvants l'éthanol et l'éther diéthylique.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'explication supplémentaire de l'invention. Les indications de parties ou pourcentages se rapportent au poids.

EXEMPLE 1

Préparation de la 5,7-di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphényl)benzofuran-2-one (composé 101, tableau 1)

On fait bouillir sous reflux pendant 24 heures, en atmosphère d'azote, un mélange de 103,2 g (0,50 mole) de 2,4-di-tert-butylphénol et 102,4 g (0,55 mole) de monohydrate de l'acide 4-hydroxymandélique dans 100 ml d'acide acétique. On dilue ensuite le mélange réactionnel avec 140 ml d'acide acétique aqueux à 50 %, on le refroidit et on sépare par filtration le précipité formé. On lave le résidu avec 200 ml supplémentaires d'acide acétique aqueux à 50 %, puis on le sèche. On obtient 95,9 g (57 %) de 5,7-di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphényl)benzofuran-2-one, F = 187-190 °C (composé 101, tableau 1).

EXEMPLE 2

Préparation de la 3-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one (composé 107, tableau 1)

A un mélange agité sous azote à 95 °C de 154,8 g (0,75 mole) de 2,4-di-tert-butylphénol et 98,1 g (0,50 mole) d'acide 3,5-diméthyl-4-hydroxymandélique dans 500 ml d'acide acétique, on ajoute 1,5 ml (23 mmoles) d'acide méthanesulfonique. Au bout d'environ 4 minutes, le produit commence à cristalliser sous la forme de cristaux fins, blancs. On fait encore bouillir le mélange pendant une heure sous reflux, puis on le refroidit à 15 °C environ et on sépare par filtration le produit qui a précipité. On lave le résidu avec 250 ml d'acide acétique et 1500 ml d'eau. Après séchage, on obtient 161,5 g (88 %) de 3-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, F = 225-228 °C (composé 107, tableau 1)

D'une manière analogue à l'Exemple 2, on prépare à partir des phénols et des acides mandéliques correspondants les composés 102, 103, 104, 105, 106,

108, 116, 126, 128, 130, 131, 132 et 134.

Mode opératoire pour la préparation d'acides 4-hydroxy-mandéliques substitués

On dissout 0,30 mole du phénol de départ dans 150 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 2N, en atmosphère d'azote. Après refroidissement à 5 °C, on ajoute 4,8 g (0,12 mole) d'hydroxyde de sodium et 13,3 ml (0,12 mole) d'acide glyoxylique aqueux à 50 %, et on agite le mélange réactionnel pendant 4 heures à la température ambiante. Au bout de 4 heures à chaque fois, on ajoute deux fois 0,12 mole d'hydroxyde de sodium et d'acide glyoxylique supplémentaires (0,36 mole au total). Ensuite, on agite encore le mélange réactionnel pendant 12 heures puis on le neutralise avec de l'acide chlorhydrique concentré et on le lave avec deux fois 75 ml d'éther de pétrole. On acidifie alors la phase aqueuse avec de l'acide chlorhydrique concentré et on l'extrait plusieurs fois avec de l'éther. On réunit les phases organiques, on les sèche sur sulfate de magnésium et on les concentre dans un évaporateur rotatif sous vide. On obtient ainsi les produits suivants : acide 3,5-diméthyl-4-hydroxy-mandélique, F = 132-135 °C, rendement : 85 % ; acide 4-hydroxy-3-méthyl-mandélique, F = 115-120 °C, rendement : 55 % ; acide 4-hydroxy-3-tert-butyl-mandélique, F = 156-158 °C, rendement : 26 % ; acide 3-isopropyl-4-hydroxy-2-méthyl-mandélique, F = 114-119 °C, rendement : 20 % ; acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-mandélique, F = 177-180 °C, rendement : 45 % ; et acide 3-méthyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-mandélique, F = 138-141 °C, rendement : 50 % ;

EXEMPLE 3

Préparation de la 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one (composé 109, tableau 1)

A une suspension agitée en atmosphère d'azote à 105 °C de 183,3 g (0,50 mole) de 3-(3,5-diméthyl-4-

hydroxyphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one (composé 107, tableau 1, Exemple 2) dans 250 ml de xylène et 0,5 ml (7,7 mmoles) d'acide méthane-sulfonique, on ajoute goutte à goutte, sur une durée d'environ 10 minutes, 53,6 g (0,53 mole) d'anhydride acétique. On concentre le mélange réactionnel limpide, incolore sous un léger vide à 170 °C environ. On additionne avec précaution le résidu de 500 ml de 1-butanol et on le refroidit avec un mélange glace/eau. On filtre le produit qui a précipité, on le lave avec 100 ml de 1-butanol. Après séchage, on obtient 197,6 g (97 %) de 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, F = 165-166 °C (composé 109, tableau 1).

D'une manière analogue à l'Exemple 3, on prépare à partir des composés 101 et 131, le composé 120 ou le composé 133.

EXEMPLE 4

Préparation de la 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one (composé 110, tableau 1)

A une suspension agitée en atmosphère d'azote à 95 °C de 274,5 g (0,75 mole) de 3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one (composé 107, tableau 1, Exemple 2) dans 600 ml de xylène et 7,5 ml (115,7 mmoles) d'acide méthane-sulfonique, on ajoute goutte à goutten sur une durée de 25 minutes, 180,1 g (1,49 mole) de chlorure de pivaloyle. Ensuite, on fait bouillir sous reflux pendant 2,5 heures supplémentaires le mélange réactionnel limpide, homogène; puis on le concentre sous un léger vide. Dans le résidu liquide, à 170 °C environ, on verse avec précaution à travers le réfrigérant 50 ml de 1-butanol et 600 ml de méthanol et on refroidit avec un mélange glace/eau. On filtre le produit qui a précipité et on le lave avec 350 ml de méthanol froid. Après

séchage, on obtient 311,9 g (92 %) de 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, F = 140-142 °C (composé 110, tableau 1).

D'une manière analogue à l'Exemple 4, on prépare à partir des phénols et halogénures d'acides correspondants les composés 111, 112, 113, 114, 115, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125 et 129.

EXEMPLE 5

Préparation de la bis-3,3'-[3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one (composé 127, tableau 1)

A une solution d'éthylate de sodium préparée par addition de 0,92 g (40 mmoles) de sodium dans 80 ml d'éthanol absolu, on ajoute en atmosphère d'azote 18,02 g (40 mmoles) de 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one (composé 110, Exemple 4). On ajoute ensuite goutte à goutte à la température ambiante, sur une durée d'environ 10 minutes une solution de 5,08 g (20 mmoles) d'iode dans 50 ml d'éther diéthylique. On continue à agiter le mélange réactionnel pendant 5 minutes, puis on l'additionne de 1,0 g (5,3 mmoles) de pyrosulfite de sodium et on le dilue avec 400 ml d'eau. On extrait le précipité formé avec du chlorure de méthylène. On sépare les phases organiques, on les lave à l'eau, on les réunit, on les sèche sur sulfate de sodium et on les concentre dans un évaporateur rotatif sous vide. La cristallisation du résidu dans de l'éthanol/chlorure de méthylène fournit 16,8 g (93 %) de la bis-3,3'-[3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, F = 268-270 °C (composé 127, tableau 1).

Tableau 1

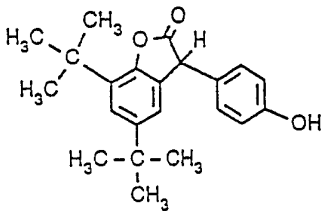
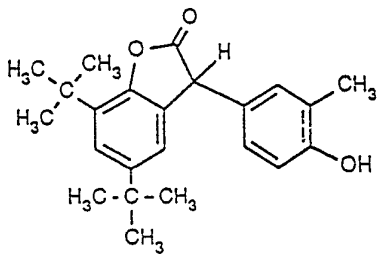
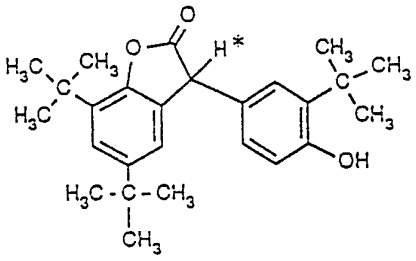
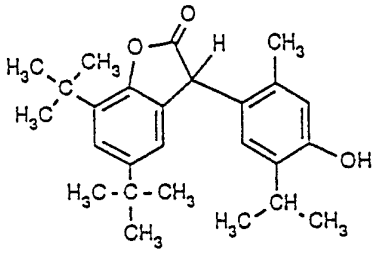
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
101		187-190	78,07 7,74 78,04 7,84	57
102		180-183	78,38 8,01 78,26 8,02	55
103		191-201 (décomp.)	caractérisé par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ δ (H*) = 4,77 ppm	67
104		186-189	79,15 8,69 79,11 8,91	54

Tableau 1 (suite)

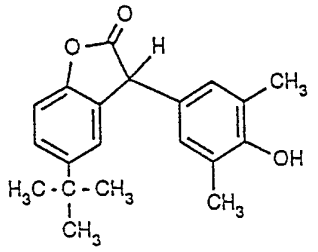
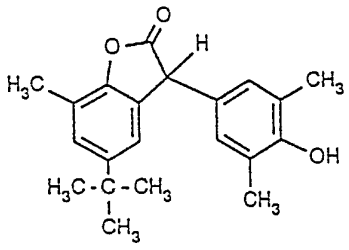
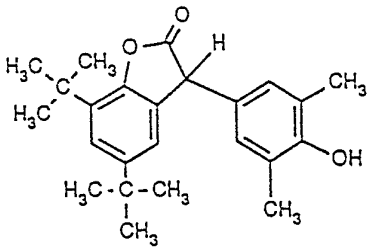
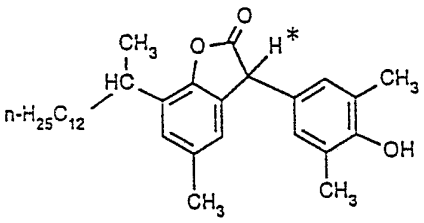
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
105		186-189	77,39 7,14 77,36 7,18	54
106		211-215	77,75 7,46 77,82 7,47	65
107		225-228	78,65 8,25 78,68 8,38	88
108		Huile	caractérisé par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ δ (H*) = 4,69 ppm et 4,70 ppm (mélange de diastéréoisomères)	46

Tableau 1 (suite

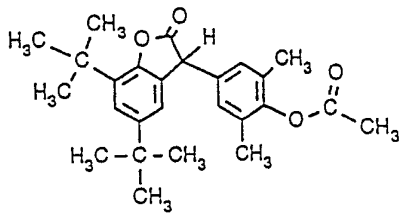
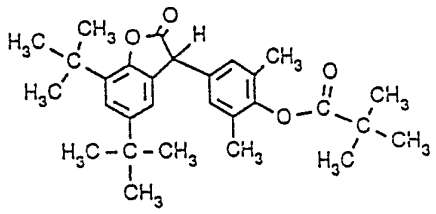
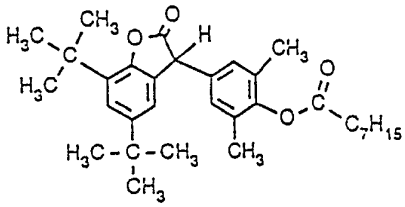
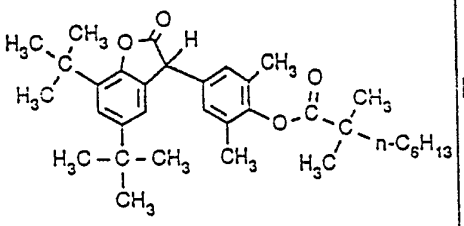
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
109		165-166	76,44 7,90 76,37 7,91	97
110		140-142	77,30 8,50 77,34 8,72	92
111		a) Résine	78,01 9,00 77,90 9,01 a) l'acide octanoïque utilisé est un mélange d'isomères	95
112		Résine	78,42 9,29 78,28 9,27	96

Tableau 1 (suite)

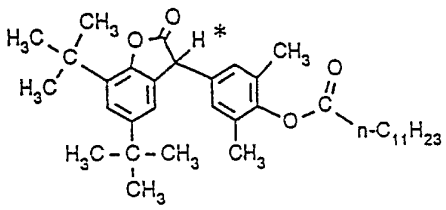
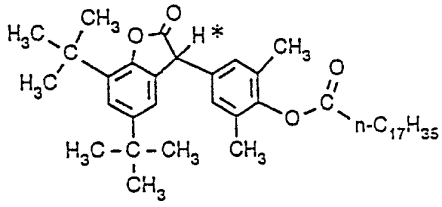
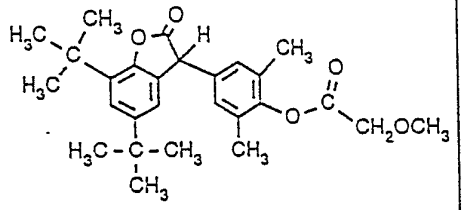
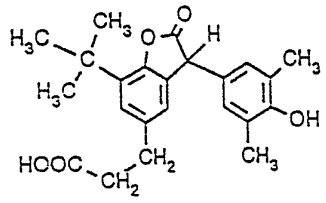
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
113		Huile	caractérisé par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ δ (H*) = 4,75 ppm	87
114		Huile	caractérisé par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ δ (H*) = 4,75 ppm	58
115		142-145	73,95 7,81 73,92 8,01	45
116		175-189	72,23 6,85 72,56 7,13	30

Tableau 1 (suite)

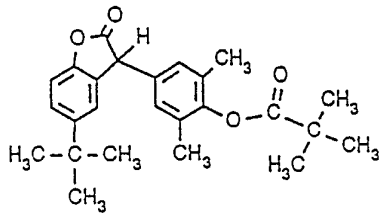
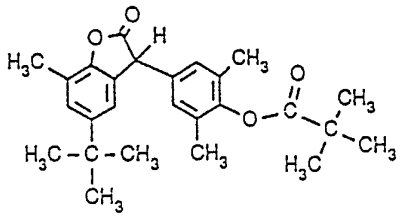
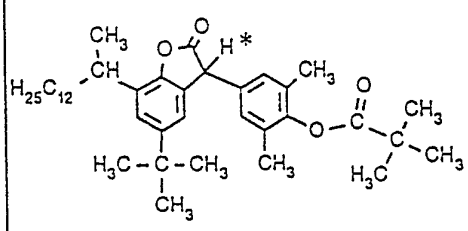
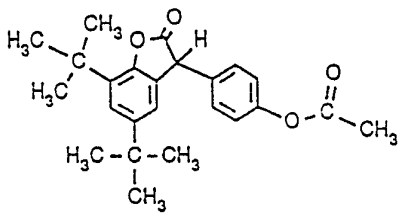
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
117		119-121	76,11 7,67 76,21 7,59	82
118		143-145	76,44 7,90 76,65 7,85	79
119		Huile	caractérisé par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ δ (H*) = 4,74 ppm et 4,75 ppm (mélange de diastéréoisomères)	70
120		163-165	75,76 7,42 75,74 7,49	85

Tableau 1 (suite)

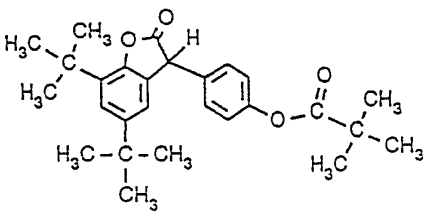
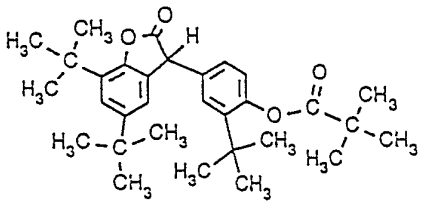
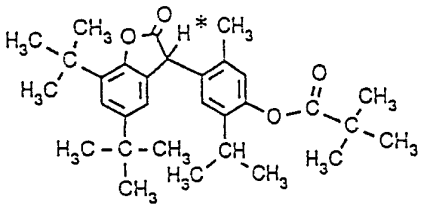
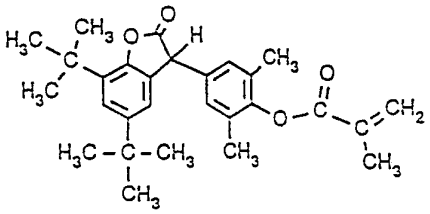
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
121		136-142	76,74 8,11 76,77 8,31	73
122		147-149	77,21 9,07 77,60 8,97	65
123		188-190	caractérisé par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ δ (H*) = 5,00 ppm	59
124		130-135	77,39 7,89 77,20 8,07	33

Tableau 1 (suite)

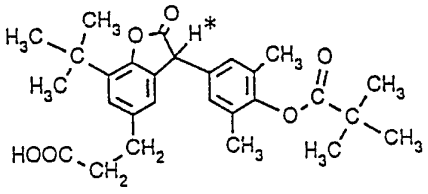
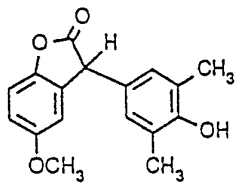
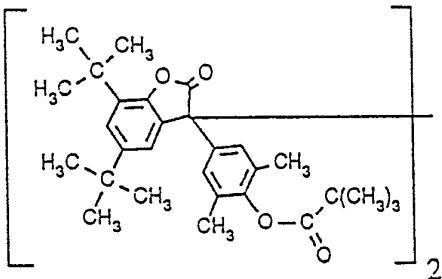
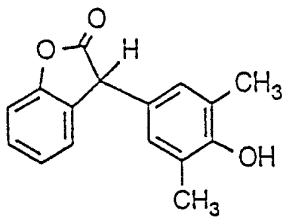
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
125		168-179	caractérisé par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ δ (H*) = 4,73 ppm	25
126		158-164	71,82 5,67 71,38 5,74	16.5
127		268-270	77,47 8,30 77,49 8,38	93
128		221-226	71,10 5,22 70,90 5,33	15

Tableau 1 (suite)

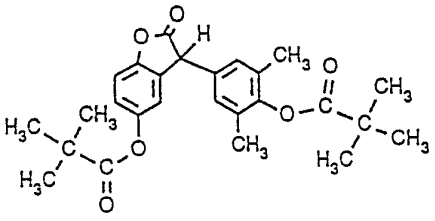
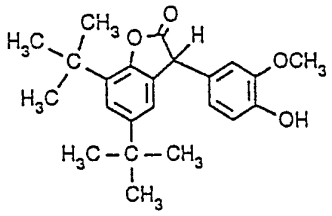
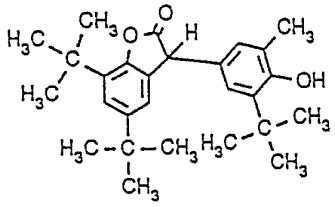
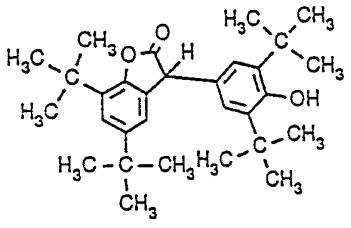
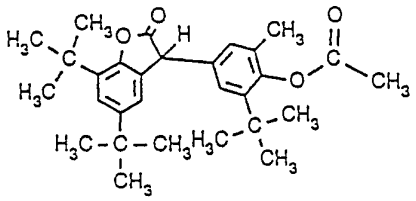
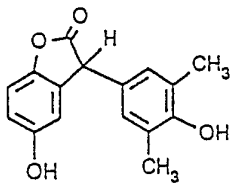
N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)		Rendt. (%)
129		146-150	71,21 71,22	6,90 6,98	59
130		157-160	74,97 74,92	7,66 7,72	50
131		215-222 (décomp.)	79,37 79,16	8,88 8,97	88
132		173-175	79,96 79,77	9,77 9,41	21

Tableau 1 (suite)

N°	Composé	F (°C)	C (%), H (%) (calc./trouvé)	Rendt (%)
133		Résine	77,30 8,50 77,04 8,49	74
134		221-226	71,10 5,22 70,90 5,33	15

EXEMPLE 6

Stabilisation du polypropylène dans le cas des extrusions multiples

On mélange 1,3 kg d'une poudre de polypropylène (Profax 6501) qui a été préstabilisée avec 0,025 % d'Irganox® 1076 (3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl]-propionate de n-octadécyle) (ayant un indice d'écoulement à l'état fondu à 230 °C, mesuré sous 2,16 kg, de 3,2) avec 0,05 % d'Irganox® 1010 (tétrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl]-propionate de pentaérythritol), 0,05 % de stéarate de calcium, 0,03 % de Dihydrotalcite (DHT 4A®, Sté Kyowa Chemical Industry, Ltd., $[Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3,5\ H_2O]$) et 0,015 % d'un composé du tableau 1. On extrude ce mélange dans une extrudeuse ayant un diamètre de fourreau de 20 mm et une longueur de 400 mm, tournant à 100 tours/minute, en réglant les trois zones de chauffage aux températures suivantes : 260, 270, 280 °C.

On tire l'extrudat à travers d'un bain d'eau pour le refroidir, puis on le granule. On extrude plusieurs fois ce granulé. Après trois extrusions, on mesure l'indice d'écoulement à l'état fondu (à 230 °C sous 2,16 kg). Une forte augmentation de l'indice d'écoulement à l'état fondu traduit une forte dégradation des chaînes, donc une mauvaise stabilisation. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 2.

Tableau 2

Composé du tableau 1	Indice d'écoulement à l'état fondu après 3 extrusions
-	20,0
110	6,4
112	6,7
117	5,7
118	5,7
119	6,7
121	5,8
122	6,0

EXEMPLE 7

Stabilisation du polyéthylène pendant la transformation

On mélange 100 parties de poudre de polyéthylène (Lupolen 5260 Z) avec 0,05 partie de tétrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl]-propionate de pentaérythritol, 0,05 partie de phosphite de tris-(2,4-di-tert-butylphényle) et 0,05 partie du composé du tableau 1, et on les malaxe à 220 °C et 50 tours/minute dans un Plastographe Brabender. Pendant ce temps, on enregistre en continu la résistance au malaxage exprimée par le moment de torsion. Au cours de la période de malaxage, le polymère commence à se réticuler après une assez longue période de constance, ce qui peut être constaté par l'augmentation rapide du moment de torsion. Le tableau 3 indique le temps jusqu'à une augmentation

notable du moment de torsion adopté comme mesure de l'action du stabilisant. Plus ce temps est long, meilleure est l'action du stabilisant.

Tableau 3

Composé du tableau 1	Temps jusqu'à l'augmentation du moment de torsion (min)
-	9,0
110	18,0
112	16,5
117	21,0
118	18,5
119	19,0
121	23,0
122	19,0

EXEMPLE 8

Stabilisation d'élastomères thermoplastiques à base de styrène

On malaxe pendant 30 minutes 70 g de sytène-butadiène-styrène (SBS, Finapren® 416) avec 0,25 % du stabilisant du tableau 1 à essayer dans un Plastographe Brabender à 200 °C et 60 tours/minute, pendant 30 minutes. A partir de l'évolution de la courbe du moment de torsion, on détermine le temps d'induction, c'est-à-dire le temps de malaxage en minutes jusqu'à une augmentation du moment de torsion de 1 Nm après le minimum du moment de torsion. Une forte augmentation du temps d'induction représente une bonne stabilisation. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 4.

Tableau 4

Composé du tableau 1	Temps d'induction en minutes
-	5,0
109	12,1
110	12,0

EXEMPLE 9

Stabilisation d'un caoutchouc de polybutadiène

On malaxe pendant 30 minutes 70 g de polymère (Buna CB 529 C) avec 0,25 % du stabilisant du tableau 1 à essayer dans un Plastographe Brabender à 160 °C et 60 tours/minute. A partir de l'évolution de la courbe des moments de torsion, on détermine le temps d'induction, c'est-à-dire le temps de malaxage en minutes jusqu'à une augmentation du moment de torsion de 1 Nm après le minimum du moment de torsion. Une forte augmentation du temps d'induction représente une bonne stabilisation. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 4.

Tableau 5

Composé du tableau 1	Temps d'induction en minutes
-	4,0
107	127,5

EXEMPLE 10

Stabilisation d'une mousse souple polyéther-polyuréthanne

Dans 157 g d'un polyéther-polyol exempt d'anti-oxydant, on dissout du ®Lupranol 2045 (polyéther-polyol trifonctionnel ayant des groupes hydroxyles primaires ; indice d'hydroxyle 35 mg de KOH/g, teneur en eau inférieure à 0,1 %, indice d'acide inférieur à 0,1 mg de KOH/g) dans 470 mg (0,3 % par rapport au polyol) d'un mélange de stabilisants conformes à l'invention (tableau 6). On ajoute 10,24 g d'une solution de 1,74 g de ®TECOSTAB [polysilicone de la Sté Goldschmidt, DE], 0,48 g de diazabicyclooctane [catalyseur d'amines] et 0,8 g d'eau et on agite énergiquement à 100 tours/minute pendant 60 secondes. On ajoute ensuite 3,2 g d'une solution de 0,32 g d'octoate d'étain (catalyseur) dans 2,9 g du polyol ci-dessus et on agite à nouveau

énergiquement pendant 60 secondes à 100 tours/minute. Aussitôt après, on agite énergiquement 98 g d'un isocyanate (®Lupranat T80 de la Sté BASF ; mélange de toluylène-2,4 et -2,6-diisocyanates), et au bout de 6 secondes, on verse le mélange dans un moule revêtu. La température du pic exothermique est mesurée pendant l'expansion pour donner un bloc de mousse. Les blocs de mousse sont refroidis à 5 °C pendant 24 heures dans une chambre climatisée à 100 °C et stockés. Dans le milieu des blocs, on découpe à la scie des disques de 2 cm d'épaisseur et on découpe dans ceux-ci au moyen d'une aléseuse des échantillons d'essai (de forme cylindrique). Les échantillons sont mis à vieillir dans un tube à essai avec entrée d'air à 190 °C dans un thermostat à bloc d'aluminium préchauffé. Sur ces échantillons, on détermine le jaunissement par le Yellowness Index (YI) selon l'ASTM D-1925. Plus le vieillissement apparaît tard, plus le Yellowness Index est faible, et meilleure est la stabilisation. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 6.

Tableau 6

Mélange de stabilisants	Yellowness Index après vieillissement à l'étuve (0 à 160 minutes)										
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160
-	-0,7	44	48	55	57	62					
0,24 % de comp. 109 plus 0,06 % de AO1	-2	0	1,8	2,1	2,8	4,4	7,4	19	27	28	36
0,24 % de comp. 109 plus 0,06 % de AO2	-2	-0,3	0,2	0,5	1,3	2,9	4	15	28	30	38
0,24 % de comp. 109 plus 0,06 % de AO3	-1,9	-0,7	-0,2	1,3	1,7	3,9	12	28	34	36	43

AO1 est un mélange de diphénylamines polyalkylées (®Irganox 5057)

AO2 est le 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-méthylphénol) (®Santonox R)

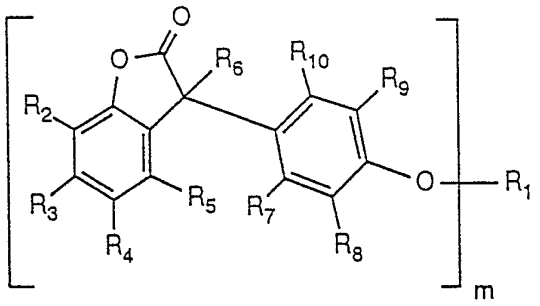
AO3 est le 2,2'-méthylène-bis(6-tert-butyl-4-méthylphénol)

REVENDICATIONS

1. Composition contenant :

a) une matière organique soumise à une dégradation oxydante, thermique ou provoquée par la lumière et

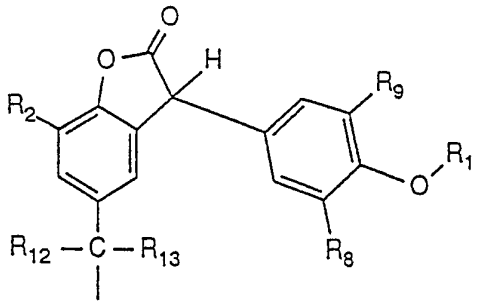
b) au moins un composé répondant à la formule (1) :



(1)

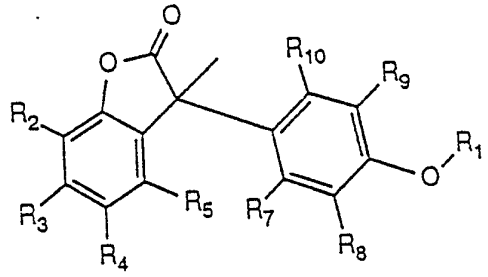
dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5 désignent indépendamment les uns des autres un atome d'oxygène, un groupe alkyle en C_1-C_{25}, phénylalkyle en C_7-C_9, phényle non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4, cycloalkyle en C_5-C_8 non substitué ou substitué par un groupe alkyle en C_1-C_4 ; alcoxy en C_1-C_{18}, hydroxy, alcanoyloxy en C_1-C_{25}, alcénoyloxy en C_3-C_{25}, alcanoyloxy en C_3-C_{25} interrompu par un atome d'oxygène, de soufre ou par le groupe $\rangle N-R_{16}$; cycloalkylcarbonyloxy en C_6-C_9, benzoyloxy ou benzoyloxy substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12}, dans lequel R_{16} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8, ou bien les radicaux R_2 et R_3 ou les radicaux R_4 et R_5 forment avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés un cycle phényle, R_4 représente en outre un groupe $-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 0, 1 ou 2, R_{14} désigne un groupe hydroxy, $\left[-O^{\ominus}\ \frac{1}{r}\ M^{r+}\right]$, alcoxy en C_1-C_{18} ou $-N\begin{matrix}R_{14}\\ \diagup\\ \diagdown\\ R_{15}\end{matrix}$, R_{14} et R_{15}

représentent indépendamment l'un de l'autre l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}, M est un cation métallique r-valent et r est 1, 2 ou 3, R_7, R_8, R_9 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, à la condition qu'au moins un des radicaux R_7, R_8, R_9 et R_{10} soit un atome d'hydrogène et lorsque R_3, R_5, R_6, R_7 et R_{10} sont des atomes d'hydrogène, R_4 désigne en outre un radical répondant à la formule (2) :



(2)

dans laquelle R_2, R_8 et R_9 ont les significations indiquées ci-dessus et R_1 est défini comme il est indiqué ci-dessous pour m = 1, et R_{12} et R_{13} représentent indépendamment l'un de l'autre l'atome d'oxygène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou phényle, m est 1 ou 2, et lorsque m est 1, R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{25}, alcénoyle en C_3-C_{25}, alcanoyle en C_3-C_{25} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N$-R_{16} ; un groupe cycloalkylcarbonyle en C_6-C_9, benzoyle ou benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12}, R_{16} a la signification indiquée ci-dessus et R_6 est un atome d'hydrogène ou un radical répondant à la formule (3) :



(3)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus, et lorsque m est 2, R_1 désigne un groupe $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_{17}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, dans lequel R_{17} représente une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{18}, un groupe alkylène en C_2-C_{18} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$; un groupe alcénylène en C_2-C_{18}, alkylidène en C_2-C_{20}, phénylalkylidène en C_7-C_{20}, cycloalkylène en C_5-C_8, bicycloalkylène en C_7-C_8 ou phénylène, R_{16} a la signification indiquée ci-dessus et R_6 désigne un atome d'hydrogène.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle R_2, R_3, R_4 et R_5 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18}, benzyle, phényle, cycloalkyle en C_5-C_8, alcoxy en C_1-C_8, hydroxy, alcanoyloxy en C_1-C_{18}, alcénoyloxy en C_3-C_{18} ou benzoyloxy, R_4 désigne en outre un groupe $-(CH_2)_n-COR_{11}$, et lorsque m est 1, R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{18}, alcényle en C_3-C_{18}, alcanoyle en C_3-C_{18} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$; un groupe cycloalkylcarbonyle en C_6-C_9, benzoyle ou benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_8, R_{16} a la signification indiquée ci-dessus et lorsque m est 2, R_1 désigne un groupe $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_{17}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, dans lequel R_{17} représente une liaison directe, un groupe alkylène en C_1-C_{12}, un groupe alkylène en C_2-C_{12} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou un groupe $N-R_{16}$; un groupe alcénylène en C_2-C_{12}, alkylidène en C_2-C_{12}, phénylalkylidène en C_7-C_{12}, cycloalkylène en C_5-C_8 ou phénylène et R_{16} a la signification indiquée ci-dessus.

3. Composition selon la revendication 1, dans

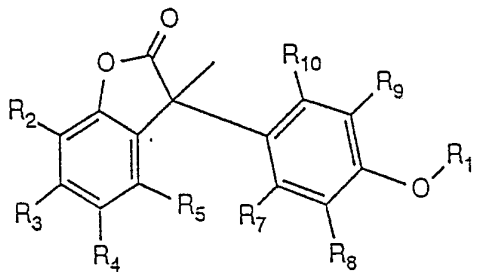
laquelle au moins deux des radicaux R_2, R_3, R_4 et R_5 représentent des atomes d'hydrogène.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle R_3 et R_5 sont des atomes d'hydrogène.

5. Composition selon la revendication 1, dans laquelle R_3, R_5, R_7 et R_{10} sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18}, R_4 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12}, alcoxy en C_1-C_8, hydroxy ou $-(CH_2)_n-COR_{11}$, où n est 0, 1 ou 2, R_{11} désigne un groupe hydroxy ou alcoxy en C_1-C_{12}, et lorsque m est 1, R_1 est un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{12}, alcanoyle en C_3-C_{18} interrompu par un atome d'oxygène ; ou un groupe alcénoyle en C_3-C_{18}, et lorsque m est 2, R_1 représente un groupe $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_{17}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, où R_{17} désigne un groupe alkylène en C_1-C_8, alcénylène en C_2-C_8, alkylidène en C_2-C_8, phénylalkylidène en C_7-C_9, cyclohexylène ou phénylène.

6. Composition selon la revendication 1, dans laquelle R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3 et R_5 représentent l'atome d'hydrogène, R_4 représente l'atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4 ou $-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 2 et R_{11} représente un groupe hydroxy, R_7, R_8, R_9 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, sous réserve qu'au moins un des radicaux R_7, R_8, R_9 ou R_{10} soit l'atome d'hydrogène, m est 1 et R_1 l'atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_3-C_{18}, alcanoyle en C_3-C_8 interrompu par un atome d'oxygène ; ou un groupe alcénoyle en C_3-C_4, et R_6 représente l'atome d'hydrogène

ou un radical répondant à la formule (3) :



(3)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus.

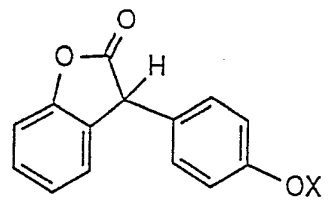
7. Composition selon la revendication 1, dans laquelle R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3, R_5, R_6, R_7 et R_{10} sont des atomes d'hydrogène, R_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, R_8 et R_9 désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, m est 1 et R_1 représente un groupe alcanoyle en C_1-C_{10} ou alcénoyle en C_3-C_4.

8. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le constituant a) est un polymère synthétique.

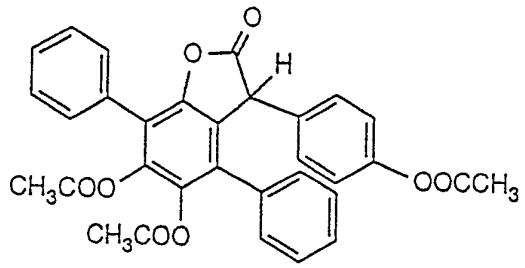
9. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le constituant b) est présent dans une quantité de 0,0005 à 5 % par rapport au poids du constituant a).

10. Compositions selon la revendication 1 contenant en outre un phosphite ou phosphonite organique.

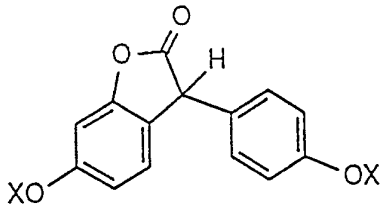
11. Composés répondant à la formule (1) définie dans la revendication 1, à l'exclusion des composés répondant aux formules (4) à (8) :



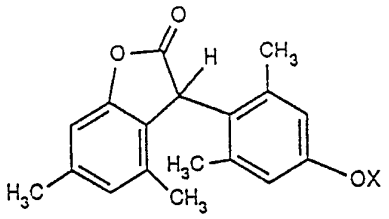
(4)



(5)

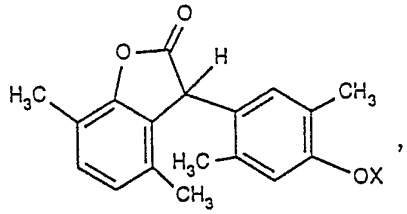


(6)



(7)

et



(8)

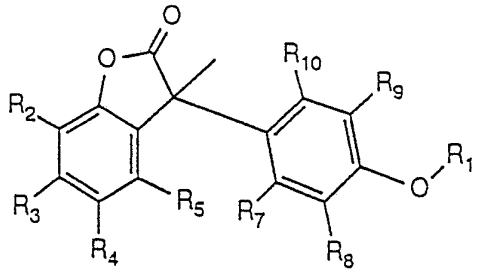
dans lesquelles X désigne l'atome d'hydrogène ou un groupe acétyle.

12. Composés selon la revendication 11, dans laquelle R_3 et R_5 désignent des atomes d'hydrogène et au moins un des radicaux R_2 et R_4 est différent de l'atome d'hydrogène.

13. Composés selon la revendication 11, dans lesquels, lorsque m est 1, R_1 est un groupe alcanoyle en C_5-C_{25}, alcanoyle en C_3-C_{25} interrompu par des atomes d'oxygène, de soufre ou un groupe $>N-R_{16}$; un groupe cycloalkylcarbonyle en C_6-C_9, benzoyle ou benzoyle substitué par un groupe alkyle en C_1-C_{12} et R_{16} a la

signification indiquée ci-dessus.

14. Composés selon la revendication 11, dans lesquels R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3 et R_5 représentent des atomes d'hydrogène, R_4 représente l'atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, alkyle en C_1-C_4, alcoxy en C_1-C_4 ou $-(CH_2)_n-COR_{11}$, dans lequel n est 2 et R_{11} représente un groupe hydroxy, R_7, R_8, R_9 et R_{10} désignent indépendamment les uns des autres l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, sous réserve qu'au moins un des radicaux R_7, R_8, R_9 ou R_{10} soit un atome d'hydrogène, m est 1 et R_1 un atome d'hydrogène, un groupe alcanoyle en C_1-C_{18}, alcanoyle en C_3-C_8 interrompu par un atome d'oxygène ; ou un groupe alcénoyle en C_3-C_4 et R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical répondant à la formule (3) :



(3)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont les significations indiquées ci-dessus.

15. Composés selon la revendication 11, dans lesquels R_2 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14}, R_3, R_5, R_6, R_7 et R_{10} sont des atomes d'hydrogène, R_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4, R_8 et R_9 désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, m est 1 et R_1 représente un groupe alcanoyle en C_1-C_{10} ou alcénoyle en C_3-C_4.

16. Utilisation des composés répondant à la formule (1) définis à la revendication 1 comme stabilisants pour des matières organiques vis-à-vis de la dégradation oxydante, thermique ou provoquée par la lumière.

17. Procédé pour la stabilisation d'une matière organique vis-à-vis de la dégradation oxydante, thermique ou provoquée par la lumière, caractérisé en ce qu'on incorpore à celle-ci au moins un composé répondant à la formule (1) définie dans la revendication 1 ou en ce qu'on l'applique sur celle-ci.

Numero de la demande nationale

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

BO 4428
BE 9300511

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.5)
D,Y	EP-A-0 415 887 (CIBA-GEIGY AG) * le document en entier * ---	1-17	C07D307/83 C08K5/15
Y D D	WO-A-80 01566 (SANDOZ AG) * revendications * & US-A-4 325 863 (SANDOZ AG) & US-A-4 338 244 (SANDOZ AG) ---	1-17	
P,Y	GB-A-2 257 141 (CIBA-GEIGY AG) * revendications * ---	1-17	
P,Y	GB-A-2 257 140 (CIBA-GEIGY AG) * revendications * -----	1-17	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
C07D C08K

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
2 Mai 1994	Chouly, J

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 4428
BE 9300511

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-05-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0415887	06-03-91	CA-A- 2024217	01-03-91
		JP-A- 3204872	06-09-91
		US-A- 5175312	29-12-92
WO-A-8001566	07-08-80	BE-A- 881495	01-08-80
		BE-A- 881496	01-08-80
		CA-A- 1134094	19-10-82
		CA-A- 1150257	19-07-83
		CH-A- 645908	31-10-84
		DE-C- 3030673	06-08-92
		FR-A,B 2464278	06-03-81
		FR-A,B 2449106	12-09-80
		FR-A,B 2460943	30-01-81
		FR-A,B 2464261	06-03-81
		GB-A,B 2044272	15-10-80
		GB-A,B 2042562	24-09-80
		NL-T- 8020018	28-11-80
		SE-B- 443570	03-03-86
		SE-A- 8006932	03-10-80
		US-A- 4338244	06-07-82
		US-A- 4325863	20-04-82
		US-A- 4611016	09-09-86
		AT-B- 383816	25-08-87
US-A-4325863	20-04-82	BE-A- 881495	01-08-80
		BE-A- 881496	01-08-80
		CA-A- 1134094	19-10-82
		CA-A- 1150257	19-07-83
		CH-A- 645908	31-10-84
		WO-A- 8001566	07-08-80
		DE-C- 3030673	06-08-92
		FR-A,B 2464278	06-03-81
		FR-A,B 2449106	12-09-80
		FR-A,B 2460943	30-01-81
		FR-A,B 2464261	06-03-81
		GB-A,B 2044272	15-10-80
		GB-A,B 2042562	24-09-80
		NL-T- 8020018	28-11-80
		SE-B- 443570	03-03-86
		SE-A- 8006932	03-10-80

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

BO 4428
BE 9300511

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-05-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US-A-4325863		US-A-	4338244	06-07-82
		US-A-	4611016	09-09-86
		AT-B-	383816	25-08-87
US-A-4338244	06-07-82	BE-A-	881495	01-08-80
		BE-A-	881496	01-08-80
		CA-A-	1134094	19-10-82
		CA-A-	1150257	19-07-83
		CH-A-	645908	31-10-84
		WO-A-	8001566	07-08-80
		DE-C-	3030673	06-08-92
		FR-A,B	2464278	06-03-81
		FR-A,B	2449106	12-09-80
		FR-A,B	2460943	30-01-81
		FR-A,B	2464261	06-03-81
		GB-A,B	2044272	15-10-80
		GB-A,B	2042562	24-09-80
		NL-T-	8020018	28-11-80
		SE-B-	443570	03-03-86
		SE-A-	8006932	03-10-80
		US-A-	4325863	20-04-82
		US-A-	4611016	09-09-86
		AT-B-	383816	25-08-87
GB-A-2257141	06-01-93	DE-A-	4220992	07-01-93
		FR-A-	2678615	08-01-93
		JP-A-	5202018	10-08-93
		US-A-	5252643	12-10-93
GB-A-2257140	06-01-93	BE-A-	1005299	22-06-93
		DE-A-	4221068	14-01-93
		FR-A-	2678616	08-01-93
		JP-A-	5230050	07-09-93
		NL-A-	9201164	01-02-93
		US-A-	5216052	01-06-93

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82