



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009461A3

NUMERO DE DEPOT : 09600040

Classif. Internat. : C08K C09D

Date de délivrance le : 01 Avril 1997

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 17 Janvier 1996 à 14H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMBINAISON DE STABILISANTS CONTENANT DES MONO- ET BIS-RESORCINYLTIAZINES.

PRIORITE(S) 18.01.95 CH CHA 13995

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 01 Avril 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

COMBINAISON DE STABILISANTS CONTENANT DES MONO- ET BIS-
RESORCINYLTRIAZINES

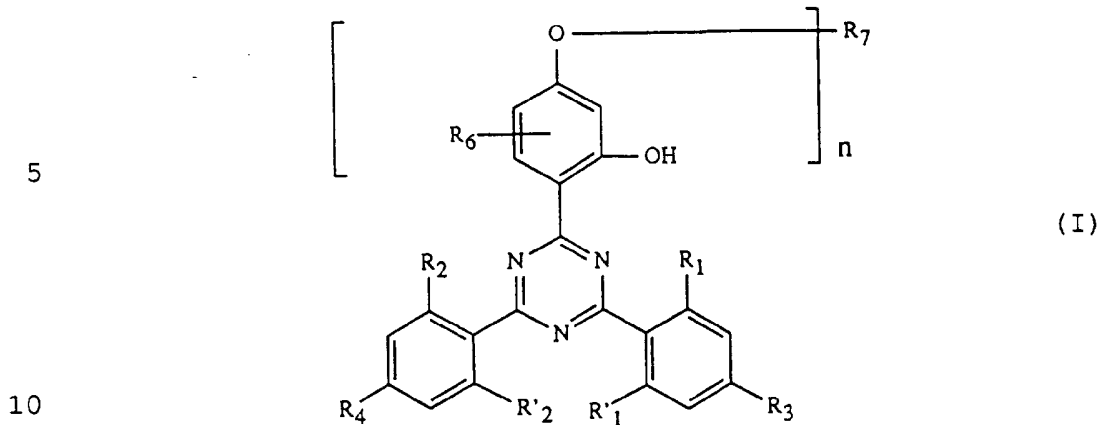
L'invention concerne un mélange de stabilisants de type nouveau contenant des mono- et des bis-résorcinyltriazines, la matière organique stabilisée à l'aide de ce mélange contre la dégradation induite par la lumière, par la chaleur et par l'oxygène, ainsi que l'utilisation correspondante des mélanges comme stabilisants pour la matière organique.

Si l'on veut augmenter la stabilité à la lumière d'une matière organique, plus particulièrement d'un revêtement, on ajoute habituellement un agent photoprotecteur. Une classe d'agents photoprotecteurs très souvent utilisés sont les absorbeurs d'UV, qui protègent la matière par absorption du rayonnement nuisible par l'intermédiaire de chromophores. Un groupe important d'absorbeurs d'UV représente les triphényl-triazines décrites par les publications US-A-3 118 887, US-A-3 242 175, US-A-3 244 708, EP-A-434 608, US-A-5 364 749, US-A-4 619 956, US-A-5 461 151. Certains dérivés de bis-résorcinylyle de ce groupe sont par exemple cités par les documents de brevet CH-A-480090, CH-A-484695, US-A-3 249 608, US-A-3 244 708, US-A-3 843 371, US-A-4 826 978, EP-A-434 608, US-A-5 364 749, GB-A-2 273 498 et WO-A-94/18278.

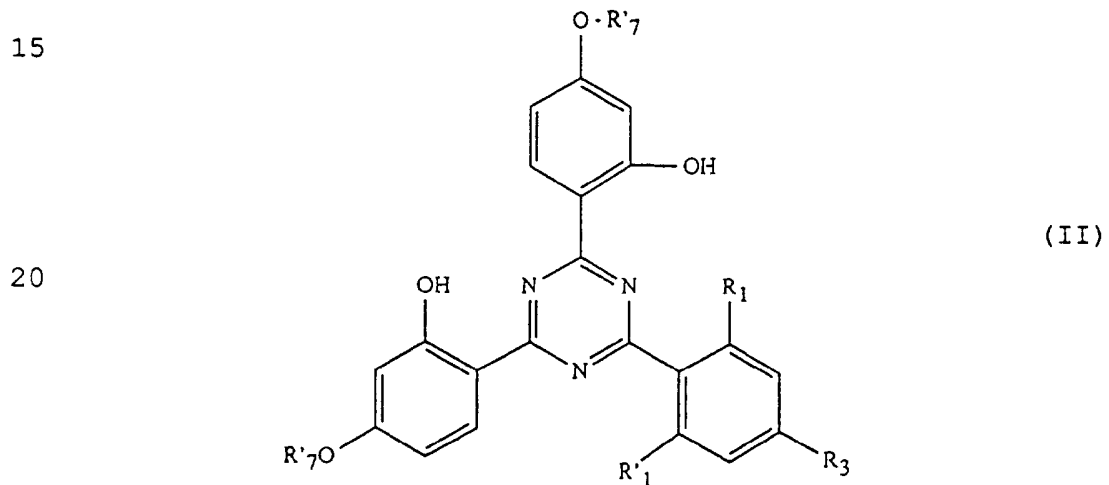
On a déjà proposé également des mélanges de stabilisants contenant des absorbeurs d'UV de type triphényltriazine et o-hydroxyphényl-benzotriazole (US-A-5 106 891).

On a trouvé maintenant que des mélanges contenant 2 types différents de stabilisants de la classe des triphényl-triazines possèdent, de façon surprenante, de particulièrement bonnes propriétés stabilisantes.

L'objet de l'invention est donc un mélange contenant un composé de formule I :



et un composé de formule II :



dans lesquelles n vaut 1 ou 2 ;

R_1 , R'_1 , R_2 et R'_2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alkyle en C_1-C_{12} ; alcényle en C_2-C_6 ; alcoxy en C_1-C_{12} ; alcénoxy en C_2-C_{18} ; halogène ; trifluorométhyle ; phénylalkyle en C_7-C_{11} ; phényle ; phényle substitué par alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ; phényloxy ; ou phényloxy substitué par alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ;

30

R_3 et R_4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent

35

H, alkyle en C_1-C_{12} ; alcényle en C_2-C_6 ; alcoxy en C_1-C_{12} ; cycloalcoxy en C_5-C_{12} ; alcénoxy en C_2-C_{18} ; halogène ; trifluorométhyle ; phénylalkyle en C_7-C_{11} ; phényle ; phényle substitué par alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy

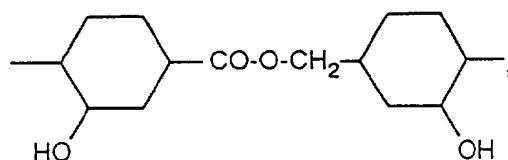
en C₁-C₁₈ ou halogène ; phényloxy ; ou phényloxy substitué par alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ;

5 R₆ représente l'hydrogène, alkyle en C₁-C₂₄, cycloalkyle en C₅-C₁₂ ou phénylalkyle en C₇-C₁₅ ;

R₇, dans le cas où n = 1, et R'₇, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou alkyle en C₁-C₁₈ ; ou alkyle en C₁-C₁₂ qui est substitué par OH, alcoxy en C₁-C₁₈, allyloxy, halogène, -COOH, -COOR₈, -CONH₂,
 10 -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, -CN, -OCOR₁₁, phénoxy et/ou phénoxy substitué par alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ; ou R₇ représente alkyle en C₃-C₅₀, qui est interrompu par -O-, et qui peut être substitué par OH ; ou R₇ représente alcényle
 15 en C₃-C₆ ; glycidyle ; cycloalkyle en C₅-C₁₂ ; cyclohexyle substitué par OH, alkyle en C₁-C₄ ou -OCOR₁₁ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ non substitué ou substitué par OH, Cl ou CH₃ ; représente -CO-R₁₂ ou -SO₂-R₁₃ ;

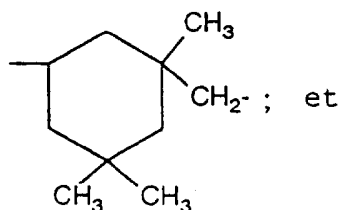
20 R₇, dans le cas où n = 2, représente alkylène en C₂-C₁₆, alcénylène en C₄-C₁₂, xylylène ou alkylène en C₃-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par OH, ou un groupe d'une des formules -CH₂CH(OH)CH₂O-R₂₀-OCH₂CH(OH)CH₂, -CO-R₂₁-CO-, -CO-NH-R₂₂-NH-CO-, -(CH₂)_m-COO-R₂₃-OOC-(CH₂)_m, dans lesquelles m va de 1 à 3, ou
 25

30



R₈ représente alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ;
 35 alkyle en C₃-C₅₀ interrompu par O, NH, NR₉ ou S et/ou substitué par OH ; alkyle en C₁-C₄ substitué par P(O)(OR₁₄)₂, -N(R₉)(R₁₀) ou -OCOR₁₁ et/ou OH ; glycidyle ; cyclohexyle ; phényle ; (alkyl en C₇-C₁₄)phényle ou

- phénylalkyle en C₇-C₁₁ ;
 R₉ et R₁₀, indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C₁-C₁₂ ; alcoxyalkyle en C₃-C₁₂ ; dialkylamino-alkyle en C₄-C₁₆ ou cycloalkyle en C₅-C₁₂ ou
- 5 R₉ et R₁₀, ensemble, représentent azaalkylène ou oxaalkylène ou alkylène en C₃-C₉ ;
 R₁₁ représente alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ou phényle ; ou représente alkyle en C₃-C₅₀ qui est interrompu par -O- et qui peut être substitué
- 10 par OH ;
 R₁₂ représente alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ; phényle ; alcoxy en C₁-C₁₈ ; alcényloxy en C₃-C₁₈ ; alcoxy en C₃-C₅₀ interrompu par O, NH, NR₉ ou S et/ou substitué par OH ; cyclohexyloxy ;
- 15 phénoxy ; (alkyl en C₇-C₁₄)phénoxy ; phénylalcoxy en C₇-C₁₁ ; (alkyl en C₁-C₁₂)amino ; phénylamino ; tolylamino ou naphtylamino ;
 R₁₃ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; phényle ; naphtyle ou (alkyl en C₇-C₁₄)phényle ;
- 20 R₁₄ représente alkyle en C₁-C₁₂, méthylphényle ou phényle ;
 R₂₀ représente alkylène en C₂-C₁₀ ; alkylène en C₄-C₅₀ qui est interrompu par O, phénylène ou un groupe -phénylène-X-phénylène-, où X représente -O-, -S-,
- 25 -SO₂-, -N₂- ou C(CH₃)₂- ;
 R₂₁ représente alkylène en C₂-C₁₀, oxaalkylène en C₂-C₁₀, thiaalkylène en C₂-C₁₀, arylène en C₆-C₁₂ ou alcénylène en C₂-C₆ ;
 R₂₂ représente alkylène en C₂-C₁₀, phénylène, tolylène,
- 30 diphénylèneméthane ou un groupe



R₂₃ représente alkylène en C₂-C₁₀ ou alkylène en C₄-C₂₀

interrompu par O.

Un intérêt technique particulier représente les mélanges des composés de formules I et II, dont les groupes hydroxyle en position para par rapport au cycle triazine sont étherifiés ou estérifiés, c'est-à-dire dont les radicaux R₇ ne sont pas l'hydrogène.

Un substituant halogène signifie -F, -Cl, -Br ou -I ; on préfère -F ou -Cl, avant tout -Cl.

Alkylphényle signifie phényle substitué par alkyle ; (alkyl en C₇-C₁₄)phényle englobe par exemple méthylphényle (tolyle), diméthylphényle (xylyle), triméthylphényle (mésityle), éthylphényle, propylphényle, butylphényle, dibutylphényle, pentylphényle, hexylphényle, heptylphényle, octylphényle.

Phénylalkyle signifie phényle substitué par alkyle ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ englobe par exemple benzyle, α -méthylbenzyle, α,α -diméthylbenzyle, phényléthyle, phénylepropyle, phénylebutyle, phénylepentyle.

Glycidyle signifie 2,3-époxypropyle.

Alkyle interrompu par O, NH, NR₉ ou S et éventuellement substitué par OH peut contenir en général un ou plusieurs des hétéroatomes cités, les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre n'étant pas voisins. En règle générale, l'hétéroatome dans la chaîne alkyle et hydroxy ne sont pas voisins ; de préférence, un atome de carbone de la chaîne alkyle se lie au maximum à un atome d'oxygène, d'azote et de soufre.

Les radicaux R₁, R'₁, R'₂, R₂, R₃, R₄, R₇, R'₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, en tant qu'alkyle, dans le cadre des définitions indiquées, représentent alkyle ramifié ou linéaire comme méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, t-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. On
5 préfère les radicaux R_1 , R'_1 , R'_2 , R_2 , R_3 , R_4 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} en tant qu'alkyle à chaîne courte, par exemple alkyle en C_1 - C_8 , avant tout alkyle en C_1 - C_4 comme méthyle ou butyle.

R_1 , R'_1 , R'_2 , R_2 , R_3 et R_4 représentent,
10 indépendamment les uns des autres, de préférence en particulier l'hydrogène, méthyle, méthoxy, éthyle ou isopropyle, avant tout l'hydrogène ou le méthyle.

R_9 ou R_{10} en tant que dialkylaminoalkyl en C_4 - C_{16} représente alkyle, qui est substitué par
15 dialkylamino, la totalité du radical contenant de 4 à 16 atomes de carbone. Des exemples à cet effet sont $(CH_3)_2N-CH_2CH_2-$; $(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2-$; $(C_3H_7)_2N-CH_2CH_2-$; $(C_4H_9)_2N-CH_2CH_2-$; $(C_5H_{11})_2N-CH_2CH_2-$; $(C_6H_{13})_2N-CH_2CH_2-$; $(CH_3)_2N-CH_2CH_2CH_2-$; $(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2CH_2-$;
20 $(C_3H_7)_2N-CH_2CH_2CH_2-$; $(C_4H_9)_2N-CH_2CH_2CH_2-$; $(C_5H_{11})_2N-CH_2CH_2CH_2-$; $(C_6H_{13})_2N-CH_2CH_2CH_2-$.

R_9 et R_{10} ayant la signification commune d'azaalkylène ou d'oxaalkylène ou d'alkylène en C_3 - C_9 représentent, ensemble avec l'atome d'azote auquel ils
25 sont liés, en général un cycle à 5 à 9 chaînons qui contient 3 à 9 atomes de carbone et qui peut contenir d'autres atomes d'azote ou d'oxygène, les atomes d'azote ou d'oxygène directement voisins (structure de type hydrazine, oxylamine ou peroxyde) étant exclus. Des
30 exemples sont à cet effet, entre autres, pyrrolidino, pipéridino, pipérazino, morpholino.

Le mélange conforme à l'invention contient souvent des composés de formules I et II dont les radicaux nommés de façon identique dans le cadre des définitions
35 données sont différents ; ainsi, le mélange conforme à l'invention peut être par exemple un mélange d'un composé de formule I dans lequel R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent l'hydrogène et d'un composé de formule II

dans laquelle R_1 et R_3 sont méthyle.

Un intérêt technique particulier représente les mélanges des composés de formules I et II, dans lesquels les radicaux nommés de façon identiques ont les mêmes significations.

De même, un intérêt particulier pour l'utilisation dans les mélanges conformes à l'invention représente les composés de formule I dans lesquels R_1 et R_2 sont identiques et dans lesquels R_3 et R_4 sont également identiques et dans lesquels R'_1 et R'_2 sont également identiques, avant tout ceux dans lesquels R_1 à R_4 sont méthyle et R'_1 et R'_2 sont l'hydrogène ou méthyle. n vaut de préférence 1.

R_7 , respectivement R'_7 , en tant que cycloalkyle en C_5 - C_{12} substitué ou non substitué, est par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclododécyle, méthylcyclohexyle ou acétyloxycyclohexyle ; on préfère cyclohexyle et cyclododécyle.

Si les radicaux alkyle portent d'autres substituants ou représentent des radicaux alkylène isolés, des valences libres ainsi que des liaisons aux substituants peuvent partir des mêmes ou des différents atomes de carbone. De préférence, les liaisons aux hétéroatomes partent des atomes de carbone différents.

Ainsi, R_7 et R'_7 en tant qu'alkyle en C_1 - C_{12} substitué englobent par exemple hydroxyalkyle comme 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle ou 2-hydroxypropyle ; alcoxyhydroxyalkyle comme 2-hydroxy-3-méthoxypropyle, 2-hydroxy-3-éthoxypropyle, 2-hydroxy-3-butoxypropyle, 2-hydroxy-3-hexoxypropyle ou 2-hydroxy-3-(2-éthylhexyloxy)-propyle ; alcoxycarbonylalkyle comme méthoxycarbonylméthyle, éthoxy-carbonylméthyle, butoxy-carbonylméthyle, octyloxycarbonylméthyle, 1-octyloxycarbonyl-1-méthyl-méthyle, 1-octyloxycarbonyl-1-éthyl-méthyle ou 1-octyloxycarbonyl-1-hexyl-méthyle ; ou alcanoyloxyalkyle ou alcénoyloxyalkyle comme 2-(acétyloxy)-éthyle, 2-acryloxyéthyle ou 2-méthacryloxyéthyle ; ou par exemple 3-acryloxy- ou 3-méthacryl-

oxy-2-hydroxy-propyle.

R_7 , respectivement R'_7 , en tant qu'alkyle substitué par OH, alcoxy, phénoxy, $-COOR_8$, et/ou $-OCOR_{11}$ englobe par exemple les significations suivantes :

- 5 $-CH_2CH(OH)CH_2O-R_{19}$, dans laquelle R_{19} a l'une des significations données ci-dessus pour alkyle ou peut représenter par exemple phényle, acétyle, propionyle, acryloyle ou méthacryloyle ; ou alkyloxy-carbonylalkyle ; à titre d'exemple de tels radicaux citons :
- 10 $-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$, $-CH_2CH(OH)C_8H_{17}$,
 $-CH_2CH(OH)C_{12}H_{25}$,
 $-CH_2CH(OH)CH_2O-n-C_8H_{17}$,
 $-CH_2CH(OH)CH_2O-C_6H_5$,
 $-CH_2CH(OH)CH_2O-CH_2CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3$,
- 15 $-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2)_{12-14}-CH_3$,
 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$,
 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCOCH=CH_2$.

R_7 , R'_7 , R_8 et R_{11} en tant qu'alkyle interrompu par O et éventuellement substitué par OH, peuvent être interrompus une ou plusieurs fois par O et substitués par un ou plusieurs OH. De préférence, ces radicaux sont interrompus par plusieurs O, par exemple 2 à 12 atomes d'oxygène, et non substitués ou substitués par 1 à 2 OH. De préférence, R_8 ou R_{11} dans cette

20 signification correspondent à la formule $-(CH_2CHR_{15}-O)_i-R_{18}$, et R_7 , respectivement R'_7 , à l'une des formules $-(CH_2CHR_{15}-O)_i-R_{18}$ ou

$-CH_2-CH(OH)CH_2O-(CH_2CHR_{15}-O)_i-R_{18}$, i étant un nombre dans l'intervalle de 1 à 16, plus particulièrement

30 dans l'intervalle de 2 à 12, avant tout dans l'intervalle de 4 à 10, R_{15} représente H ou méthyle et R_{18} représente H, alkyle en C_1-C_{18} , phényle ou (alkyl en C_7-C_{10})phényle. Un exemple typique de tels radicaux est polyoxyéthylène, par exemple un avec

35 4 à 10 motifs oxyéthylène, qui portent à l'extrémité de la chaîne un groupe hydroxyle libre ou est saturé par alkyle.

De préférence, R_6 représente soit l'hydrogène,

soit le radical est en position 5 (position p par rapport à OH et position o par rapport à OR₇). Une signification particulière représente les composés dans lesquels R₆ correspond à l'hydrogène, alkyle en C₁-C₁₀ ou phénylalkyle en C₇-C₁₅, plus particulièrement à l'hydrogène.

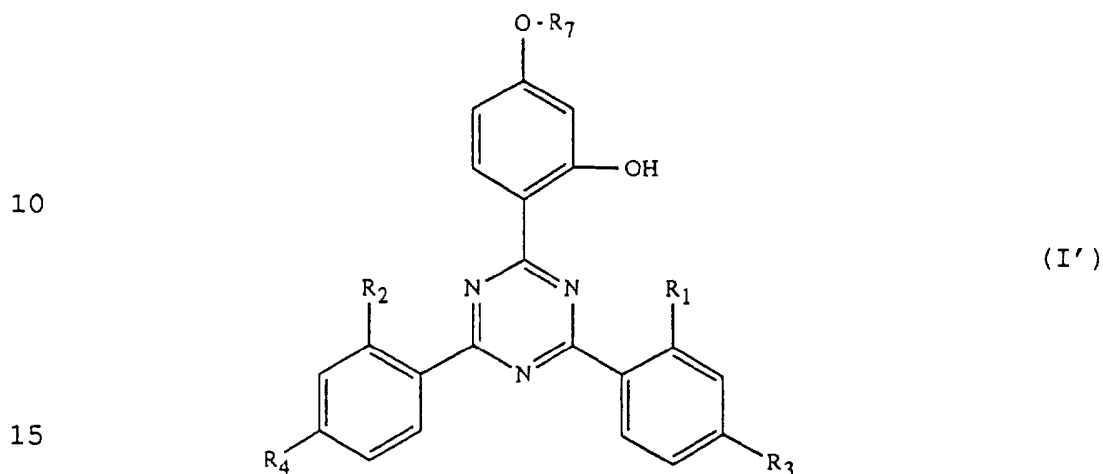
R₁, R₂, R₃, R₄, R₇, R₈, R₁₁ et R₁₂, en tant qu'alcényle, englobent dans le cadre des significations indiquées, entre autres, allyle, isopropényle, 2-butényle, 3-butényle, isobutényle, n-penta-2,4-diényle, 3-méthyl-but-2-ényle, n-oct-2-ényle, n-dodéc-2-ényle, iso-dodécényle, n-octadéc-2-ényle, n-octadéc-4-ényle. Pour R₇, R₁₁ et R₁₂, par exemple la signification vinyle est également possible. R₁₁ et R₁₂, en tant qu'alcényle, représentent plus particulièrement de préférence -CH=CH₂ ou -C(CH₃)=CH₂.

En général, aryle représente un radical hydrocarboné aromatique, par exemple phényle, biphényle ou naphthyle. Aralkyle désigne en règle générale alkyle substitué par aryle ; ainsi, aralkyle en C₇-C₁₂ englobe par exemple benzyle, phényléthyle, phénylpropyle, phénylbutyle, phénylpentyle et phénylhexyle ; de préférence, benzyle et α-méthylbenzyle. Alkylaryle correspond à aryle substitué par alkyle ; (alkyl en C₇-C₁₈)aryle englobe entre autres méthylphényle (tolyle), diméthylphényle (xylyle), triméthylphényle, tétraméthylphényle, pentaméthylphényle, éthylphényle, propylphényle (par exemple cumyle), butylphényle (par exemple, tert-butylphényle), méthylbutylphényle, dibutylphényle, pentylphényle, hexylphényle, dihexylphényle, heptylphényle, octylphényle, nonylphényle, décylphényle, undécylphényle, dodécylphényle, méthylnaphtyle, diméthylnaphtyle, éthylnaphtyle, propylnaphtyle, butylnaphtyle, pentylnaphtyle, hexylnaphtyle, heptylnaphtyle, octylnaphtyle ; une signification particulière représente par exemple tolyle, xylyle,

propylphényle et butylphényle.

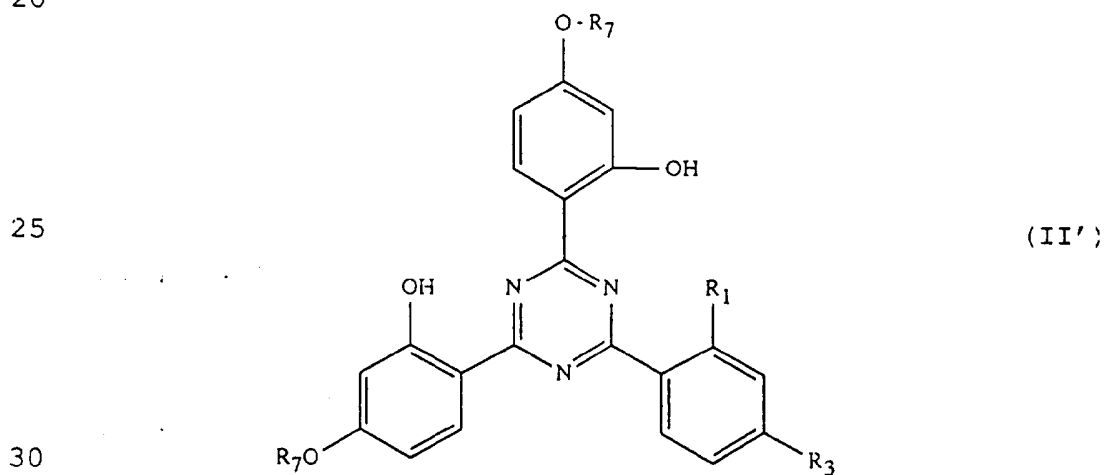
L'invention concerne par exemple un mélange contenant un composé de formule I' :

5



et un composé de formule II' :

20



dans lesquelles R_1 et R_2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alkyle en C_1-C_{12} ; alcényle en C_2-C_6 ; alcoxy en C_1-C_{12} ; alcénoxy en C_2-C_{18} ; halogène ; trifluorométhyle ; phénylalkyle en C_7-C_{11} ; phényle ; phényle substitué par alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ; phényloxy ; ou phényloxy substitué par alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ;

35

R_3 et R_4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent
 H , alkyle en C_1-C_{12} ; alcényle en C_2-C_6 ; alcoxy en
 C_1-C_{12} ; alcénoxy en C_2-C_{18} ; halogène ;
 5 trifluorométhyle ; phénylalkyle en C_7-C_{11} ; phényle ;
 phényle substitué par alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18}
 ou halogène ; phényloxy ; ou phényloxy substitué par
 alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ;
 R_7 représente l'hydrogène ou alkyle en C_1-C_{18} ; ou
 10 représente alkyle en C_1-C_{12} substitué par OH , alcoxy en
 C_1-C_{18} , halogène, $-COOH$, $-COOR_8$, $-CONH_2$, $-CONHR_9$,
 $-CON(R_9)(R_{10})$, $-NH_2$, $-NHR_9$, $-N(R_9)(R_{10})$, $-NHCOR_{11}$, $-CN$,
 $-OCOR_{11}$, phénoxy et/ou phénoxy substitué par alkyle en
 C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ; ou R_7 représente
 15 alkyle en C_3-C_{50} , qui est interrompu par $-O-$, et qui
 peut être substitué par OH ; ou R_7 représente alcényle
 en C_3-C_6 ; glycidyle ; cycloalkyle en C_5-C_{12} ;
 cyclohexyle substitué par OH , alkyle en C_1-C_4 ou
 $-OCOR_{11}$; phénylalkyle en C_7-C_{11} non substitué ou
 substitué par OH , Cl ou CH_3 ; représente aussi $-CO-R_{12}$
 20 ou $-SO_2-R_{13}$;
 R_8 représente alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ;
 alkyle en C_3-C_{50} interrompu par O , NH , NR_9 ou S et/ou
 substitué par OH ; alkyle en C_1-C_4 substitué par
 $P(O)(OR_{14})_2$, $-N(R_9)(R_{10})$ ou $-OCOR_{11}$ et/ou OH ; glycidyle ;
 25 cyclohexyle ; phényle ; (alkyl en C_7-C_{14})phényle ou
 phénylalkyle en C_7-C_{11} ;
 R_9 et R_{10} , indépendamment l'un de l'autre, représentent
 alkyle en C_1-C_{12} ; alcoxyalkyle en C_3-C_{12} ; dialkylamino-
 alkyle en C_4-C_{16} ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ou R_9 et R_{10} ,
 30 ensemble, représentent azaalkylène ou oxaalkylène ou
 alkylène en C_3-C_9 ;
 R_{11} représente alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ou
 phényle ; ou représente alkyle en C_3-C_{50} qui est
 interrompu par $-O-$ et qui peut être substitué par OH ;
 35 R_{12} représente alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ;
 phényle ; alcoxy en C_1-C_{12} ; phénoxy ; (alkyl en
 C_1-C_{12})amino ; phénylamino ; tolylamino ou
 naphtylamino ;

R₁₃ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; phényle ; naphtyle ou (alkyl en C₇-C₁₄)phényle ; et

R₁₄ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; méthylphényle ou phényle.

- 5 Les mélanges conformes à l'invention contiennent de préférence pour 1 partie en poids d'un composé de formule I, de 0,2 à 5 parties en poids, plus particulièrement de 0,3 à 3 parties en poids d'un composé de formule II.
- 10 On préfère les mélanges de composés de formules I et II, dans lesquelles
- R₁, R'₁, R'₂ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alcoxy en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ ;
- R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent
- 15 H, alkyle en C₁-C₁₂, alcényle en C₂-C₆, alcoxy en C₁-C₁₂, Cl, F, phényle ou phényloxy ;
- R₇, dans le cas où n = 1, et R'₇ représente l'hydrogène, alkyle en C₁-C₁₈, allyle, glycidyle ou benzyle ; ou
- 20 représente alkyle en C₁-C₁₂, qui est substitué par OH, alcoxy en C₁-C₁₈, phénoxy, -COOR₈, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀) et/ou -OCOR₁₁ ; ou R₇ représente -(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ ou -CH₂-CH(OH)CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈, i étant un nombre dans l'intervalle de 1 à 12 ;
- R₇, dans le cas où n = 2, représente alkylène en C₂-C₁₆,
- 25 alcénylène en C₄-C₁₂, allylène ou alkylène en C₃-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par OH ;
- R₈ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; alcényle en C₃-C₁₈ ; alkyle en C₃-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par OH ; ou alkyle en C₁-C₄ substitué par P(O)(OR₁₄)₂ ;
- 30 R₉ et R₁₀, indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C₁-C₈ ou cyclohexyle en C₅-C₁₂ ; ou R₉ et R₁₀, ensemble, représentent pentaméthylène ou 3-oxapentaméthylène ;
- R₁₁ représente alkyle en C₁-C₈ ; alcényle en C₂-C₅ ou
- 35 phényle ; ou représente alkyle en C₃-C₂₀ qui est interrompu par -O- et qui peut être substitué par OH ; et
- R₁₄ représente alkyle en C₁-C₄ ;



R₁₅ représente H ou méthyle ; et

R₁₈ représente H, alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou (alkyl en C₇-C₁₀)phényle.

- On préfère en particulier des mélanges de composés
- 5 de formules I et II dans lesquels n vaut 1 ;
- R₇ et R'₇ représentent l'hydrogène ; alkyle en C₁-C₁₈ ;
 alkyle en C₁-C₁₂ substitué par OH, alcoxy en C₁-C₁₈,
 -COOR₈, -CON(R₉)(R₁₀), phénoxy et/ou -OCOR₁₁ ; ou
 représentent glycidyle ou benzyle ;
- 10 ou R₇ représente -(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈ ou
 -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈, i étant un nombre
 dans l'intervalle de 2 à 12 ;
- R₈ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; alcényle en C₃-C₁₂ ;
 alkyle en C₆-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par
- 15 OH ; ou représente alkyle en C₁-C₄ substitué par
 P(O)(OR₁₄)₂ ;
- R₉ et R₁₀ représentent alkyle en C₄-C₈ ;
- R₁₁ représente alkyle en C₁-C₈ ou alcényle en C₂-C₃ ; ou
 représente alkyle en C₃-C₂₀ qui est interrompu par -O-
- 20 et qui peut être substitué par OH ;
- R₁₄ représente alkyle en C₁-C₄ ;
- R₁₅ représente l'hydrogène ; et
- R₁₈ représente H, alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou (alkyl en
 C₇-C₁₀)phényle.
- 25 On préfère parmi eux plus particulièrement ceux
 dans lesquels n vaut 1 ;
- R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent
 l'hydrogène ou méthyle ou méthoxy ;
- R'₁ et R'₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent
- 30 l'hydrogène ou méthyle ;
- R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent
 H, Cl, alkyle en C₁-C₄, allyle, alcoxy en C₁-C₄ ou
 phényle ;
- R₆ est l'hydrogène ;
- 35 R₇ et R'₇ sont alkyle en C₁-C₁₈ ou benzyle ; ou
 représentent alkyle en C₂-C₆ substitué par OH, alcoxy en
 C₁-C₁₈, phénoxy, -COOR₈ et/ou -OCOR₁₁ ;
- R₈ représente alkyle en C₁-C₈ ou alcényle en C₃-C₈ ; et

R₁₁ représente alkyle en C₁-C₄ ou alcényle en C₂-C₃.

Les mélanges des composés de formules I et II dans lesquelles n vaut 1 ;

R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent
5 l'hydrogène, méthoxy ou méthyle ;

R'₁ et R'₂ représentent l'hydrogène ;

R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent
l'hydrogène, phényle, méthoxy ou méthyle ;

R₆ est l'hydrogène ;

10 R₇ et R'₇, indépendamment l'un de l'autre, sont alkyle
en C₁-C₁₈ ou un groupe -CH₂CH(OH)CH₂OR₁₉ ; et R₁₉
représente alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou alcénoyle en
C₃-C₅,

représentent un objet d'intérêt particulièrement
15 souligné.

Les composés de formules I et II sont connus pour
la plupart ; des exemples de composés connus sont, entre
autres, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-
diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxy-
20 phényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,
2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(4-méthylphényl)-
1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-
bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-
25 (2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phényl]-4,6-bis-(2,4-
diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-
hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-
diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-
hydroxy-3-dodécyloxy-propyloxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-
30 diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-
hydroxy-3-tridécyloxy-propyloxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-
diméthylphényl)-1,3,5-triazine (formule I) ou 2,4-bis-
(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-
1,3,5-triazine (formule II).

On peut préparer les composés de formules I et II
35 par exemple selon ou par analogie à l'une des méthodes
indiquées par EP-A-434 608 ou par la publication de
H. Brunetti et C. E. Lüthi, Helv. Chim. Acta 55, 1566
(1972) par addition de Friedel-Crafts d'halogéno-

triazines aux phénols correspondants. Une autre réaction selon des méthodes connues peut suivre pour obtenir des composés de formule I ou II, où R, n'est pas égal à l'hydrogène ; de tels réactions et procédés sont décrits par exemple par EP-A-434 608, page 15, ligne 11, à page 17, ligne 1.

On peut obtenir les mélanges conformes à l'invention selon des méthodes connues dans la technique à partir des composés isolés de formules I et II, par exemple par mélange, par broyage commun ou par cristallisation commune. Il est aussi possible d'incorporer par mélange les composés de formules I et II dans le substrat à stabiliser ; l'incorporation des composés individuels peut alors être effectuée simultanément ou successivement, par exemple par extrusion commune. Il est aussi possible de préparer un mélange des composés de formules I et II par synthèse commune.

Le mélange conforme à l'invention des composés de formules I et II est utilisable comme stabilisant pour matières organiques contre la dégradation induite par la lumière, par l'oxygène ou par la chaleur. Les mélanges conformes à l'invention sont particulièrement appropriés comme photostabilisants (absorbeurs d'UV).

Les avantages particuliers des mélanges conformes à l'invention sont, entre autres, l'excellente stabilité de la matière stabilisée contre l'influence des conditions atmosphériques et de la lumière, ainsi que l'excellente stabilité contre la lumière du mélange de stabilisants incorporé. Il convient également de faire remarquer l'excellente compatibilité du substrat et des mélanges conformes à l'invention.

Les matières à stabiliser peuvent être par exemple les huiles, les graisses, les cires, les cosmétiques ou les biocides. Un intérêt particulier représente l'utilisation dans les matières polymères, telles que les matières plastiques, les caoutchoucs, les enduits, les matières photographiques ou les adhésifs. Des

exemples de polymères et d'autres substrats que l'on peut stabiliser de cette façon sont les suivants :

1. Polymères de monooléfines et de dioléfinés, par exemple polypropylène, polyisobutylène, polybutène-1, poly-4-méthylpentène-1, polyisoprène ou polybutadiène, ainsi que des polymères de cyclooléfinés, par exemple du cyclopentène ou du norbornène ; de plus, polyéthylène (qui peut éventuellement être réticulé), par exemple polyéthylène haute densité (PEHD), polyéthylène haute densité et de haut poids moléculaire (PEHD-HPM), polyéthylène haute densité et d'ultra haut poids moléculaire (PEHD-UHPM), polyéthylène moyenne densité (PEMD), polyéthylène basse densité (PEBD), polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), polyéthylène basse densité ramifié (PEBDR).

On peut préparer les polyoléfinés, c'est-à-dire les polymères de monooléfines, tels cités à titre d'exemples dans le paragraphe précédent, plus particulièrement le polyéthylène et le polypropylène, selon différents procédés, plus particulièrement selon les méthodes suivantes :

- a) radicalaire (en général à pression élevée et à température élevée) ;
- b) à l'aide de catalyseur, le catalyseur contenant habituellement un ou plusieurs métaux du groupe IVb, Vb, VIb ou VIII. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands comme des oxydes, des halogénures, des alcoolates, des esters, des éthers, des amines, des alkyles, des alcényles et/ou des aryyles, qui peuvent être coordonnés soit en π soit en σ . Ces complexes de métaux peuvent être libres ou fixés sur un support, comme par exemple sur l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, le chlorure de titane(III) ou le chlorure de magnésium activé. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs en tant que tels peuvent être actifs

dans la polymérisation ou on peut utiliser d'autres activateurs, comme par exemple des alkyles métalliques, des hydrures métalliques, des alkylhalogénures métalliques, des alkyloxydes métalliques ou alkyloxanes métalliques, les métaux étant des éléments des groupes Ia, IIa et/ou IIIa. Les activateurs peuvent être modifiés par exemple à l'aide d'autres groupes ester, éther, amine ou silyléther. Ces systèmes catalytiques sont désignés généralement comme Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen ou Single Site Catalyseurs (SSC).

2. Mélanges des polymères cités au point 1), par exemple mélanges du polypropylène avec le polyisobutylène, du polypropylène avec le polyéthylène (par exemple PP/PEHD, PP/PEBD) et mélanges de différents types de polyéthylènes (par exemple PEBD/PEHD).

3. Copolymères de monooléfines ou de dioléfines entre eux ou avec d'autres monomères vinyliques tels que par exemple copolymères de l'éthylène-propylène, polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et ses mélanges avec le polyéthylène basse densité (PEBD), copolymères du propylène-butène-1, copolymères du propylène-isobutylène, copolymères de l'éthylène-butène-1, copolymères de l'éthylène-hexène, copolymères de l'éthylène-méthylpentène, copolymères de l'éthylène-heptène, copolymères de l'éthylène-octène, copolymères du propylène-butadiène, copolymères de l'isobutylène-isoprène, copolymères de l'éthylène-acrylate d'alkyle, copolymères de l'éthylène-méthacrylate d'alkyle, copolymères de l'éthylène-acétate de vinyle et leurs copolymères avec le monoxyde de carbone, ou copolymères de l'éthylène-acide acrylique et leurs sels (ionomères), ainsi que terpolymères de l'éthylène avec le propylène et un diène, comme hexadiène, dicyclopentadiène ou éthylidène-norbornène ; de plus des mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères cités au point 1), par exemple copolymères du

- polypropylène/éthylène-propylène, copolymères PEBD/
acétate de vinyle, copolymères PEBD/éthylène-acide
acrylique et copolymères constitués de
5 et leurs mélanges avec d'autres polymères, comme par
exemple polyamides.
4. Résines hydrocarbonées (par exemple en C₅-C₉) et
leurs modifications hydrogénées (par exemple résines
tackifiantes) et mélanges des polyalkylènes et de
10 l'amidon.
5. Polystyrène, poly-(p-méthylstyrène), poly-(α -
méthylstyrène).
6. Copolymères du styrène ou de l' α -méthylstyrène
avec des diènes ou des dérivés acryliques, tels que par
15 exemple styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile,
styrène-méthacrylate d'alkyle, styrène-butadiène-
acrylate et -méthacrylate d'alkyle, styrène-anhydride
maléique, styrène-acrylonitrile-acrylate de méthyle ;
mélanges à haute résilience des copolymères du styrène
20 et d'un autre polymère comme par exemple d'un
polyacrylate, d'un polymère diénique ou d'un terpolymère
de l'éthylène-propylène-diène ; ainsi que copolymères
séquencés du styrène, comme par exemple styrène-
butadiène-styrène, styrène-isoprène-styrène, styrène-
25 éthylène/butylène-styrène ou styrène-éthylène/
propylène-styrène.
7. Copolymères greffés du styrène ou de
l' α -méthylstyrène comme par exemple styrène sur
polybutadiène; styrène sur copolymères du polybutadiène-
30 styrène ou du polybutadiène-acrylonitrile, styrène et
acrylonitrile (respectivement, méthacrylonitrile) sur
polybutadiène ; styrène et anhydride maléique ou
maléimide sur polybutadiène ; styrène et maléimide sur
polybutadiène, styrène et acrylates d'alkyle ou
35 méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène, styrène et
acrylonitrile sur terpolymères de l'éthylène-propylène-
diène, styrène et acrylonitrile sur des poly(acrylates
d'alkyle) ou poly(méthacrylates d'alkyle), styrène et

acrylonitrile sur copolymères de l'acrylate-butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères cités au point 6), connus par exemple comme polymères ABS, MBS, ASA et AES.

5 8. Polymères halogénés tels que polychloroprène, caoutchouc chloré, copolymère chloré et bromé de l'isobutylène-isoprène (caoutchouc halobutyle), polyéthylène chloré ou sulfochloré, copolymères de
10 de l'épichlorhydrine, notamment polymères des composés vinyliques halogénés, comme par exemple poly(chlorure de vinyle), poly(chlorure de vinylidène), poly(fluorure de vinyle), poly(fluorure de vinylidène) ; ainsi que leurs
15 copolymères, par exemple copolymères de chlorure de vinyle-chlorure de vinylidène, chlorure de vinyle-acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène-acétate de vinyle.

9. Polymères dérivant des acides α, β -insaturés et leurs dérivés, comme polyacrylates et polyméthacrylates,
20 polyméthacrylates de méthyle rendus résiliants par l'acrylate de butyle, polyacrylamides et polyacrylonitriles.

10. Copolymères des monomères cités au point 9) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, comme par
25 exemple copolymères de l'acrylonitrile-butadiène, de l'acrylonitrile-acrylate d'alkyle, de l'acrylonitrile-acrylate d'alcoxyalkyle, de l'acrylonitrile-halogénure de vinyle ou terpolymères de l'acrylonitrile-méthacrylate d'alkyle-butadiène.

30 11. Polymères dérivant des amines et alcools insaturés ou leurs dérivés acyles ou acétals, comme le poly(alcool de vinyle), le poly(acétate de vinyle), le poly(stéarate de vinyle), le poly(benzoate de vinyle), le poly(maléate de vinyle), le poly(butyral de vinyle), le poly(phtalate
35 d'allyle) ou la poly(allylmélatine) ; ainsi que leurs copolymères avec les oléfines citées au point 1) ci-dessus.

12. Homopolymères et copolymères des éthers cycliques

tels que polyalkylèneglycols, poly(oxyéthylène), poly(oxypropylène) ou leurs copolymères avec des éthers bis-glycidyliques.

- 5 13. Polyacétals, tels que poly(oxyméthylène) ainsi que poly(oxyméthylènes) qui contiennent des comonomères comme l'oxyde d'éthylène ; polyacétals modifiés avec des polyuréthannes thermoplastiques, des acrylates ou le MBS.
- 10 14. Sulfures et oxydes de polyphénylène et leurs mélanges des polymères styréniques ou les polyamides.
- 15 15. Polyuréthannes dérivant, d'une part, des polyéthers, des polyesters et des polybutadiènes avec des groupes hydroxyles terminaux et, d'autre part, des polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques, ainsi que de leurs précurseurs.
- 20 16. Polyamides et copolyamides dérivant des diamines et des acides dicarboxyliques et/ou des acides aminocarboxyliques et des lactames correspondants, tels que polyamide 4, polyamide 6, polyamides 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, polyamide 11, polyamide 12, polyamides aromatiques obtenus à partir du m-xylène, de la diamine et de l'acide adipique ; polyamides obtenus à partir de l'hexaméthylènediamine et de l'acide isophtalique et/ou
- 25 modifiant, par exemple poly-(téréphtalamide de 2,4,4-triméthylhexaméthylène) ou poly(isophtalamide de m-phénylène). Copolymères séquencés des polyamides cités ci-dessus avec des polyoléfines, copolymères oléfiniques, isomères ou élastomères liés chimiquement
- 30 ou greffés ; ou avec des polyéthers, tels que par exemple avec polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol ou polytétraméthylèneglycol. De plus polyamides ou copolyamides modifiés par l'EPDM ou l'ABS ; ainsi que polyamides condensés pendant la mise en œuvre ("systèmes
- 35 RIM-polyamides").
17. Polyurées, polyimides, polyamide-imides, polyéthermides, polysetrimides, polyhydantoines et polybenzimidazoles.

18. Polyesters dérivant des acides dicarboxyliques et des dialcools et/ou des acides hydroxycarboxyliques ou des lactones correspondantes, comme poly(téréphtalate d'éthylène), poly(téréphtalate de butylène), poly-
5 (téréphtalate de 1,4-diméthylolcyclohexane), poly-(hydroxybenzoates) ainsi que polyéthers-esters séquencés dérivés des polyéthers ayant des groupes hydroxyles terminaux ; de plus polyesters modifiés par des polycarbonates ou le MBS.
- 10 19. Polycarbonates et polyestercarbonates.
20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéther-cétones.
21. Polymères réticulés qui dérivent, d'une part, des aldéhydes et, d'autre part, des phénols, de l'urée et de
15 la mélamine, comme résines phénol-formaldéhyde, résines urée-formaldéhyde et résines mélamine-formaldéhyde.
22. Résines alkydes siccatives et non siccatives.
23. Résines polyesters insaturées qui dérivent des copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et
20 insaturés avec des alcools multifonctionnels ainsi que des composés vinyliques comme agents réticulants, ainsi que de leurs modifications halogénées faiblement inflammables.
24. Résines acryliques réticulables dérivées des esters acryliques substitués, comme par exemple
25 époxyacrylates, uréthane-acrylates ou polyester-acrylates.
25. Résines alkydes, résines polyesters ou résines acrylates réticulées par des résines de mélamine, des
30 résines d'urée, des polyisocyanates ou résines époxydes.
26. Résines époxydes réticulées qui dérivent des composés glycidyliques aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques, par exemple des éthers
35 diglycidyliques du bisphénol-A, des éthers diglycidyliques du bisphénol-F que l'on réticule à l'aide de résines usuelles comme par exemple les anhydrides et les amines avec ou sans accélérateurs.
27. Polymères naturels comme cellulose, caoutchouc

naturel, gélatine ainsi que leurs dérivés modifiés chimiquement de manière polymère homologue, tels que acétates de cellulose, propionates de cellulose et butyrates de cellulose, ou bien éthers de cellulose
5 comme méthylcellulose ; résines de colophane et leurs dérivés.

28. Mélanges (polyblends) de polymères précités comme par exemple PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT,
10 PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermoplastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 et copolymères, PA/PEHD, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ou PBT/PET/PC.

L'objet de l'invention est donc aussi une
15 composition contenant

A) une matière organique sensible à la dégradation induite par la lumière, par l'oxygène et/ou par la chaleur, et

B) comme stabilisant un composé de formule I et un
20 composé de formule II.

L'invention concerne aussi un procédé pour stabiliser la matière organique contre la dégradation induite par la lumière, par l'oxygène et/ou par la chaleur, caractérisé en ce que l'on ajoute à cette
25 matière en tant que stabilisant un mélange contenant un composé de formule I et un composé de formule II, ainsi que l'utilisation d'un mélange contenant un composé de formule I et un composé de formule II pour la stabilisation de matières organiques.

30 La quantité de stabilisant à utiliser dépend de la matière organique à stabiliser et de l'application prévue de la matière stabilisée. En règle générale, la composition conforme à l'invention contient pour 100 parties en poids du constituant A de 0,01 à 15, plus
35 particulièrement de 0,05 à 10, et avant tout de 0,1 à 5 parties en poids du stabilisant (constituant B).

Le stabilisant (constituant B) peut être aussi un mélange de trois ou plusieurs composés à la condition

qu'il contienne au moins un composé du type de formule I et au moins un composé du type de formule II.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir outre le mélange de composés conforme à l'invention encore d'autres stabilisants ou d'autres additifs, comme par exemple des antioxydants, d'autres agents photoprotecteurs, désactivateurs de métaux, phosphites ou phosphonites. Des exemples à cet effet sont les stabilisants suivants :

10 **1. ANTIOXYDANTS**

1.1. MONOPHENOLS ALKYLES, par exemple 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, 2-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-iso-butylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyméthylphénol, nonylphénols linéaires ou ramifiés dans la chaîne latérale, comme par exemple 2,6-di-nonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyl-undec-1'-yl)-phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyl-heptadec-1'-yl)-phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyl-tridec-1'-yl)-phénol et leurs mélanges.

1.2. ALKYLTHIOMETHYLPHENOLS, par exemple 2,4-dioctylthiométhyl-6-tert-butylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, 2,6-di-dodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

1.3. HYDROQUINONES ET HYDROQUINONES ALKYLEES, par exemple 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-amylhydroquinone, 2,6-di-phényl-4-octadécyloxyphénol, 2,6-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-anisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, stéarate de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle), adipate de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle).

1.4. TOCOPHEROLS, par exemple, α -tocophérol, β -tocophérol, γ -tocophérol, δ -tocophérol, et leurs mélanges (Vitamine E).

1.5. ÉTHERS THIODIPHENYLIQUES HYDROXYLES, par exemple
 2,2'-thio-bis(6-tert-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thio-
 bis(4-octylphénol), 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-3-méthyl-
 phénol), 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-2-méthylphénol),
 5 4,4'-thio-bis(3,6-di-sec-amylphénol), disulfure de 4,4'-
 bis-(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

1.6. ALKYLIDENEBISPHENOLS, par exemple 2,2'-méthylène-
 bis(6-tert-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis-
 (6-tert-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis-[4-
 10 méthyl-6- α -méthyl-cyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-
 bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-
 nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-tert-
 butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-tert-butyl-
 phénol), 2,2'-éthylidène-bis(6-tert-butyl-4-
 15 isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis[6-(α -méthylbenzyl)-
 4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-(α,α -diméthyl-
 benzyl)-4-nonyl-phénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-tert-
 butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-tert-butyl-2-
 méthylphénol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-
 20 phényl)butane, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-méthyl-2-hydroxy-
 benzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-
 hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-
 hydroxy-2-méthyl-phényl)-3-n-dodécylmercaptobutane, bis-
 [3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] de
 l'éthylèneglycol, bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthyl-
 phényl)dicyclopentadiène, téréphtalate de bis[2-(3'-
 tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-tert-butyl-4-
 méthylphényle], 1,1-bis-(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)-
 butane, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-
 30 propane, 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-
 phényl)-4-n-dodécylmercapto-butane, 1,1,5,5-tétra-(5-
 tert-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-pentane.

1.7. COMPOSES O-, N- ET S-BENZYLIQUES, par exemple
 éther 3,5,3',5'-tétra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-
 35 dibenzylque, 4-hydroxy-3,5-diméthyl-benzylmercapto-
 acétate d'octadécyle, 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-
 mercaptoacétate de tridécyle, tris-(3,5-di-tert-butyl-4-
 hydroxybenzyl)-amine, dithiotéréphtalate de bis-(4-tert-

butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), sulfure de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacétate d'isooctyle.

5 **1.8. MALONATES HYDROXYBENZYLES**, par exemple 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyle)malonate de dioctadécyle, 2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyle)-malonate de dioctadécyle, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle)malonate de di-dodécyl-mercaptoéthyle, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle)malonate de
10 di-[4-(1,1,3,3-tétraméthyl-butyl)-phényle].

1.9. COMPOSES AROMATIQUES HYDROXYBENZYLES, par exemple 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-tri-méthylbenzène, 1,4-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phénol.
15

1.10. COMPOSES DE TRIAZINE, par exemple 2,4-bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-anilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-
20 4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phénoxy)-1,2,3-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle), isocyanurate de 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle),
25 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényléthyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxy-benzyle).

1.11. PHOSPHONATES DE BENZYLE, par exemple phosphonate
30 de diméthyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle, phosphonate de diéthyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle, phosphonate de dioctadécyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle, phosphonate de dioctadécyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzyle, sel de Ca du
35 monoester éthylique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonique.

1.12. ACYLAMINOPHENOLS, par exemple 4-hydroxyanilide de l'acide laurique, 4-hydroxyanilide de l'acide stéarique,

N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-carbamate
d'octyle.

5 1.13. ESTERS DE L'ACIDE β -(3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL)PROPIONIQUE avec les alcools mono- ou polyhydroxyliques, par exemple méthanol, éthanol, n-octanol, i-octanol, octadécanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, éthylèneglycol, 1,2-propanediol, néopentylglycol, thiodiéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylèneglycol, pentaérythritol, isocyanurate
10 de tris(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexanediol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

15 1.14. ESTERS DE L'ACIDE β -(5-TERT-BUTYL-4-HYDROXY-3-METHYLPHENYL)PROPIONIQUE avec les alcools mono- ou polyhydroxyliques, par exemple méthanol, éthanol, n-octanol, i-octanol, octadécanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, éthylèneglycol, 1,2-propanediol, néopentylglycol, thiodiéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylèneglycol, pentaérythritol, isocyanurate
20 de tris(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexanediol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-
25 octane.

30 1.15. ESTERS DE L'ACIDE β -(3,5-DICYCLOHEXYL-4-HYDROXYPHENYL)PROPIONIQUE avec les alcools mono- ou polyhydroxyliques, par exemple méthanol, éthanol, n-octanol, i-octanol, octadécanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, éthylèneglycol, 1,2-propanediol, néopentylglycol, thiodiéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylèneglycol, pentaérythritol, isocyanurate
35 de tris(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexanediol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

1.16. ESTERS DE L'ACIDE 3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYLACETIQUE avec les alcools mono- ou polyhydroxyliques, par exemple méthanol, éthanol, octanol, octadécanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, 5 éthylèneglycol, 1,2-propanediol, néopentylglycol, thiodiéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylène-glycol, pentaérythritol, isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapenta-10 décanol, triméthylhexanediol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

1.17. AMIDES DE L'ACIDE β -(3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL)PROPIONIQUE, par exemple N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hexaméthylène-15 diamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-triméthylène-diamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hydrazine.

1.18 ACIDE ASCORBIQUE (Vitamine C).

20 1.19. ANTIOXYDANTS AMINES, par exemple N,N'-di-isopropyl-p-phénylènediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine, N,N'-bis-(1,4-diméthyl-pentyl)-p-phénylènediamine, N,N'-bis-(1-éthyl-3-méthyl-pentyl)-p-phénylènediamine, N,N'-bis-(1-méthyl-heptyl)-p-25 phénylènediamine, N,N'-dicyclohexyl-p-phénylènediamine, N,N'-diphényl-p-phénylènediamine, N,N'-di-(naphtyl-2)-p-phénylènediamine, N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine, N-(1,3-di-méthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, N-(1-méthyl-heptyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényl-p-phénylène-diamine, 30 4-(p-toluène-sulfonamido)-diphényl-amine, N,N'-diméthyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phénylènediamine, diphénylamine, N-allyldiphénylamine, 4-isopropoxy-diphénylamine, N-phényl-1-naphtylamine, N-(4-tert-octylphényl)-1-35 naphtylamine, N-phényl-2-naphtylamine, diphénylamine octylée, par exemple p,p'-di-tert-octyldiphénylamine, 4-n-butylamino-phénol, 4-butyryl-amino-phénol, 4-nonanoylamino-phénol, 4-dodécanylamino-phénol,

4-octadécanoylamino-phénol, di-(4-méthoxy-phényl)-amine, 2,6-di-tert-butyl-4-diméthylamino-méthyl-phénol, 2,4'-diamino-diphényl-méthane, 4,4'-diamino-diphénylméthane, N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diamino-diphényl-méthane, 5 1,2-di-[(2-méthyl-phényl)-amino]-éthane, 1,2-di-(phényl-amino)-propane, (o-tolyl)-biguanide, di-[4-(1',3'-diméthyl-butyl)-phényl]amine, N-phényl-1-naphtylamine tert-octylée, mélange de tert-butyl/tert-octyl-diphénylamines mono- et dialkylées, mélange de 10 nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/isoheptyl-diphénylamines mono- et dialkylées, mélanges de tert-butyl-diphénylamines mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-4H-1,4-benzo- 15 thiazine, phénothiazine, mélange de tert-butyl/tert-octyl-phénothiazines mono- et dialkylées, mélange de tert-octyl-phénothiazines mono- et dialkylées, N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-diamino-but-2-ène, N,N-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridin-4-yl)- 20 hexaméthylènediamine, sébacate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle), 2,2,6,6-tétra-méthyl-pipéridine-4-one, 2,2,6,6-tétra-méthylpipéridin-4-ol.

2. ABSORBEURS D'UV ET PHOTOSTABILANTS

2.1. 2-(2'-HYDROXYPHENYL)BENZOTRIAZOLES, par exemple 25 les dérivés
 2-(2'-hydroxy-5'-méthylephényl)-benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyle-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(5'-tert-butyle-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole 2-(2'-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)-benzotriazole, 30 2-(3',5'-di-tert-butyle-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyphényl)-benzotriazole, 2-(3',5'- 35 di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(3',5'-bis(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyle)phényl)-5-chloro-benzotriazole,

2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-
 2'-hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-
 butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-phényl)-5-
 chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-
 5 octyloxy-carbonyl-éthyle)-phényl)-benzotriazole,
 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-
 2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-2'-
 hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole et 2-(3'-tert-
 butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)-
 10 phényl)-benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-
 tétraméthylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phénol] ; produit
 de transtérification de 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-
 méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxy-phényl]-benzotriazole
 avec le polyéthylène-glycol 300 ;
 15 [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- avec R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-
 5'-2H-benzotriazol-2-yl-phényle.

2.2. 2-HYDROXYBENZOPHENONES, par exemple les dérivés
 de 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octoxy, 4-décyloxy,
 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy,
 20 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

2.3. ESTERS D'ACIDES BENZOÏQUES EVENTUELLEMENT
 SUBSTITUES, comme par exemple salicylate de 4-tert-
 butylphényle, salicylate de phényle, salicylate
 d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis-(4-tert-
 25 butylbenzoyl)-résorcinol, benzoylrésorcinol, 3,5-di-
 tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butyl-
 phényle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate
 d'hexadécyle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate
 d'octadécyle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de
 30 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

2.4. ACRYLATES par exemple α -cyano- β , β -diphényl-
 acrylate d'éthyle ou d'isooctyle, α -carbo-
 méthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-p-
 méthoxy-cinnamate de méthyle ou de butyle,
 35 α -carbométhoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle, N-(β -
 carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

2.5. COMPOSES DU NICKEL, par exemple complexes du
 nickel du 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-

phénol], tels que les complexes 1:1 ou 1:2 éventuellement avec des ligands additionnels, tels que la n-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyl-diéthanolamine, le dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des monoesters alkyliques de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-phosphonique, comme par exemple l'ester méthylique ou éthylique, complexes du nickel avec des cétoximes, par exemple la 2-hydroxy-4-méthyl-phényl-undécylcétoxime, complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, éventuellement avec ligands additionnels.

2.6. AMINES A ENCOMBREMENT STERIQUE, par exemple sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), sabacate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridin-4-yle), n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), produit de condensation de la 1-(hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-hexaméthylène-diamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, nitrilo-triacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), 1,2,3,4-butane-tétracarboxate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), 1,1'-(1,2-éthanediyl)bis-(3,3,5,5-tétra-méthylpipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), 3-n-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-décane-2,4-dione, sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), 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, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di-

(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)éthane, produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-penta-méthylpipéridyl)-1,3,5-

5 triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)-éthane, 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-

10 pyrrolidine-2,5-dione, mélange de 4-hexadécyloxy- et de 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-hexaméthylène-diamine et de la

15 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, produit de condensation de la 1,2-bis(3-aminopropylamino)-éthane et de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine ainsi que la 4-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (Registre CAS n° [136504-96-6]) ; n-dodécylsuccinimide de N-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), n-dodécylsuccinimide de

20 N-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), 2-undécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décane, produit de réaction du 7,7,9,9-tétraméthyl-2-cycloundécyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]décane et de l'épichlorhydrine.

25 **2.7. DIAMIDES DE L'ACIDE OXALIQUE**, par exemple 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diéthoxy-oxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodécyl-oxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2-éthoxy-2'-éthyl-oxanilide, amide de l'acide N,N'-bis-

30 (3-diméthylaminopropyl)oxalique, 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthylloxanilide et ses mélanges avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butylloxanilide, mélanges des oxanilides ortho- et para-méthoxy disubstitués, ainsi que des oxanilides o- et p-éthoxy disubstitués.

35 **2.8. 2-(2-HYDROXYPHENYL)-1,3,5-TRIAZINES**, par exemple 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxy-phényl)-4,6-

bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)-phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxy-propoxy)-2-hydroxy-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)-4,6-diphényl)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)-phényl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)6-phényl-1,3,5-triazine.

3. **DESACTIVATEURS DE METAUX**, par exemple diamide de l'acide N,N'-diphényloxyalique, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis-(salicyloyl)-hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, dihydrazide de l'acide bis(benzylidène)-oxalique, oxanilide, dihydrazide de l'acide isophtalique, bis-phénylhydrazide de l'acide sebacique, dihydrazide de l'acide N,N'-diacétyladipique, dihydrazide de l'acide N,N'-bis-salicyloyloxyalique, dihydrazide de l'acide N,N'-bis-salicyloyl-thiopropionique.

4. **PHOSPHITES ET PHOSPHONITES**, par exemple phosphite de triphényle, phosphites de diphénylalkyle, phosphites de phényldialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryl-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle), diphosphite de diisodécylpentaérythritol, diphosphite de bis-(2,4-di-

tert-butylphényl)pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl)-pentaérythritol, diphosphite de bis-isodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthyl-phényl)-pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,4,6-tri-tert-butylphényl)-pentaérythritol, triphosphite de tristéarylsorbitol, 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-tert-butyl-phényle), 6-iso-octyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12-méthyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-méthyle, phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-éthyle.

5. **HYDROXYLAMINES**, par exemple N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditétradécylhydroxylamine, N,N-dihexadécylhydroxylamine, N,N-dioctadécylhydroxylamine, N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine dérivée de l'amine du suif hydrogénée.

6. **NITRONES**, par exemple N-benzyl-alpha-phénylnitrone, N-éthyl-alpha-méthyl-nitrone, N-octyl-alpha-heptyl-nitrone, N-lauryl-alpha-undécyl-nitrone, N-tétradécyl-alpha-tridécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-pentadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-hexadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-pentadécyl-nitrone, N-heptadécyl-alpha-heptadécyl-nitrone, N-octadécyl-alpha-hexadécyl-nitrone, nitrones dérivées des N,N-dialkylhydroxylamines préparées à partir des amines grasses du suif hydrogénées.

7. **AGENTS DE THIOSYNERGIE**, comme par exemple diester laurique de l'acide thiodipropionique ou diester stéarique de l'acide thiodipropionique.

8. **DESTRUCTEURS DE PEROXYDES**, par exemple esters de l'acide β -thiodipropionique, par exemple esters laurique, stéarique, myristique ou tridécylique,

mercaptobenzimidazole, sel de zinc de 2-mercapto-benzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis(β -dodécyl-mercapto)-propionate de pentaérythritol.

5 **9. STABILISANTS DE POLYAMIDES**, par exemple sels de cuivre en combinaison avec des iodures et/ou des composés de phosphore et des sels de manganèse bivalent.

10 **10. COSTABILISANTS BASIQUES**, par exemple mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyanodiamide, cyanurate de triallyle, dérivés de l'urée, dérivés de l'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthanes, sels de métaux alcalins et sels de métaux alcalino-terreux des acides gras supérieurs, par exemple stéarate de Ca, stéarate de Zn, béhénate de Mg, stéarate de Mg, ricinoléate de Na et
15 palmitate de K, pyrocatecholate d'antimoine ou pyrocatecholate de zinc.

20 **11. AGENTS DE NUCLEATION**, par exemple matières minérales, comme par exemple talc, oxydes métalliques comme dioxyde de titane ou oxyde de magnésium, phosphates, carbonates ou sulfates de préférence de métaux alcalino-terreux ; composés organiques comme acides mono- et polycarboxyliques ainsi que leurs sels, comme par exemple acide 4-tert-butyl-benzoïque, acide adipique, acide diphénylacétique, succinate de sodium ou
5 benzoate de sodium ; composés polymères, comme par exemple des copolymères ioniques ("ionomères").

30 **12. CHARGES ET AGENTS DE RENFORCEMENT**, par exemple carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes de métaux, noir de carbone, graphite, farine de bois et farines ou fibres d'autres matières naturelles, fibres synthétiques.

35 **13. AUTRES ADDITIFS**, par exemple plastifiants, lubrifiants, émulsifiants, pigments, adjuvants de rhéologie, catalyseurs, agents nivellants, azurants optiques, agents ignifugeants, agents antistatiques et agents porogènes.

14. **BENZOFURANONES, RESPECTIVEMENT INDOLINONES**, comme

par exemple ceux décrits dans les brevets US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216-052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 ou EP-A-5 0 591 102, ou 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)-phényl]-benzofuran-2-one, 3,3'-bis-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]-phényl)-benzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-(4-éthoxyphényl)-10 benzofurane-2-one, 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one.

Le type et la quantité des autres stabilisants ajoutés dépendent du type du substrat à stabiliser et de son application ; on utilise souvent des quantités de 15 0,1 à 5 % en poids par rapport au polymère à stabiliser.

On peut utiliser de manière particulièrement avantageuse les mélanges de stabilisants conformes à l'invention dans les compositions qui contiennent en tant que constituant A un polymère synthétique 20 organique, plus particulièrement un polymère thermoplastique, un liant pour les enduits comme par exemple les vernis, ou une matière photographique. En tant que polymères thermoplastiques, entrent en ligne de compte des polyoléfines ainsi que des polymères, qui 25 contiennent dans la chaîne principale des hétéroatomes. On préfère également les compositions dans lesquelles le constituant A est un polymère thermoplastique qui contient l'azote, l'oxygène et/ou le soufre, plus 30 particulièrement l'azote ou le soufre dans la chaîne principale. Des exemples de tels polymères sont les classes de polymères thermoplastiques :

1. Polyacétals, tels que le polyoxyméthylène ainsi que les polyoxyméthylènes qui contiennent des comonomères comme par exemple l'oxyde d'éthylène ; 35 polyacétals modifiés par des polyuréthanes thermoplastiques, des acrylates ou le MBS.

2. Sulfures et oxydes de polyphénylène et leurs

mélanges avec des polymères styréniques ou des polyamides.

3. Polyamides et copolyamides par exemple ceux qui dérivent des diamines et des acides dicarboxyliques et/ou des acides aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, tels que polyamide 4, polyamide 6, polyamides 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, polyamide 11, polyamide 12, polyamides aromatiques obtenus à partir du m-xylène, de la diamine et de l'acide adipique ; polyamides préparés à partir de l'hexaméthylènediamine et de l'acide isophtalique et/ou téréphtalique et éventuellement d'un élastomère comme modifiant, par exemple le poly-(téréphtalate de 2,4,4-triméthylhexaméthylène) ou le poly-m-phénylène-isophtalamide. Des copolymères séquencés des polyamides précités avec des polyoléfinés, des copolymères oléfiniques, des ionomères ou des mélanges des élastomères chimiquement liés ou greffés ; ou avec des polyéthers, tels que par exemple avec le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol ou le polytétraméthylèneglycol. De plus, des copolyamides ou polyamides modifiés par l'EPDM ou l'ABS ; ainsi que des polyamides condensés au cours de la mise en œuvre ("systèmes polyamide-RIM").

4. Polyurées, polyimides, polyamides-imides et polybenzimidazoles.

5. Polyesters, par exemple ceux qui dérivent des acides dicarboxyliques et des dialcools et/ou des acides hydroxycarboxyliques ou des lactones correspondantes, comme poly(téréphtalate d'éthylène), poly(téréphtalate de butylène), poly-(téréphtalate de 1,4-diméthylol-cyclohexane), polyhydroxybenzoates ainsi que des polyéthers-esters séquencés qui dérivent des polyéthers ayant des groupes hydroxyle terminaux ; de plus, des polyesters modifiés par des polycarbonates ou le MBS.

6. Polycarbonates et polyestercarbonates, plus particulièrement les polycarbonates aromatiques comme par exemple ceux à base du 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-

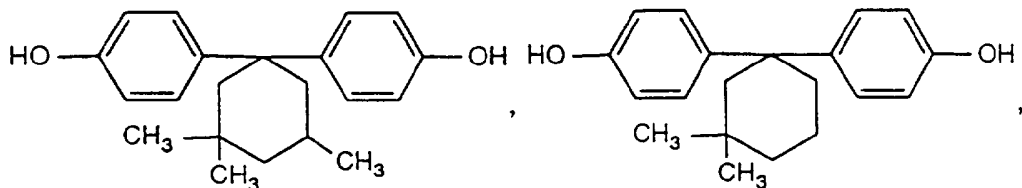
propane ou du 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane.

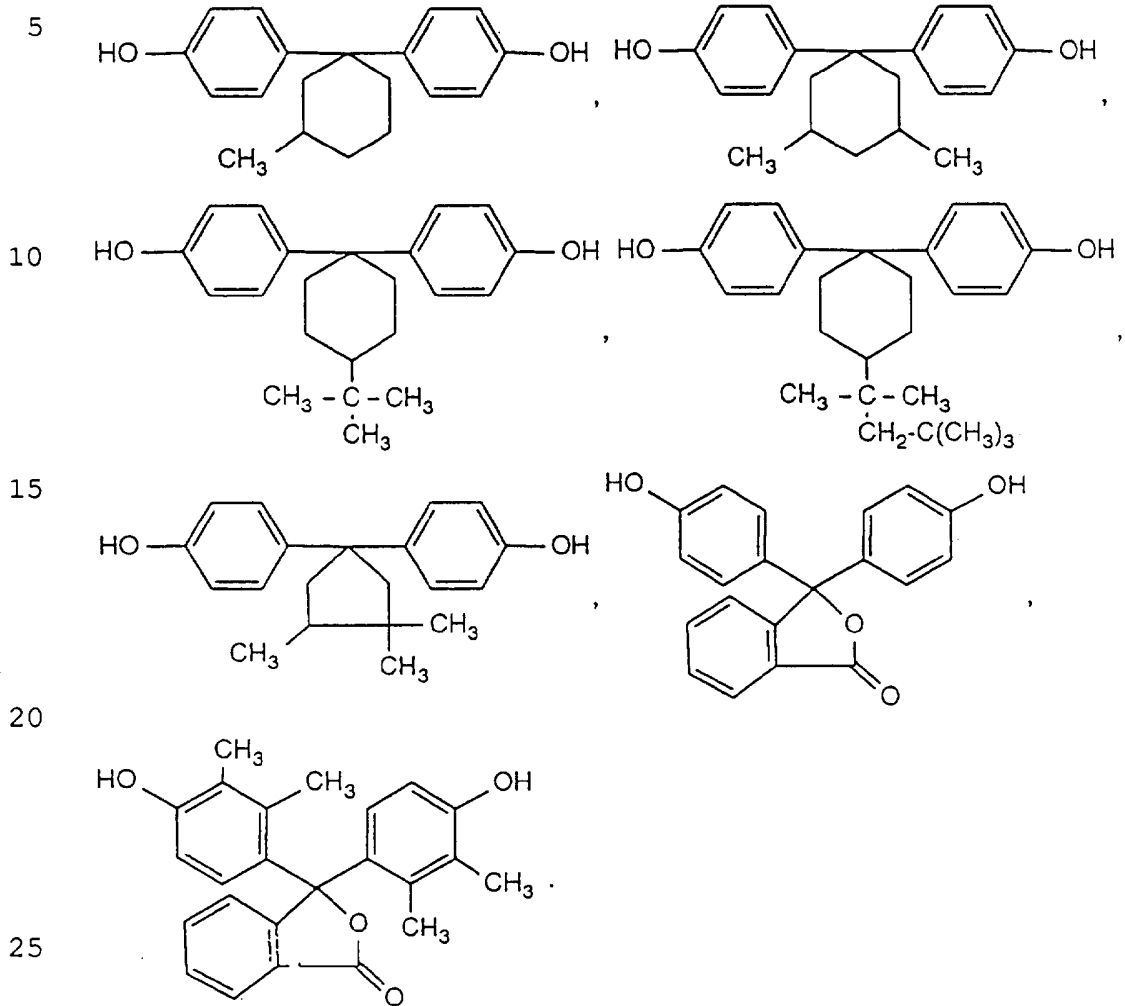
7. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéther-cétones, plus particulièrement les polymères aromatiques de cette classe.

5 8. Mélanges (polyblends) de ces polymères entre eux et avec d'autres polymères, par exemple avec des polyoléfines, des polyacrylates, des polydiènes ou d'autres élastomères comme agents de modification de résilience.

10 Parmi ces composés, on préfère les polycarbonates, les polyesters, les polyamides, les polyacétals, les poly(oxyphénylènes) et les poly(sulfures de phénylène), mais plus particulièrement les polycarbonates. On doit
15 l'unité répétitive constitutionnelle (constitutional repeating unit)

correspond à la formule $-\text{O}-\text{A}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, dans laquelle A représente un radical phénolique bivalent. Des exemples de A sont entre autres connus par les brevets US-A-
20 4 960 863 et DE-A-3 922 496. A peut être dérivé par exemple de l'hydroquinone, de la résorcine, de dihydroxybiphénylènes ou de bisphénols dans le sens le plus large, comme les bis(hydroxyphényl)-alcanes, -cycloalcanes, -sulfures, -éthers, -cétones, -sulfones,
25 -sulfoxydes, des α, α' -bis-(hydroxyphényl)-diisopropylbenzènes, par exemple des composés de 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, de 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane, de 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane, de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane,
30 hydroxyphényl)-propane, de 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane, ou des composés de formules :





30 Les polymères du constituant (A) peuvent être linéaires ou ramifiés. La mise en œuvre du moulage de ces polymères est effectuée à des températures relativement élevées, par exemple le polycarbonate est moulé par injection à 220 à 230 °C. A ces températures,

35 la plupart des stabilisants à la lumière et des anti-oxydants sont instables et commencent à se décomposer. Cependant, les dérivés des triazines conformes à l'invention cités ci-dessus sont extrêmement stables à

la chaleur et donc particulièrement appropriés à la stabilisation des polymères précités.

Un intérêt est représenté aussi par les compositions dans lesquelles le constituant (A) est une polyoléfine, par exemple polyéthylène ou polypropylène.

On peut incorporer les polymères organiques, par exemple dans les polymères synthétiques organiques, plus particulièrement thermoplastiques, par addition des mélanges conformes à l'invention et éventuellement d'autres additifs selon des méthodes usuelles dans la technique. On peut effectuer l'incorporation de façon appropriée avant ou après la mise en œuvre, par exemple par mélange des constituants pulvérulents ou par addition du stabilisant à la matière fondue ou à la solution du polymère, ou aussi par dépôt des composés dissous ou dispersés sur le polymère, éventuellement par évaporation ultérieure du solvant. Dans le cas des élastomères, on peut les stabiliser également sous forme de latex. Une autre possibilité d'incorporation des mélanges conformes à l'invention dans les polymères consiste en l'addition avant ou au cours de la polymérisation des monomères correspondants, respectivement avant la réticulation.

On peut aussi ajouter les mélanges conformes à l'invention sous forme de mélanges-maitres qui contiennent par exemple ces composés dans une concentration de 2,5 à 25 % en poids, aux matières plastiques à stabiliser.

De façon appropriée, on peut effectuer l'incorporation des mélanges conformes à l'invention selon les méthodes suivantes :

- comme émulsion ou dispersion (par exemple aux latex ou aux polymères en émulsion)
- comme mélange à sec au cours du mélange des additifs ou des mélanges de polymères
- par addition directe par introduction dans l'appareil de la mise en œuvre (par exemple extrudeuse, mélangeur interne, etc.)

- comme solution ou matière fondue.

On peut transformer les compositions polymères stabilisées ainsi obtenues selon des méthodes usuelles, comme par exemple par compression à chaud, par filage, par extrusion ou par moulage par injection, en objets façonnés, comme par exemple fibres, feuilles, bandelettes, plaques, plaques rainurées, récipients, tuyaux et autres profilés.

L'invention concerne donc également l'utilisation des compositions polymères conformes à l'invention pour la préparation d'un objet moulé.

Un intérêt représente aussi l'utilisation dans des systèmes multicouches. A cet effet, on dépose une composition polymère conforme à l'invention ayant une teneur relativement élevée en stabilisant conforme à l'invention, par exemple de 5 à 15 % en poids, sous forme d'une couche mince (de 10 à 100 μm) sur un objet façonné en un polymère, qui contient peu ou pas de stabilisant de formule I. On peut effectuer le dépôt simultanément au processus de façonnage de l'objet de base, par exemple par coextrusion. Mais le dépôt peut être effectué également sur l'objet de base déjà façonné, par exemple par laminage avec une pellicule ou par enduction d'une solution. La couche extérieure, et respectivement les couches extérieures de l'objet fini ont la fonction d'un filtre d'UV, qui protège l'intérieur de l'objet contre la lumière UV. La couche extérieure contient de préférence de 5 à 15 % en poids, plus particulièrement de 5 à 10 % en poids, d'au moins un composé de formule I et d'un composé de formule II.

Les polymères ainsi stabilisés se caractérisent par une résistance aux intempéries élevée, avant tout par une stabilité élevée à la lumière UV. De ce fait, ils conservent leur brillant et leur couleur ainsi que leurs propriétés mécaniques dans les utilisations de longue durée à l'extérieur.

Un intérêt représente également l'utilisation des mélanges conformes à l'invention contenant des composés

de formules I et II comme stabilisants pour des enduits, par exemple des vernis. L'objet de l'invention est donc également de telles compositions dont le constituant (A) est un liant filmogène pour enduits.

5 L'agent d'enduction conforme à l'invention contient de préférence pour 100 parties en poids de liant solide A de 0,01 à 10 parties en poids de B, plus particulièrement de 0,05 à 10 parties en poids de B, avant tout de 0,1 à 5 parties en poids de B.

10 Ici également on peut utiliser des systèmes multicouches, la concentration du mélange de stabilisants conformes à l'invention (constituant B) pouvant être plus élevée dans la couche protectrice, par exemple de 1 à 15 % en poids de B, avant tout de 3 à 15 10 % en poids de B pour 100 parties en poids de liant solide A.

L'utilisation du mélange conforme à l'invention en tant que stabilisant dans des enduits apporte un avantage supplémentaire, à savoir qu'on prévient le 20 délaminage, c'est-à-dire l'exfoliation de l'enduit du substrat. Cet avantage est particulièrement important dans le cas de substrats métalliques, ainsi que dans les systèmes multicouches sur substrats métalliques.

25 Comme agents liants (constituant A), on considère en principe tous les agents liants utilisables dans la technique, par exemple ceux qui sont décrits par Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e éd., vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991. Il s'agit en général d'un agent liant filmogène à base d'une résine 30 thermoplastique ou thermodurcissable, principalement à base de résine thermodurcissable. Citons à titre d'exemples les résines alkydes, acryliques, polyesters, phénoliques, de mélamine, époxydes, polyuréthanes et leurs mélanges.

35 Le constituant A peut être un liant durcissable à froid ou un liant durcissable à chaud, l'addition d'un catalyseur de durcissement pouvant alors être avantageuse. Des catalyseurs appropriés qui accélèrent

le durcissement du liant sont par exemple décrits par Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

5 On préfère des enduits dans lesquels le constituant A est un liant d'une résine à fonctionnalité acrylate et d'un agent réticulant.

Des exemples d'enduits comportant des agents liants spéciaux sont :

10 1. Vernis à base de résines alkydes, acrylates, polyesters, époxydes ou de mélamine réticulables à chaud ou à froid ou de leurs mélanges, éventuellement avec l'addition d'un catalyseur de durcissement ;

15 2. Vernis polyuréthane à deux composants à base de résines acrylates, polyesters ou polyéthers contenant des groupes hydroxyles et d'isocyanates, d'isocyanurates ou de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques ;

20 3. Vernis polyuréthannes à un composant à base d'isocyanates, d'isocyanurates et de polyisocyanates bloqués qui se débloquent au cours de la cuisson ;

4. Vernis à deux composants à base de (poly)cétimines et de polyisocyanates, d'isocyanurates ou d'isocyanates aliphatiques ou aromatiques ;

25 5. Vernis à deux composants à base de (poly)cétimines et d'une résine acrylate insaturée ou d'une résine polyacétoacétate ou d'un méthacryl-amidoglycolate de méthyle ;

30 6. Vernis à deux composants à base de polyépoxydes et de polyacrylates contenant des groupes carboxyle ou amino ;

7. Vernis à deux composants à base de résines acrylates contenant des groupes anhydrides et d'un constituant polyhydroxylé ou polyamino ;

35 8. Vernis à deux composants à base de polyépoxydes et d'anhydrides contenant des acrylates ;

9. Vernis à deux composants à base de (poly)oxazolines et de résines acrylates contenant des groupes anhydrides ou de résines acrylates insaturées ou

de polyisocyanates, d'isocyanurates ou d'isocyanates aliphatiques ou aromatiques ;

10. Vernis à deux composants à base de polymalonates et polyacrylates insaturés ;

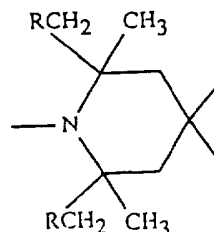
5 11. Vernis polyacrylates thermoplastiques à base de résines acrylate thermoplastiques ou de résines acrylates réticulées par un agent exogène en combinaison avec des résines de mélamine étherifiées ;

12. Système de vernis à base de résines acrylates
10 modifiées par des siloxanes ou par du fluor.

Les agents d'enduction conforme à l'invention contenant de préférence, au côté des constituants A et B, comme constituant C un agent photoprotecteur du type d'amines à empêchement stérique et/ou de
15 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazole, par exemple ceux indiqués dans la liste ci-dessus aux points 2.1 et 2.6 et 2.8.

Pour obtenir une stabilité à la lumière maximale, un intérêt est représenté avant tout par l'addition
20 d'amines à empêchement stérique citées dans la liste donnée au point 2.6. L'invention concerne donc un agent d'enduction qui contient au côté des constituants A et B comme constituant C un agent photoprotecteur du type d'amines à empêchement stérique.

25 Il s'agit de préférence d'un dérivé de 2,2,6,6-tétraalkylpipéridine qui contient au moins un groupe de formule :

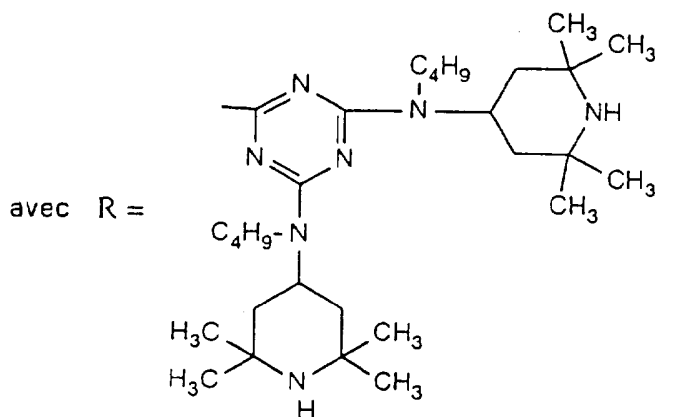
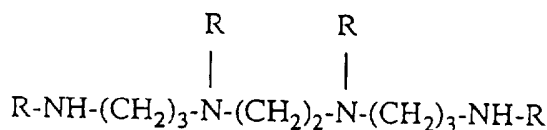


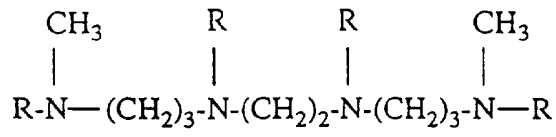
35 dans laquelle R est l'hydrogène ou le méthyle, plus particulièrement l'hydrogène.

On utilise le constituant C de préférence dans une quantité de 0,05 à 5 parties en poids pour 100 parties

en poids du liant solide.

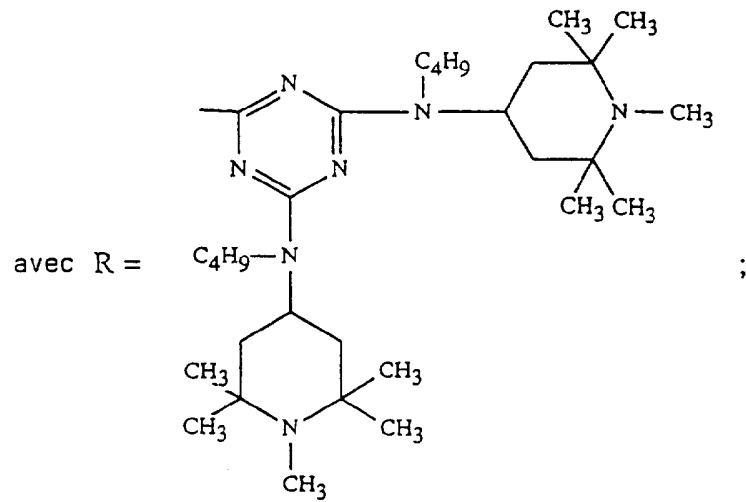
- Des exemples de dérivés de tétraalkylpipéridine utilisables comme constituant C sont contenus dans le document de brevet EP-A-356 677, pages 3 à 17, paragraphes a) à f). Les paragraphes cités de ce document de brevet EP-A sont en partie pris en compte dans la présente description. De manière particulièrement appropriée, on utilise les dérivés de tétraalkylpipéridine suivants :
- 10 succinate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle),
 sébacate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle),
 sébacate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridin-4-yle),
 butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyle)-malonate de di-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridin-4-yle),
 15 sébacate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle),
 1,2,3,4-tétracarboxylate de tétra-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle)-butane,
 1,2,3,4-tétracarboxylate de tétra-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridin-4-yle)-butane,
 20 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro-[5.1.11.2]-hénéicosane,
 8-acétyl-3-dodécyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tétraméthylspiro[4,5]-décan-2,4-dione,
 25 ou un composé de formules :





5

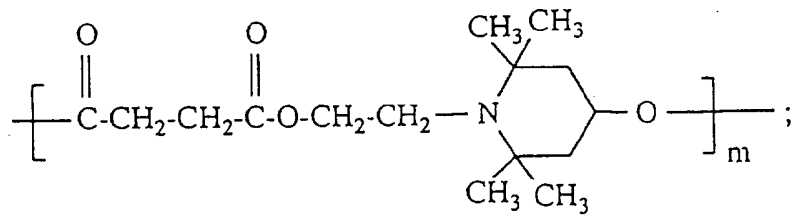
10



15

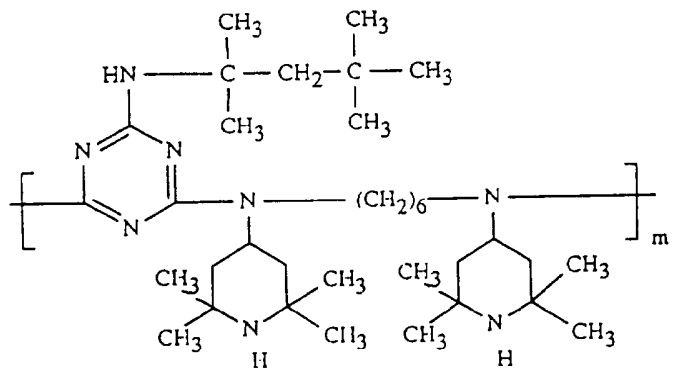
20

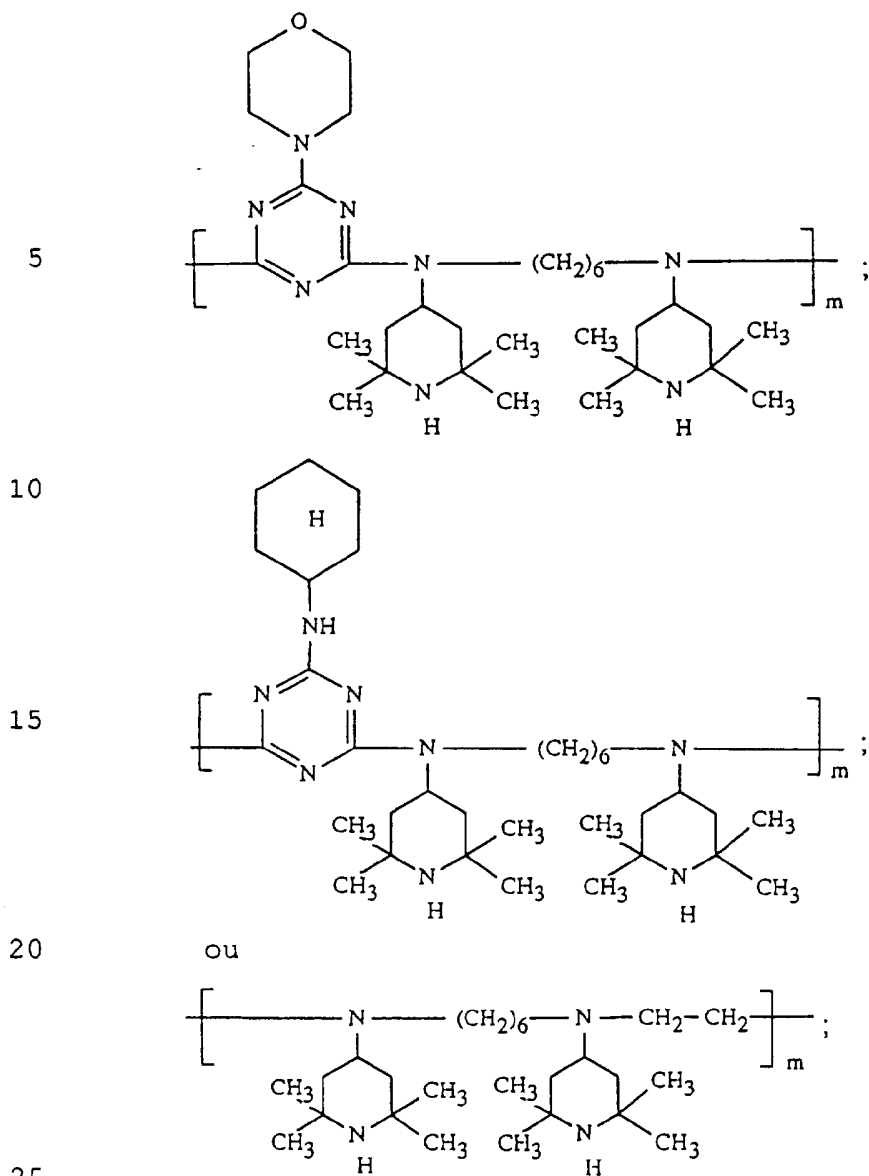
25



30

35





m allant de 5 à 50.

L'agent d'enduction peut contenir outre les
constituants A, B et éventuellement C d'autres
30 adjuvants, comme par exemple des solvants, pigments,
colorants, plastifiants, stabilisants, agents de
thixotropie, catalyseurs de séchage et/ou agents de
nivellement. Des constituants possibles sont par exemple
décrits par Ullmann's Encyclopedia of Industrial
35 Chemistry, 5^e éd., vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim
1991.

Des catalyseurs de séchage possibles ou bien des
catalyseurs de durcissement sont par exemple des

composés organométalliques, des amines, des résines contenant des groupes amino et/ou des phosphines. Les composés organométalliques sont par exemple les carboxylates de métaux, plus particulièrement des métaux
5 comme Pb, Mn, Co, Zn, Zr ou Cu, ou les chélates de métaux, plus particulièrement des métaux Al, Ti ou Zr comme par exemple les composés organo-étain.

Des exemples de carboxylates de métaux sont les stéarates de Pb, de Mn ou de Zn, les octoates de Co, de
10 Zn ou de Cu, les naphténates de Mn et de Co ou les linoléates, les résinates ou les tallates correspondants.

Des exemples de chélates de métaux sont les chélates d'aluminium, de titane ou de zirconium de
15 l'acétylacétone, de l'acétylacétate d'éthyle, de l'aldéhyde salicylique, du salicylaldoxime, de l'hydroxy-acétophénone ou du trifluoracétylacétate d'éthyle et des alcoxydes de ces métaux.

Des exemples de composés organo-étain sont l'oxyde
20 de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain ou le dioctoate de dibutylétain.

Des exemples d'amines sont avant tout les amines tertiaires, comme tributylamine, triéthanolamine, N-méthyl-diéthanolamine, N-diméthyl-éthanolamine,
25 N-éthylmorpholine, N-méthylmorpholine ou diazabicyclo-octane (triéthylène-diamine) ainsi que leurs sels. D'autres exemples sont les sels d'ammonium quaternaires, comme par exemple le chlorure de triméthylbenzyl-ammonium.

30 Les résines contenant des groupes amino sont en même temps agents liants et catalyseurs de durcissement. Des exemples sont des copolymères d'acrylate contenant des groupes amino.

En tant que catalyseurs de durcissement, on peut
35 utiliser aussi des phosphines, comme par exemple la triphénylphosphine.

Dans le cas d'agents d'enduction conformes à l'invention, il peut s'agir également d'agents

d'enduction durcissable par irradiation. Dans ce cas l'agent liant se compose essentiellement de composés monomères ou oligomères avec des liaisons à insaturation éthylénique, qui durcissent après application de rayonnement actinique, c'est-à-dire qui peuvent être transformés en une forme réticulée de haut poids moléculaire. S'il s'agit de systèmes réticulables par des rayons UV, celui-ci contient en règle générale de plus un photo-amorceur. Des systèmes correspondants sont décrits dans la publication citée ci-dessus, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e éd., vol. A18, pp. 451-453. Dans les agents d'enduction durcissables par irradiation, on peut utiliser également des mélanges de stabilisants conformes à l'invention sans addition d'amines à empêchement stérique.

Les agents d'enduction conformes à l'invention peuvent être déposés sur n'importe quel substrat, par exemple sur du métal, du bois, des matières plastiques ou des matières céramiques. De préférence, on les utilise dans le laquage des automobiles comme couche protectrice. Si la couche protectrice se compose de deux couches, dont la couche inférieure est pigmentée et la couche supérieure n'est pas pigmentée, on peut utiliser l'agent d'enduction conforme à l'invention dans la couche inférieure ou dans la couche supérieure ou dans les deux couches, mais de préférence dans la couche supérieure.

On peut déposer les agents d'enduction conformes à l'invention sur les substrats selon des procédés usuels, par exemple au pinceau, par pulvérisation, par coulée, par trempe ou électrophorèse ; voir entre autres Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e éd., vol. A18, pp. 491-500.

On peut effectuer le durcissement des enduits - en fonction du système de liant - à la température ambiante ou par chauffage. De préférence, on durcit les enduits à des températures de 50 à 150 °C, les vernis pulvérulents à des températures plus élevées.

Les enduits obtenus conformément à l'invention présentent une excellente stabilité à l'influence nocive de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur ; il convient d'attirer l'attention plus particulièrement sur
5 la bonne stabilité à la lumière et aux intempéries des revêtements ainsi obtenus, par exemple des vernis.

L'objet de l'invention est donc un revêtement, plus particulièrement un vernis, stabilisé par une portion du mélange conforme à l'invention contenant des
10 composés de formules I et II contre l'influence nuisible de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur. Le vernis est de préférence un vernis protecteur pour automobiles. L'invention englobe de plus un procédé pour la stabilisation d'un enduit à base de polymères organiques
15 contre la dégradation induite par la lumière, par l'oxygène et/ou par la chaleur, caractérisé en ce que l'on ajoute par mélange à l'agent d'enduction un mélange contenant un composé de formule I et un composé de formule II, ainsi que l'utilisation des mélanges
20 contenant des composés de formules I et II en tant que stabilisants dans les agents d'enduction contre la dégradation par la lumière, par l'oxygène et/ou par la chaleur.

Les agents d'enduction peuvent contenir un solvant
25 organique ou un mélange de solvants organiques, dans lequel l'agent liant est soluble. L'agent d'enduction peut être aussi une solution aqueuse ou une dispersion. Le véhicule peut être aussi un mélange d'un solvant organique et d'eau. L'agent d'enduction peut être un
30 vernis à haute teneur en solides ("high solids Lack") ou peut être exempt de solvant (par exemple vernis pulvérulent).

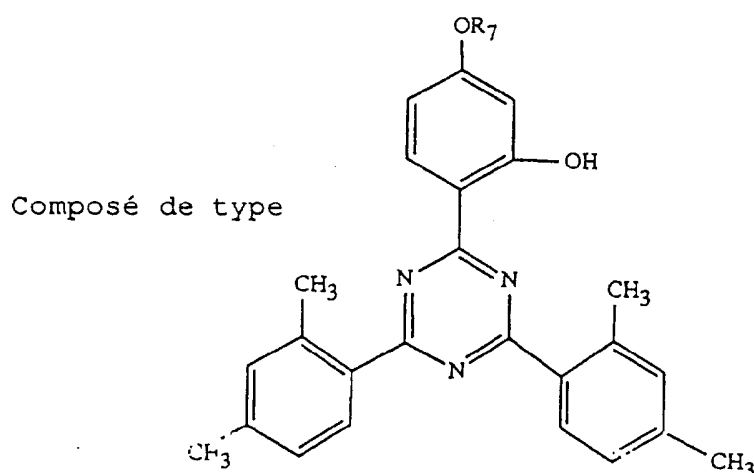
Les pigments peuvent être des pigments minéraux, organiques ou métalliques. De préférence, les agents
35 d'enduction conformes à l'invention ne contiennent pas de pigments et sont utilisés comme vernis transparents.

De même, on préfère l'utilisation des agents d'enduction comme vernis protecteurs pour des

applications dans l'industrie automobile, plus particulièrement comme couche protectrice pigmentée ou non pigmentée du vernis. L'utilisation comme couches se trouvant en dessous est également possible.

5 Les exemples ci-après décrivent l'utilisation plus en détail, sans qu'elle soit limitée à ces exemples. Dans les exemples, les parties sont des parties en poids et les pourcentages des pourcentages en poids ; si dans un exemple, on cite la température ambiante, on entend
10 une température dans l'intervalle de 20 à 25 °C. Ces indications s'appliquent, sauf si autrement indiqué.

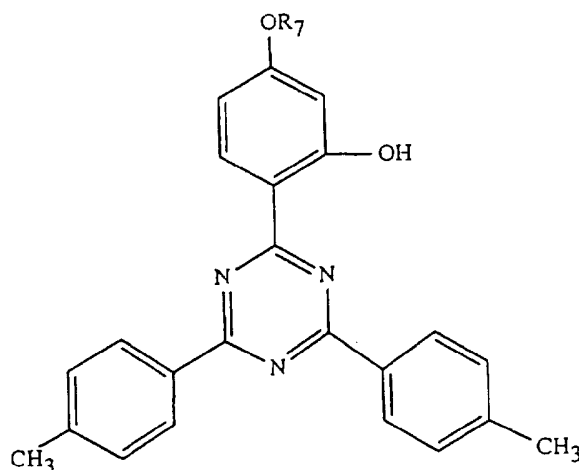
Les composés ci-après sont des exemples de composés individuels de formule I (le préfixe n signifie chaque fois un radical linéaire) :



Composé N°	R ₇
I/1	-CH ₂ -phényle
I/2	-CH ₂ CH ₂ OH
I/2a	-n-C ₈ H ₁₇
I/3	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
I/4	-CH ₂ CH ₂ OCOCH=CH ₂
I/5	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-n-C ₈ H ₁₇
I/5a	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-(CH ₂) ₃ -CH ₃
I/6	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₁₁₋₁₂ CH ₃
I/7	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O phényle

I/8	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
I/8a	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
I/9	
I/10	$-\text{CH}_2\text{COOH}$
I/11	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$
I/12	$-\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$
I/13	$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$
I/14	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
I/15	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
I/16	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$
I/17	$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHC}_8\text{H}_{17}$
I/18	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$
I/19	$-\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
I/20	
I/21	$-\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
I/22	$-\text{CH}_2\text{CONHC}_8\text{H}_{17}$
I/23	$-\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$
I/24	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
I/25	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

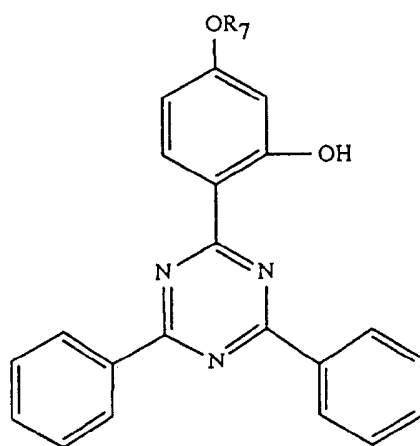
Composés de type



I/25	$\text{R}_7 = -\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
I/26	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
I/27	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}\text{-phényle}$
I/28	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{11-12}\text{CH}_3$ (Mélange)
I/28a	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$

I/29	
I/30	-CH ₂ COOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₈ H ₁₇
I/31	-CH ₂ phenyl
I/32	-CH ₂ CH=CH ₂
I/33	-CH ₂ CON(C ₄ H ₉) ₂
I/34	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₈ H ₁₇
I/35	
I/36	
I/37	-CO-OC ₆ H ₁₃
I/38	-CH ₂ CH ₂ Cl
I/39	-CH ₂ CH ₂ CN

Composés de type

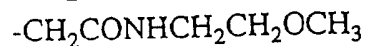


I/40	R ₇ = -(CH ₂) ₅ CH ₃
I/41	-CH ₂ CH(OH)phényle
I/42	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₁₁₋₁₂ CH ₃ (Mélange)
I/42a	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₈ H ₁₇
I/43	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCophényle
I/44	-CH ₂ CH(CH ₃)OCOCH ₃
I/45	-SO ₂ -C ₁₂ H ₁₅
I/46	

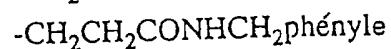
I/47



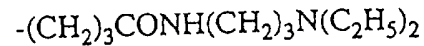
I/48



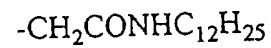
I/49



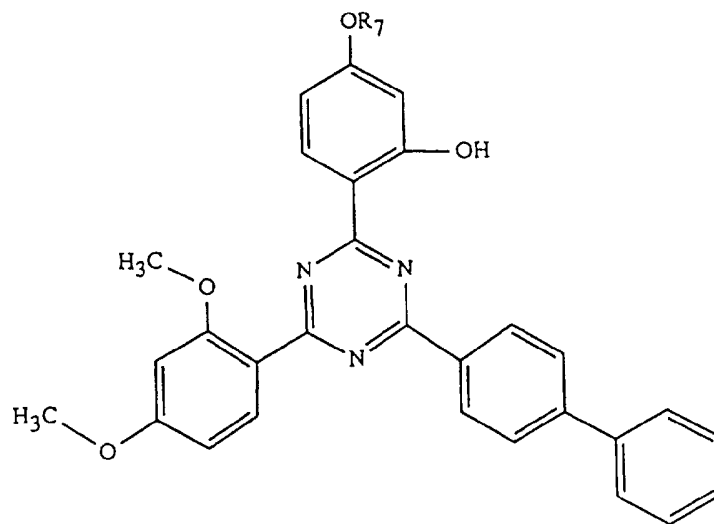
I/50



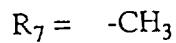
I/51



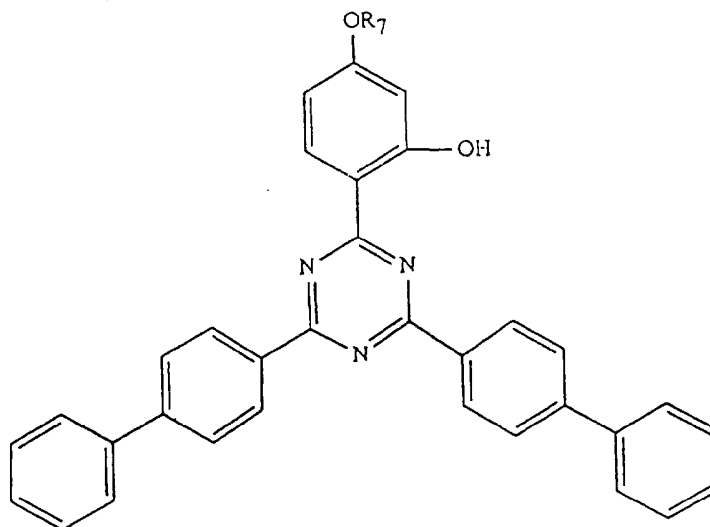
Composés de type



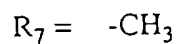
I/52



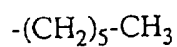
Composés de type



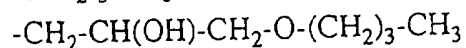
I/53



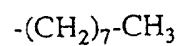
I/54



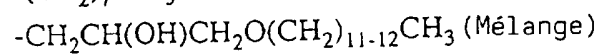
I/55



I/56

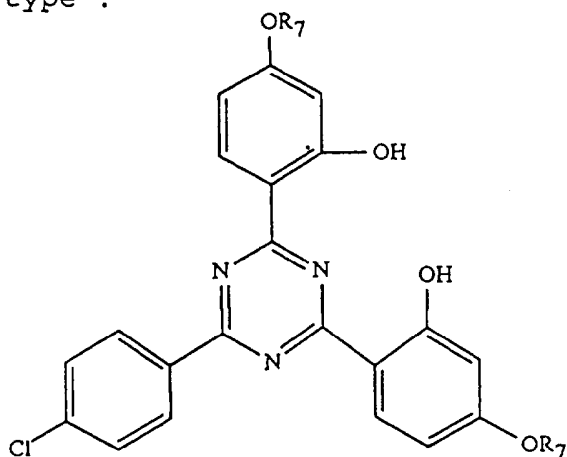


I/57

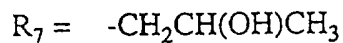


Les composés suivants sont des exemples de composés individuels de formule II :

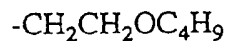
Composés de type :



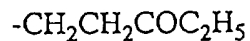
II/1



II/2



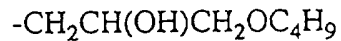
II/3



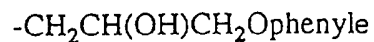
II/4



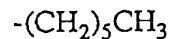
II/5



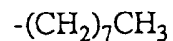
II/6



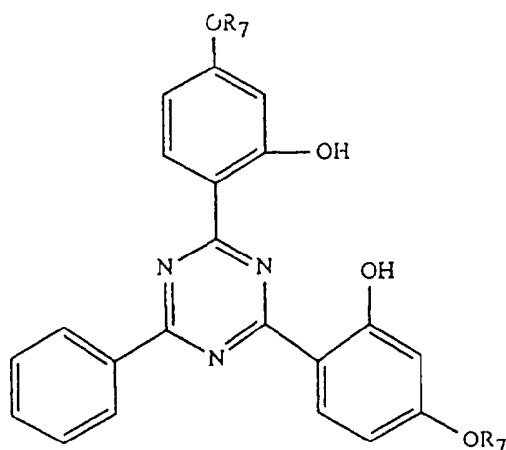
II/7



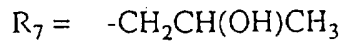
II/8



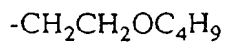
Composés de type :



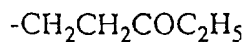
II/11



II/12

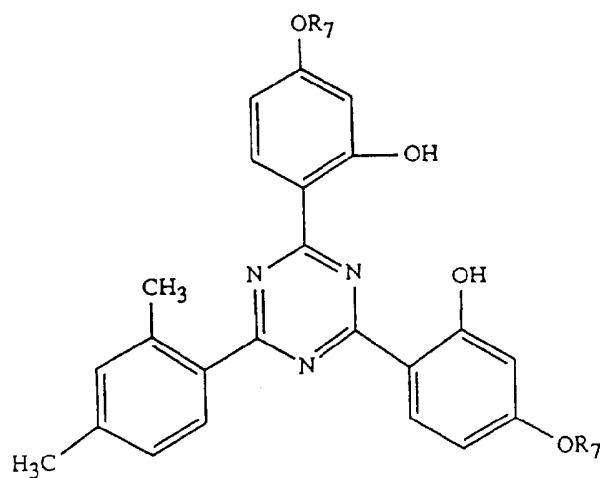


II/13



II/14	-CH ₂ COOC ₈ H ₁₇
II/15	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
II/15a	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₈ H ₁₇
II/16	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Ophenyle
II/17	-(CH ₂) ₅ CH ₃
II/18	-(CH ₂) ₇ CH ₃

Composés de type



II/19

R₇ = -n-C₈H₁₇

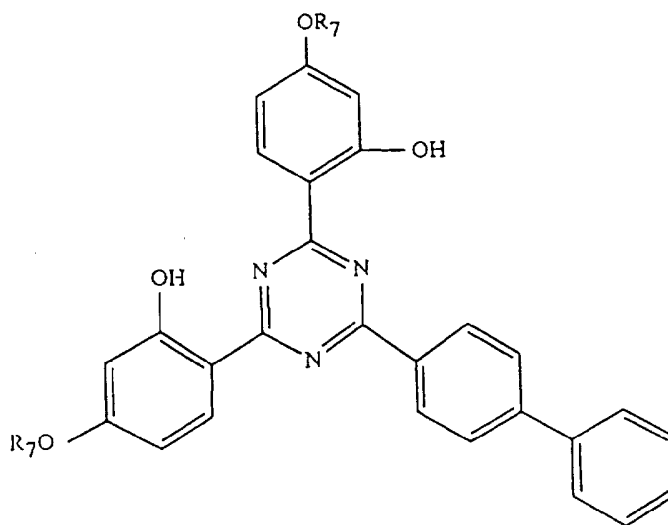
II/20

-CH₂CH(OH)CH₂OCH₂-CH(C₂H₅)-C₄H₉

II/21

-CH₂CH(OH)CH₂O-n-C₁₂H₂₅/n-C₁₃H₂₇ (Mélange)

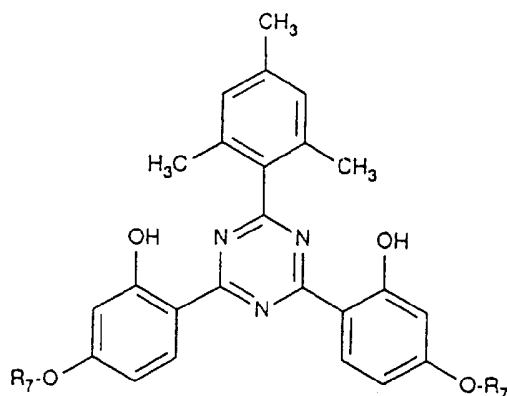
Composés de type



II/22

R₇ = H.

Composés de type



Nr.	R ₇
II/23	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₂ H ₅
II/24	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₄ H ₉ -n
II/25	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C(CH ₃) ₃
II/26	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
II/27	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
II/28	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-(-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅ / -CH(CH ₃)-C ₃ H ₇ -n) (1:1)
II/29	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₆ H ₁₃ -n
II/30	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉ -n
II/31	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₁₂ H ₂₅ (Mélange d'isomères)
II/32	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-C ₆ H ₅
II/33	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-(-C ₁₂ H ₂₅ / -C ₁₃ H ₂₇) (Mélange d'isomères)
II/34	C ₆ H ₁₃ -n
II/35	CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-C ₄ H ₉ -n
II/36	C ₈ H ₁₇ (Mélange d'isomères)
II/37	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₇₋₈ -CH ₃
II/38	CH(CH ₃)-CO-O-C ₂ H ₅
II/39	CH(C ₄ H ₉ -n)-CO-OC ₂ H ₅
II/40	-(CH ₂) ₅ -CO-O-C ₂ H ₅
II/41	CH(C ₂ H ₅)-CO-OC ₂ H ₅
II/42	CH(CH ₃) ₂ -CO-OC ₂ H ₅
II/43	CH(C ₂ H ₅)-CO-OC ₈ H ₁₇ (Mélange d'isomères)
II/44	CH ₂ -CH(O-CO-CH ₃)-CH ₂ -O-C ₄ H ₉ -n
II/45	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CH=CH ₂
II/46	CH ₂ -CH(OH)-C ₄ H ₉ -n
II/47	CH ₂ -CH(OH)-(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂
II/48	CH ₂ -CH(OH)-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂
II/49	

On a préparé des mélanges selon le tableau suivant
A par dissolution des composés indiqués dans du xylène :

TABLEAU A

**MELANGE DE COMPOSES DE FORMULE I ET DE COMPOSES DE
FORMULE II DANS DU XYLENE ;
INDICATIONS QUANTITATIVES EN PARTIES EN POIDS (PP)**

5

Composé de formule I	Composé de formule II
1 PP I/5a	1 PP II/17
1 PP I/6	1 PP II/17
1 PP I/24	1 PP II/17
1 PP I/40	1 PP II/17
3 PP I/5a	1 PP II/17
3 PP I/6	1 PP II/17
3 PP I/24	1 PP II/17
3 PP I/40	1 PP II/17
1 PP I/6	1 PP II/21
1 PP I/24	1 PP II/19
1 PP I/6	1 PP II/19
2 PP I/24	1 PP II/21
3 PP I/5a	1 PP II/15
1 PP I/5a	3 PP II/15

10 **EXEMPLES D'APPLICATION**

1. Brillant d'un vernis métallique bicouche

On essaie les mélanges de stabilisant conformes à l'invention dans un vernis transparent de composition suivante :

15

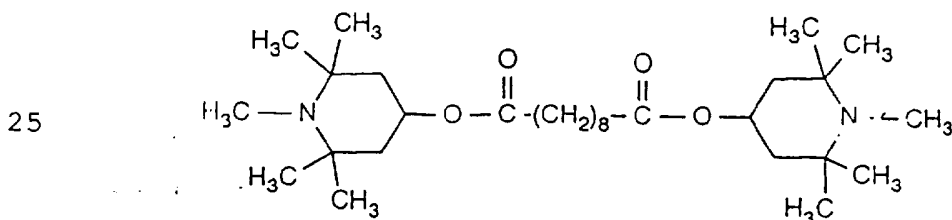
Synthacryl® SC 303 ¹⁾	27,51
Synthacryl® SC 370 ²⁾	23,34
Maprenal® MF 650 ³⁾	27,29
Acétate de butyle/butanol (37/8)	4,33
Isobutanol	4,87
Solvesso® 150 ⁴⁾	2,72
Huile cristalline K-30 ⁵⁾	8,74
Agent nivelant Baysilon® MA ⁶⁾	1,20
	100,00 g

1) Résine acrylique, société Hoechst AG ; solution à 65 % dans du xylène/butanol 26:9

- 2) Résine acrylique, société Hoechst AG ; solution à 75 % dans Solvesso® 100 4)
- 3) Résine de mélamine, société Hoechst AG ; solution à 55 % dans l'isobutanol
- 5 4) Mélange d'hydrocarbures aromatiques, plage d'ébullition de 182 à 203 °C (Solvesso® 150), respectivement de 161 à 178 °C (Solvesso® 100) ; fabricant : société ESSO
- 10 5) Mélange d'hydrocarbures aliphatiques, plage d'ébullition de 145 à 200 °C ; fabricant : société Shell
- 6) 1 % dans Solvesso® 150 4) ; fabricant : société Bayer AG.

15 On ajoute au vernis transparent 1,5 % du mélange à essayer sous forme de solution dans environ 5 à 10 g de xylène, par rapport à la teneur en solides du vernis.

On a préparé quelques autres échantillons de vernis qui contenaient de plus du mélange conforme à 20 l'invention, 0,5 % du composé



(composé A) par rapport à la teneur en solides dans le vernis. En tant que comparaison, on a utilisé un vernis transparent qui ne contenait pas d'agent protecteur.

30 On dilue le vernis transparent avec du Solvesso® 100 jusqu'à ce qu'il soit apte à la pulvérisation et on le pulvérise sur une tôle d'aluminium prétraité (coil coat, charge, vernis de base métallisé bleu clair) et on 35 cuit à 130 °C pendant 30 minutes. Il en résulte une pellicule sèche d'une épaisseur de 40 à 50 µm de vernis transparent.

Ensuite, on a essayé les échantillons dans un

appareil d'exposition aux intempéries UVCON® de la société Atlas Corp. (lampes UVB-313) dans un cycle de 8 heures d'exposition aux rayons UV à 70 °C et 4 heures de condensation à 50 °C. D'autres échantillons ont été
5 essayés dans des conditions atmosphériques dans la nature.

On a mesuré sur les échantillons, à des intervalles réguliers, le brillant de la surface (brillant sous 20 °C selon la norme DIN 67530). Les
10 résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après.

TABEAU 1
BRILLANT SOUS 20 ° SELON LA NORME DIN 67530
APRES EXPOSITION AUX INTEMPERIES DANS UVCON

15

Quantité en stabilisants			Brillant sous 20° après exposition aux intempéries pendant				
Type I	Type II	A	0 h	400 h	800 h	1200 h	1600 h
Sans	Sans	Sans	87	74	62	24	
0,75 % I/6	0,75 % II/21	Sans	87	82	78	62	
0,75 % I/24	0,75 % II/19	Sans	87	79	74	63	
0,75 % I/6	0,75 % II/19	Sans	87	77	68	68	
1,00 % I/24	0,5 % II/21	Sans	87	80	71	71	
1,125 % I/5a	0,375 % II/15	Sans	87	79	79	69	
0,375 % I/5a	1,125 % II/5	Sans	87	88	81	60	
Sans	Sans	0,5 % A	89	83	68	54	2*
0,75 % I/6	0,75 % II/21	0,5 % A	89	90	87	89	89
0,75 % I/24	0,75 % II/19	0,5 % A	89	90	87	91	
0,75 % I/6	0,75 % II/19	0,5 % A	89	90	87	90	89
1,00 % I/24	0,5 % II/21	0,5 % A	89	90	87	91	89
1,125 % I/5a	0,375 % II/15	0,5 % A	89	89	87	90	88
0,375 % I/5a	1,125 % II/15	0,5 % A	89	90	88	91	89

* Fissuration

Les échantillons stabilisés conformément à l'invention présentent une meilleure stabilité aux intempéries (brillant, résistance à la fissuration) que
20 l'échantillon témoin non stabilisé.

2. Perte en absorbeur d'UV au cours de l'exposition aux intempéries

On pulvérise un vernis transparent comme décrit au

point 1 sur des plaques de verre prétraitées et on cuit à 130 °C pendant 30 minutes. Il en résulte une épaisseur de pellicule sèche de 20 µm de vernis transparent.

On expose les échantillons aux intempéries dans un
 5 appareil d'exposition aux intempéries UVCON® de la société Atlas (lampe UVB 313) dans un cycle de 8 heures d'exposition aux rayons UV à 70 °C et de 4 heures de condensation à 50 °C. Avant exposition aux intempéries et après 2000 heures d'exposition aux intempéries,
 10 mesure à l'aide d'un spectromètre UV/VIS (Perkin-Elmer, type Lambda 5 ; changement dans l'absorption pour le pic des ondes longues) la perte en absorbeur d'UV.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2
 15 suivant.

TABLEAU 2

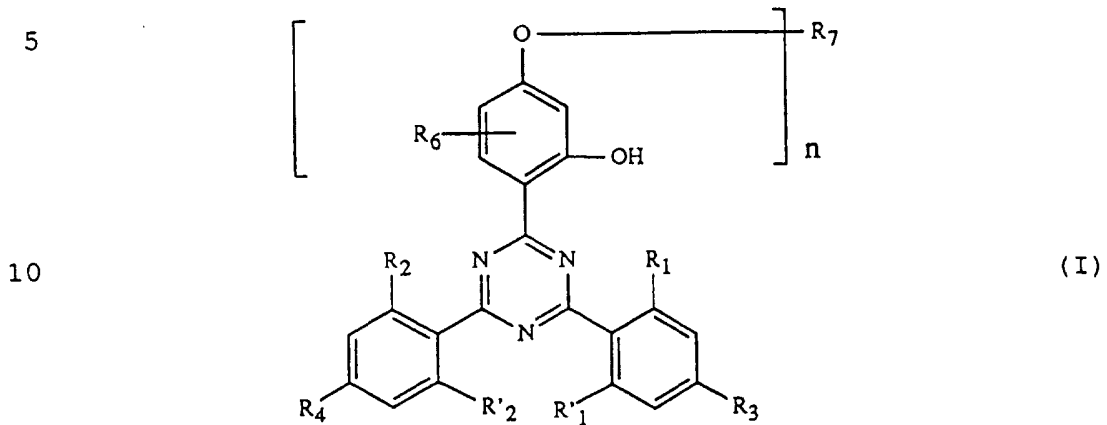
PERTE EN ABSORBEUR D'UV APRES 2000 HEURES D'EXPOSITION AUX
 INTEMPERIES DANS UVCON

Quantité en stabilisants		Longueur d'ondes utilisée pour la mesure (nm)	Perte (%)
Type I	Type II		
1,5 % I/6	Sans	339	36,1
Sans	1,5 % II/6	355	43,1
0,75 % I/6	0,75 % II/21	345	29,1

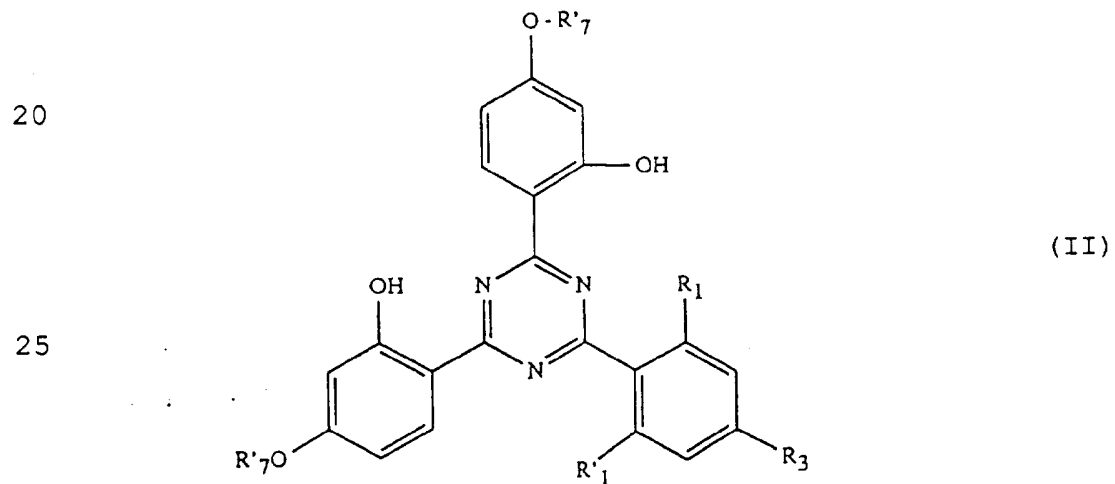
20 A partir des résultats du tableau 2, il est évident qu'on peut réduire considérablement la perte en absorbeur d'UV en utilisant le mélange conforme à l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Mélange contenant un composé de formule I :

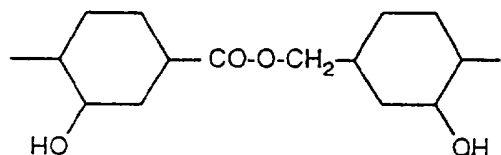


15 et un composé de formule II :



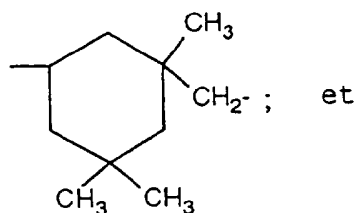
30 dans lesquelles n vaut 1 ou 2 ;
 R₁, R'₁, R₂ et R'₂, indépendamment l'un de l'autre,
 représentent H, alkyle en C₁-C₁₂ ; alcényle en C₂-C₆ ;
 alcoxy en C₁-C₁₂ ; alcénoxy en C₂-C₁₈ ; halogène ;
 trifluorométhyle ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; phényle ;
 35 phényle substitué par alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈
 ou halogène ; phényloxy ; ou phényloxy substitué par
 alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ;
 R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent

- H, alkyle en C₁-C₁₂ ; alcényle en C₂-C₆ ; alcoxy en C₁-C₁₂ ; cycloalcoxy en C₅-C₁₂ ; alcénoxy en C₂-C₁₈ ; halogène ; trifluorométhyle ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; phényle ; phényle substitué par alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ; phényloxy ; ou phényloxy substitué par alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ;
- R₆ représente l'hydrogène, alkyle en C₁-C₂₄, cycloalkyle en C₅-C₁₂ ou phénylalkyle en C₇-C₁₅ ;
- 10 R₇, dans le cas où n = 1, et R'₇, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou alkyle en C₁-C₁₈ ; ou alkyle en C₁-C₁₂ qui est substitué par OH, alcoxy en C₁-C₁₈, allyloxy, halogène, -COOH, -COOR₈, -CONH₂, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀), -NH₂, -NHR₉, -N(R₉)(R₁₀), -NHCOR₁₁, 15 -CN, -OCOR₁₁, phénoxy et/ou phénoxy substitué par alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ; ou R₇ représente alkyle en C₃-C₅₀, qui est interrompu par -O-, et qui peut être substitué par OH ; ou R₇ représente alcényle en C₃-C₆ ; glycidyle ; cycloalkyle en C₅-C₁₂ ; 20 cyclohexyle substitué par OH, alkyle en C₁-C₄ ou -OCOR₁₁ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ non substitué ou substitué par OH, Cl ou CH₃ ; représente aussi -CO-R₁₂ ou -SO₂-R₁₃ ;
- R₇, dans le cas où n = 2, représente alkylène en C₂-C₁₆, 25 alcénylène en C₄-C₁₂, xylylène ou alky'lène en C₃-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par OH, ou un groupe d'une des formules -CH₂CH(OH)CH₂O-R₂₀-OCH₂CH(OH)CH₂, -CO-R₂₁-CO-, -CO-NH-R₂₂-NH-CO-, -(CH₂)_m-COO-R₂₃-OOC-(CH₂)_m, dans lesquelles m va de 1 30 à 3, ou



R₈ représente alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ; alkyle en C₃-C₅₀ interrompu par O, NH, NR₉ ou S et/ou

- substitué par OH ; alkyle en C₁-C₄ substitué par P(O)(OR₁₄)₂, -NR₉(R₁₀) ou -OCOR₁₁ et/ou OH ; glycidyle ; cyclohexyle ; phényle ; (alkyl en C₇-C₁₄)phényle ou phénylalkyle en C₇-C₁₁ ;
- 5 R₉ et R₁₀, indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C₁-C₁₂ ; alcoxyalkyle en C₃-C₁₂ ; dialkylamino-alkyle en C₄-C₁₆ ou cycloalkyle en C₅-C₁₂ ou R₉ et R₁₀, ensemble, représentent azaalkylène ou oxaalkylène ou alkylène en C₃-C₉ ;
- 10 R₁₁ représente alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ou phényle ; ou représente alkyle en C₃-C₅₀ qui est interrompu par -O- et qui peut être substitué par OH ; R₁₂ représente alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ; phényle ; alcoxy en C₁-C₁₈ ; alcényloxy en C₃-C₁₈ ;
- 15 alcoxy en C₃-C₅₀ interrompu par O, NH, NR₉ ou S et/ou substitué par OH ; cyclohexyloxy ; phénoxy ; (alkyl en C₇-C₁₄)phénoxy ; phénylalcoxy en C₇-C₁₁ ; (alkyl en C₁-C₁₂)amino ; phénylamino ; tolylamino ou naphtylamino ;
- 20 R₁₃ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; phényle ; naphtyle ou (alkyl en C₇-C₁₄)phényle ; R₁₄ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; méthylphényle ou phényle ;
- R₂₀ représente alkylène en C₂-C₁₀ ; alkylène en C₄-C₅₀ qui
- 25 est interrompu par O, phénylène ou un groupe -phénylène-X-phénylène-, où X représente -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- ou C(CH₃)₂- ;
- R₂₁ représente alkylène en C₂-C₁₀, oxaalkylène en C₂-C₁₀, thiaalkylène en C₂-C₁₀, arylène en C₆-C₁₂ ou alcénylène
- 30 en C₂-C₆ ;
- R₂₂ représente alkylène en C₂-C₁₀, phénylène, tolylène, diphénylèneméthane ou un groupe



R₂₃ représente alkylène en C₂-C₁₀ ou alkylène en C₄-C₂₀ interrompu par O.

2. Mélange selon la revendication 1, contenant pour 1 partie en poids de composé de formule I, 0,2 à 5 parties en poids de composé de formule II.

3. Mélange selon la revendication 1, dans lequel dans les formules I et II,
 R₁, R'₁, R'₂ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alcoxy en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ ;
 10 R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent H, alkyle en C₁-C₁₂, alcényle en C₂-C₆, alcoxy en C₁-C₁₂, Cl, F, phényle ou phényloxy ;
 R₇, dans le cas où n = 1, et R'₇ représentent l'hydrogène ou alkyle en C₁-C₁₈, allyle, glycidyle ou benzyle ; ou représentent alkyle en C₁-C₁₂, qui est
 15 substitué par OH, alcoxy en C₁-C₁₈, phénoxy, -COOR₈, -CONHR₉, -CON(R₉)(R₁₀) et/ou -OCOR₁₁ ; ou R₇ représente -(CH₂CHR₁₅-O)₁-R₁₈ ou -CH₂-CH(OH)CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)₁-R₁₈, i étant un nombre dans l'intervalle de 1 à 12 ;
 20 R₇, dans le cas où n = 2, représente alkylène en C₂-C₁₆, alcénylène en C₄-C₁₂, xylylène ou alkylène en C₃-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par OH ;
 R₈ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; alcényle en C₃-C₁₈ ; alkyle en C₃-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par
 25 OH ; ou alkyle en C₁-C₄ substitué par P(O)(OR₁₄)₂ ;
 R₉ et R₁₀, indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C₁-C₈ ou cyclohexyle ; ou R₉ et R₁₀, ensemble, représentent pentaméthylène ou 3-oxapentaméthylène ;
 R₁₁ représente alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₅ ou phényle ; ou représente alkyle en C₃-C₂₀ qui est
 30 interrompu par -O- et qui peut être substitué par OH ;
 et
 R₁₄ représente alkyle en C₁-C₄ ;
 R₁₅ représente H ou méthyle ; et
 35 R₁₈ représente H, alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou (alkyl en C₇-C₁₀)phényle.

4. Mélange selon la revendication 1, dans lequel dans les formules I et II,

n vaut 1 ;

R₇ et R'₇ représentent l'hydrogène ; alkyle en C₁-C₁₈ ;
 alkyle en C₁-C₁₂ substitué par OH, alcoxy en C₁-C₁₈,
 -COOR₈ -CON(R₉)(R₁₀), phénoxy et/ou -OCOR₁₁ ; ou
 5 représentent glycidyle ou benzyle ; ou R₇ représente
 -(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈, ou -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-(CH₂CHR₁₅-O)_i-R₁₈,
 i étant un nombre dans l'intervalle de 2 à 12 ;
 R₈ représente alkyle en C₁-C₁₂ ; alcényle en C₃-C₁₂ ;
 alkyle en C₆-C₂₀ interrompu par O et/ou substitué par
 10 OH ; ou représente alkyle en C₁-C₄ substitué par
 P(O)(OR₁₄)₂ ;
 R₉ et R₁₀ représentent alkyle en C₄-C₈ ;
 R₁₁ représente alkyle en C₁-C₈ ou alcényle en C₂-C₃ ; ou
 représente alkyle en C₃-C₂₀ qui est interrompu par -O-
 15 et qui peut être substitué par OH ;
 R₁₄ représente alkyle en C₁-C₄ ;
 R₁₅ représente l'hydrogène ; et
 R₁₈ représente H, alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou (alkyl en
 C₇-C₁₀)phényle.

20 5. Mélange selon la revendication 1, dans lequel
 dans les formules I et II,
 n vaut 1 ;
 R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent
 l'hydrogène ou méthyle ou méthoxy ;
 25 R'₁ et R'₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent
 l'hydrogène ou méthyle ;
 R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent
 H, Cl, alkyle en C₁-C₄, allyle, alcoxy en C₁-C₄ ou
 phényle ;
 30 R₆ est l'hydrogène ;
 R₇ et R'₇ sont alkyle en C₁-C₁₈ ou benzyle ; ou
 représentent alkyle en C₂-C₆ substitué par OH, alcoxy en
 C₁-C₁₈, phénoxy, -COOR₈ et/ou -OCOR₁₁ ;
 R₈ représente alkyle en C₁-C₈ ou alcényle en C₃-C₈ ; et
 35 R₁₁ représente alkyle en C₁-C₄ ou alcényle en C₂-C₃.

6. Mélange selon la revendication 1, dans lequel
 dans les formules I et II, n vaut 1 ;
 R₁ et R₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent

- l'hydrogène, méthoxy ou méthyle ;
R'₁ et R'₂ représentent l'hydrogène ;
R₃ et R₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent
l'hydrogène, phényle, méthoxy ou méthyle ;
5 R₆ est l'hydrogène ;
R₇ et R'₇, indépendamment l'un de l'autre, sont alkyle
en C₁-C₁₈ ou un groupe -CH₂CH(OH)CH₂OR₁₉ ; et R₁₉
représente alkyle en C₁-C₁₈, phényle ou alcénoyle en
C₃-C₅.
- 10 7. Composition contenant
- A) une matière organique sensible à la dégradation
induite par la lumière, par l'oxygène et/ou par la
chaleur et
- B) en tant que stabilisant un mélange contenant un
15 composé de formule I et un composé de formule II.
8. Composition selon la revendication 7,
contenant pour 100 parties en poids du constituant A,
0,01 à 15 parties en poids du constituant B.
9. Composition selon la revendication 7,
20 contenant outre les constituants A et B un ou plusieurs
stabilisants ou d'autres adjuvants.
10. Composition selon la revendication 7,
contenant en tant que constituant A un polymère
organique synthétique.
- 25 11. Composition selon la revendication 7,
contenant en tant que constituant A un polymère
thermoplastique, un agent liant pour des enduits ou une
matière photographique.
12. Composition selon la revendication 11,
30 contenant en tant que constituant A un liant pour des
enduits ainsi qu'un autre constituant d'un ou plusieurs
stabilisants choisis parmi les agents photoprotecteurs
du type d'amines à empêchement stérique et/ou de
2-hydroxy-phényl-2H-benzotriazoles.
- 35 13. Procédé pour la stabilisation de matière
organique contre la dégradation induite par la lumière,
par l'oxygène et/ou par la chaleur, caractérisé en ce
que l'on ajoute à celle-ci en tant que stabilisant un

mélange selon la revendication 1 contenant un composé de formule I et un composé de formule II.

14. Utilisation d'un mélange selon la revendication 1, contenant un composé de formule I et un
5 composé de formule II pour la stabilisation de matière organique contre la dégradation induite par la lumière, par l'oxygène et/ou par la chaleur.



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 5900
BE 9600040

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.6)
A	EP-A-0 442 847 (CIBA-GEIGY) * page 2, ligne 26 - page 3, ligne 24 * * page 4, ligne 45 - page 10, ligne 28 * * revendications 1,6,7,9 * ---	1,2,7, 9-11	C08K5/00 C09D201/00 //(C08K5/00, 5:3492,5:3492)
A,D	EP-A-0 434 608 (CIBA-GEIGY) * page 12, alinéa 1; revendication 1; tableaux * ---	1,2,7,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C08K C09D
A,D	EP-A-0 483 488 (CIBA-GEIGY) * page 5, ligne 23 - ligne 27; revendications 1,8 * ---	1,2,7,9	
A,D	BE-A-643 432 (CIBA) * page 3, ligne 22 - ligne 31; revendications A,B; exemples * -----	1,2,7	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 Juin 1996		Engel, S	
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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</p>			

1

EPO FORM 1503 01.82 (P/MC/6)

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

BO 5900
BE 9600040

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.

20-06-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-442847	21-08-91	CA-A- 2036346	17-08-91
		DE-D- 59106390	12-10-95
		JP-A- 4214785	05-08-92
		US-A- 5322868	21-06-94

EP-A-434608	26-06-91	CA-A- 2031400	06-06-91
		JP-A- 4154772	27-05-92

EP-A-483488	06-05-92	AU-B- 646503	24-02-94
		AU-B- 8680791	30-04-92
		CA-A- 2054256	30-04-92
		JP-A- 4266943	22-09-92
		US-A- 5461151	24-10-95

BE-A-643432	06-08-64	DE-B- 1216875	
		FR-A- 1385798	07-05-65
		GB-A- 1061521	
		NL-C- 130993	
		NL-A- 6400983	10-08-64
		SE-B- 323387	04-05-70
		US-A- 3244708	05-04-66
