



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007065A3

NUMERO DE DEPOT : 09400157

Classif. Internat. : C08G

Date de délivrance le : 07 Mars 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 10 Février 1994 à 14H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : NOUVEAUX COMPOSES DE TYPE PIPERIDINE-TRIAZINE APPROPRIES EN TANT QUE STABILISATEURS DE MATIERES ORGANIQUES.

PRIORITE(S) 11.02.93 IT ITA93MI0247

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 07 Mars 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur.

Nouveaux composés de type pipéridine-triazine appropriés en tant que stabilisateurs de matières organiques.

5

La présente invention concerne de nouveaux composés piréridine-triazine, leur utilisation en tant que stabilisants contre la lumière, stabilisants à la chaleur et anti-oxydants pour des matières organiques, plus particulièrement des polymères synthétiques, et les matières organiques ainsi stabilisées.

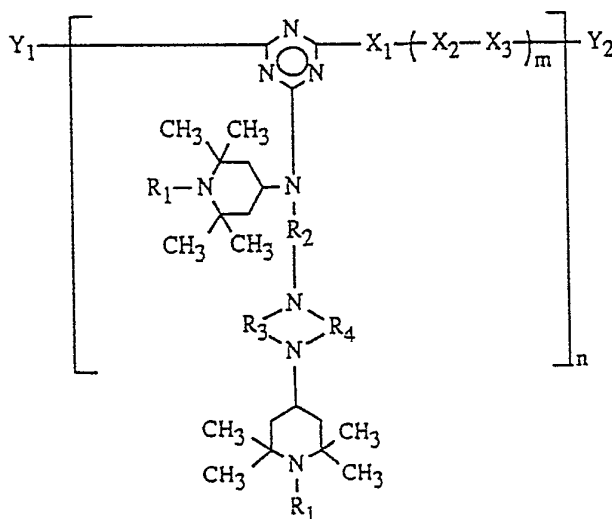
On connaît l'utilisation en tant que stabilisant pour les polymères synthétiques, des oligomères et des co-oligomères de la triazine contenant des groupes 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine tels que revendiqués dans les brevets US 4 086 204, 4 315 859, 4 331 586, 4 335 242, 4 412 020, 4 459 395, 4 477 615, 4 547 548, 4 696 961 et 4 889 882, les brevets européens 117 229, 217 149, 354 185, 435 828, 462 069, 468 928, 479 724 et 548 015 et le brevet japonais 63-196 654.

La présente invention concerne de nouveaux composés répondant à la formule (I) :

25

30

35



(I)

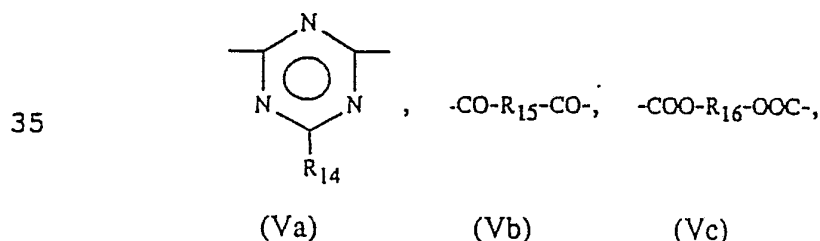
dans laquelle R_{11} a l'une quelconque des significations
données pour R_1 ;

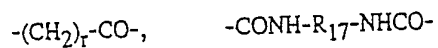
R_5 est choisi dans le groupe formé par les alkylène en
 C_2-C_{12} , alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3
5 atomes d'oxygène ou par 1 ou 2 groupes $R_{12}-N-$, où R_{12} a

l'une quelconque des significations données pour R_{10} , ou
est choisi dans le groupe formé par les acyle en C_1-C_8
ou (alcoxy en C_1-C_8) carbonyle, ou R_5 est choisi dans le
10 groupe formé par les cycloalkylène en C_5-C_7 ,
(cycloalkylène en C_5-C_7) di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène
en C_1-C_4) di(cycloalkylène en C_5-C_7), (alkylène en C_1-C_4)
di(cycloalkylène en C_5-C_7), (alkylène en C_1-C_4) diphénylène ou
15 (alkylène en C_1-C_4) diphénylène, chaque groupe
phénylène étant non substitué ou substitué par 1 ou 2
alkyles en C_1-C_4 , ou R_5 est un groupe de formule (IV) :



dans laquelle R_{13} est un alkylène en C_2-C_6 ; A_3 est une
liaison directe ou un groupe $-CH_2-$, p est 0, 1, 2 ou 3 ;
25 R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents,
sont un alkylène en C_2-C_6 , q est zéro ou 1 ; R_8 est
défini comme ci-dessus pour R_{10} , et R_9 est l'hydrogène
ou un alkyle en C_1-C_4 ; X_2 est un alkylène en C_2-C_{12} ,
alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes
30 d'oxygène, le 2-hydroxytriméthylène, le phénylène-
diméthylène, un carbonyle ou un des groupes répondant
aux formules (Va) à (Ve) :





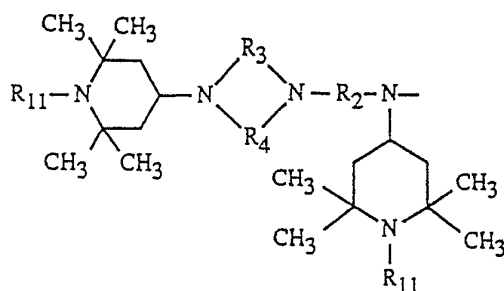
5

(Vd)

(Ve)

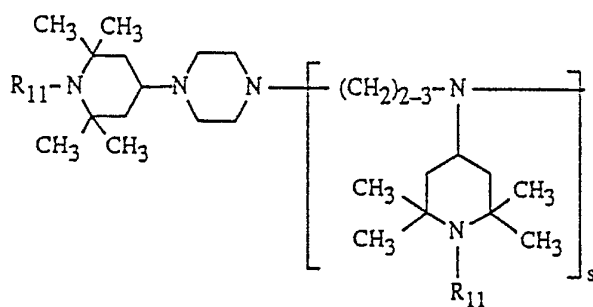
dans lesquelles R_{14} est un des groupes répondant aux
10 formules (VIa) à (VIId) :

15



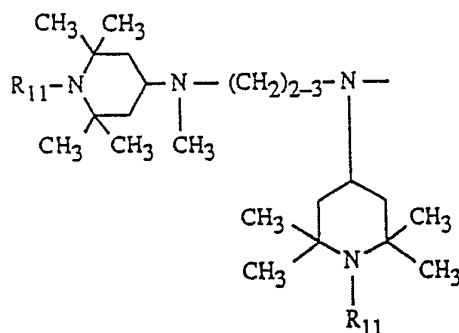
(VIa)

20



(VIb)

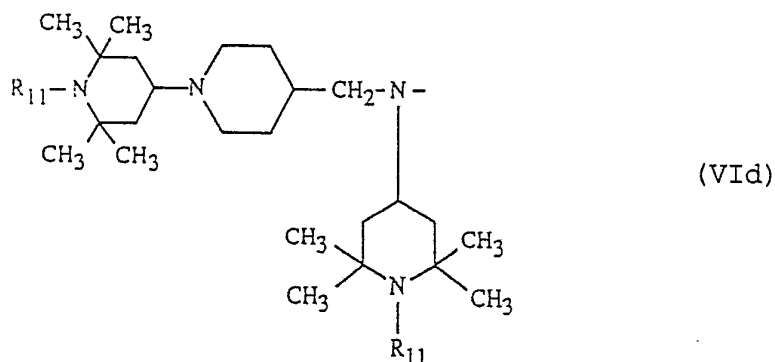
30



(VIc)

35

- 5 -



5

dans lesquelles R_2 , R_3 , R_4 et R_{11} ont les significations
 définies ci-dessus et s est zéro ou 1, ou R_{14} est un
 10 groupe répondant à la formule (VII) :



15

dans laquelle A_6 est une liaison directe, $-O-$, $-CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-$ ou CH_3-N- , ou R_{14} est un groupe $R_{18}O-$ ou $R_{19}-N-$,
 20

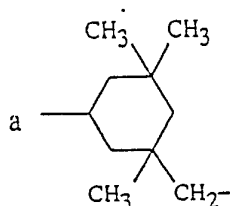
|

R_{20}

dans lesquels R_{18} , R_{19} et R_{20} , qui peuvent être
 identiques ou différents, ont l'une quelconque des
 significations données pour R_{10} ou sont un alcényle en
 25 C_3-C_{18} , le tétrahydrofurfuryle, un phényle qui est non
 substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1-C_4 ,
 ou par des alcoxy en C_1-C_4 , ou alkyle en C_2-C_4 qui sont
 substitués dans la position 2, 3 ou 4 par un alcoxy en
 C_1-C_8 ou par un di(alkyl en C_1-C_4)amino ou par un groupe
 30 de formule (VII) ;

R_{15} est une liaison directe, les alkylène en C_1-C_{12} ,
 alkylidène en C_2-C_{20} , cyclohexylène, méthylcyclohexylène
 ou phénylène ;

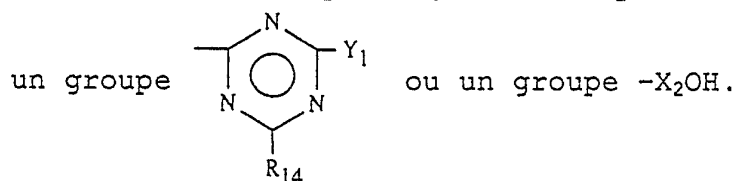
R_{16} a l'une quelconque des significations données pour
 35 R_5 , r est un nombre entier de 1 à 10, et R_{17} a l'une
 quelconque des significations données pour R_5 , ou est un
 groupe



5

m est zéro, 1, 2, 3 ou 4 et n est un nombre de 1 à 50, à la condition que n est 1, seulement si m est différent de zéro ;

Y₁ et Y₂ sont des groupes terminaux qui peuvent avoir des significations différentes en fonction du type et des rapports molaires des réactifs utilisés pour leur préparation. Plus particulièrement, Y₁ peut être Cl, OH, ONa, OK, un groupe R₁₄ ou un groupe -X₁Z ou -X₃Z, où Z est l'hydrogène, un méthyle, un benzyle un acyle en C₁-C₈ ou un (alcoxy en C₁-C₈) carbonyle et Y₂ peut être Z,



Des exemples d'alkyles ne contenant pas plus de 18 atomes de carbone sont les méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, 2-butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, 2-pentyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, t-octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle et octadécyle.

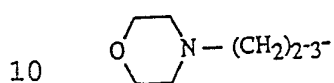
Des exemples d'alkyles en C₂-C₄ substitués par un alcoxy en C₁-C₈, de préférence par un alcoxy en C₁-C₄, plus particulièrement par le méthoxy ou l'éthoxy, sont les 2-méthoxyéthyle, 2-éthoxyéthyle, 3-méthoxy-propyle, 3-éthoxypropyle, 3-butoxypropyle, 3-octoxypropyle et 4-méthoxybutyle.

Des exemples d'alkyles en C₂-C₄ substitués par un di(alkyl en C₁-C₄ amino), de préférence par un diméthylamino ou diéthylamino, sont les 2-diméthylaminoéthyle, 2-diéthylaminoéthyle,

3-diméthylaminopropyle, 3-diéthylaminopropyle,
3-dibutylaminopropyle et 4-diéthylaminobutyle.

Des exemples préférés d'alkyles en C₂-C₄
substitués par un groupe répondant à la formule (VII)
5 sont les groupes $A_6 \text{---} \text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_{2-4}$;

on donne plus particulièrement la préférence au groupe



Des exemples d'alcoxy ne contenant pas plus de 18
atomes de carbone sont les méthoxy, éthoxy, propoxy,
isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy,
hexoxy, heptoxy, octoxy, décylxy, dodécylxy,
15 tétradécylxy, hexadécylxy et octadécylxy.

Des exemples préférés de R₁ et R₁₁ sont un alcoxy
en C₆-C₁₂, plus particulièrement l'heptoxy et l'octoxy.

Des exemples de cycloalkyles en C₅-C₁₂ qui sont
non substitués ou substitués par 1, 2 ou 3 alkyles en
20 C₁-C₄ sont les cyclopentyle, méthylcyclopentyle,
diméthylcyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle,
diméthyl-cyclohexyle, triméthyl-cyclohexyle, t-butyl-
cyclohexyle, cyclo-octyle, cyclodécyle et cyclododécyle.

On donne la préférence au cyclohexyle non
25 substitué ou substitué.

Pour R₁ et R₁₁, des exemples de cyclo-alcoxy en
C₅-C₁₂ sont les cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy,
cyclooctoxy, cyclodécylxy et cyclododécylxy. On donne
la préférence aux cyclopentoxy et cyclohexoxy.

30 Des exemples d'alcényles contenant moins de 18
atomes de carbone sont les allyle, 2-méthylallyle,
butényle, hexényle, décényle, undécényle et
octadécényle.

On préfère les alcényles dans lesquels l'atome de
35 carbone en position 1 est saturé ; on préfère plus
particulièrement l'allyle.

Des exemples de phényles substitués sont les méthylphényle, diméthylphényle, triméthylphényle, t-butylphényle, di-t-butylphényle, 3,5-di-t-butyl-4-méthylphényle, méthoxyphényle et éthoxyphényle.

5 Des exemples de phénylalkyles en C₇-C₉, non substitués ou substitués sur le phényle par 1, 2 ou 3 alkyles en C₁-C₄ sont les benzyle, méthylbenzyle, diméthylbenzyle, triméthylbenzyle, t-butylbenzyle et 2-phényléthyle. On préfère le benzyle.

10 R₁, R₁₁, R₁₂ et Z en tant qu'acyles ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone peuvent être un groupe aliphatique ou aromatique. Des exemples représentatifs sont les formyle, acétyle, propionyle, butyryle, pentanoyle, hexanoyle, heptanoyle, octanoyle, benzoyle, 15 acryloyle et crotonyle. On donne la préférence aux alcanoyles en C₁-C₈, alcénoyle en C₃-C₈ et benzoyle, plus particulièrement à l'acétyle.

Des exemples d'alkylènes ne contenant pas plus de 12 atomes de carbone sont les méthylène, éthylène, 20 propylène, triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène, 2,2-diméthyltriméthylène, hexaméthylène, triméthylhexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène et dodécaméthylène.

Des exemples préférés d'alkylidènes en C₂-C₂₀ sont 25 les éthylidène, propylidène, butylidène, pentylidène, heptylidène, nonylidène, undécylidène, tridécylidène, pentadécylidène, heptadécylidène et nonadécylidène.

Des exemples d'alkylènes en C₄-C₁₂ interrompus par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène sont les 3-oxapentane-1,5- 30 diyle, 4-oxapentane-1,7-diyle, 3,6-dioxaoctane-1,8-diyle, 4,7-dioxadécane-1,10-diyle, 4,9-dioxadodécane-1,12-diyle, 3,6,9-trioxaundécane-1,11-diyle et 4,7,10-trioxatridécane-1,13-diyle.

Si R₅, R₁₆ et R₁₇ sont un alkylène en C₄-C₁₂ 35 interrompu par 1 ou 2 groupes R₁₂-N-, des exemples

|

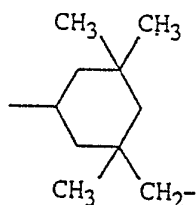
représentatifs sont les groupes :

cyclohexylène-diméthylène, méthylène-dicyclohexylène, isopropylidène-dicyclohexylène, phénylène, méthylphénylène, phénylènediméthylène, méthylènediphénylène ou isopropylidènediphénylène, ou R_5 est un groupe de formule (IV), où R_{13} est un alkylène en C_2-C_4 ; A_3 est une liaison directe ou un groupe $-CH_2-$, p est zéro, 1, 2 ou 3; R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont un alkylène en C_2-C_4 , q est zéro ou 1, R_8 est défini comme ci-dessus pour R_{10} , et R_9 est l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_4 ; X_2 est un alkylène en C_2-C_{10} , un alkylène en C_4-C_{10} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, le 2-hydroxytriméthylène, le phénylènediméthylène ou un des groupes répondant aux formules (Va) à (Ve), dans lesquelles R_{14} est l'un des groupes répondant aux formules (VIa) à (VI d), dans lesquelles R_2 , R_3 et R_4 ont les significations données ci-dessus et s est zéro ou 1, ou R_{14} est le 1-pyrrolidyle, le 1-pipéridyle, le 4-morpholinyle ou le 1-hexahydroazépinyle ou un groupe $R_{18}O-$ ou $R_{19}-N-$,

20

$$\begin{array}{c} | \\ R_{20} \end{array}$$

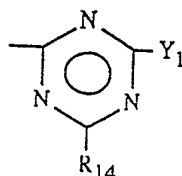
dans lesquels R_{18} , R_{19} et R_{20} , qui peuvent être identiques ou différents, ont l'une quelconque des significations données pour R_{10} , ou sont choisis dans le groupe comprenant les alcényle en C_3-C_{12} , tétrahydrofurfuryle, phényle qui est non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1-C_4 , ou un alkyle en C_2-C_3 qui est substitué dans la position 2 ou 3 par un alcoxy en C_1-C_4 ou par un di(alkylamino en C_1-C_4) ou par un groupe 1-pyrrolidyle, 1-pipéridyle, 4-morpholinyle ou 1-hexahydroazépinyle; R_{15} est une liaison directe, les alkylène en C_1-C_{10} , alkylidène en C_2-C_{14} , cyclohexylène ou phénylène; R_{16} a l'une quelconque des significations données pour R_5 , r est un nombre entier de 1 à 5 et R_{17} a l'une quelconque des significations données pour R_5 ou est un groupe



5

m est zéro, 1, 2 ou 3 et n est un nombre de 1 à 30, à la condition que n est 1, seulement si m est différent de zéro ;

Y₁ est Cl, OH, ONa, OK, un groupe R₁₄ ou un groupe -X₁Z
 10 ou -X₃Z, où Z représente les hydrogène, méthyle, benzyle, acyle en C₁-C₄ ou (alcoxy en C₁-C₄)carbonyle et Y₂ est Z, un groupe



ou un groupe -X₂OH.

15

On donne plus particulièrement la préférence aux composés de formule (I) dans lesquels R₂ et R₃, qui peuvent être identiques ou différents, sont un alkylène
 20 en C₂-C₃ et R₄ est -CO- ou -COCO- ;

X₁ et X₃, pouvant être identiques ou différents, sont l'un des groupes répondant aux formules (IIa)-(IIe), dans lesquelles A₁, A₂, A₄ et A₅, qui peuvent identiques ou différents, sont -O- ou R₁₀-N-, où R₁₀ est

25

les hydrogène, alkyle en C₁-C₈, cyclohexyle qui est non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 alkyles en C₁-C₄, benzyle ou un groupe répondant à la formule (III) ; R₅ est les alkylène en C₂-C₈, alkylène en C₄-C₁₀ interrompus
 30 par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène ou par un groupe R₁₂-N-,

où R₁₂ est les hydrogène, méthyle, acétyle ou (alcoxy en C₁-C₂)carbonyle, ou R₅ est les cyclohexylène, cyclohexylène-diméthylène, méthylène-dicyclohexylène,
 35 phénylènediméthylène, ou isopropylidènediphénylène, ou R₅ est un groupe de formule (IV), où R₁₃ est un alkylène en C₃-C₄ ; A₃ est une liaison directe ou -CH₂-, p est

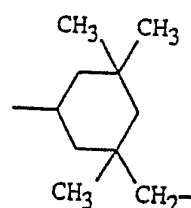
zéro ou 1, R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont un alkylène en C_2-C_3 , q est zéro ou 1, R_8 est défini comme ci-dessus pour R_{10} , et R_9 est l'hydrogène ou le méthyle ;

- 5 X_2 est les alkylène en C_2-C_8 , alkylène en C_4-C_8 interrompu par 1 ou 2 atomes d'oxygène, 2-hydroxy-triméthylène, phénylène-diméthylène ou un des groupes répondant aux formules (Va) à (Ve), dans lesquelles R_{14} est l'un des groupes répondant aux formules (VIa) à
 10 (VIId), R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations définies ci-dessus et s est zéro ou 1, ou R_{14} est un groupe 4-morpholinyle ou un groupe $R_{18}O-$ ou $R_{19}-N-$, dans



- 15 lesquels R_{18} , R_{19} et R_{20} , qui peuvent être identiques ou différents, ont l'une quelconque des significations données pour R_{10} , ou sont les allyle, undécényle, tétrahydrofurfuryle, phényle ou alkyle en C_2-C_3 substitués dans la position 2 ou 3 par des alcoxy en
 20 C_1-C_4 , diméthylamino, diéthylamino ou un groupe 4-morpholinyle ; R_{15} est une liaison directe, les alkylène en C_1-C_8 , alkylidène en C_2-C_6 , cyclohexylène ou phénylène ; R_{16} est les alkylène en C_2-C_8 , alkylène en C_4-C_{10} , interrompus par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène,
 25 cyclohexylène-diméthylène, isopropylidènedicyclohexylène ou isopropylidènediphénylène, r est un nombre entier de 1 à 4, et R_{17} a l'une quelconque des significations données pour R_5 ou est le méthyphénylène, le méthylènediphénylène ou un groupe

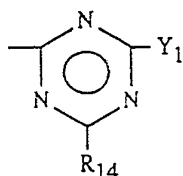
30



- 35 m est zéro, 1 ou 2 et n est un nombre de 1 à 20, à la condition que n est 1, seulement si m est différent de zéro ;

Y_1 est OH, ONa, OK, un groupe R_{14} ou un groupe $-X_1Z$ ou $-X_3Z$, Z étant les hydrogène, méthyle, acétyle ou (alcoxy en C_1-C_4)carbonyle et Y_2 est Z, un groupe

5



ou un groupe $-X_2OH$.

Les composés de formule (I) particulièrement
 10 intéressants sont ceux dans lesquels R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'éthylène ou le triméthylène, et R_4 est $-CO-$ ou $-COCO-$;
 X_1 et X_3 , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'un des groupes répondant aux formules (IIa)-
 15 (IIe), dans lesquelles A_1 , A_2 , A_4 et A_5 , qui peuvent être identiques ou différents, sont $-O-$ ou $R_{10}-N-$, où R_{10} est

|

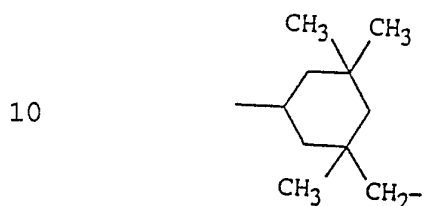
les hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , cyclohexyle, benzyle ou un groupe répondant à la formule (III) ; R_5 est les
 20 alkylène en C_2-C_6 , alkylène en C_6-C_{10} interrompus par 2 ou 3 atomes d'oxygène, cyclohexylène-diméthylène, méthylène-dicyclohexylène ou phénylène-diméthylène, ou
 R_5 est un groupe de formule (IV), où R_{13} est le triméthylène ; A_3 est une liaison directe, p est zéro ou
 25 1, R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'éthylène ou le triméthylène, q est zéro ou 1, R_8 est défini comme ci-dessus pour R_{10} , et R_9 est l'hydrogène ou le méthyle ;

X_2 est les alkylène en C_2-C_6 , 2-hydroxytriméthylène, 30 phénylènediméthylène ou un des groupes répondant aux formules (Va) à (Ve), dans lesquelles R_{14} est un groupe répondant à la formule (VIa), avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus, ou un groupe 4-morpholinyle ou un groupe $R_{18}O-$ ou $R_{19}-N-$,

35

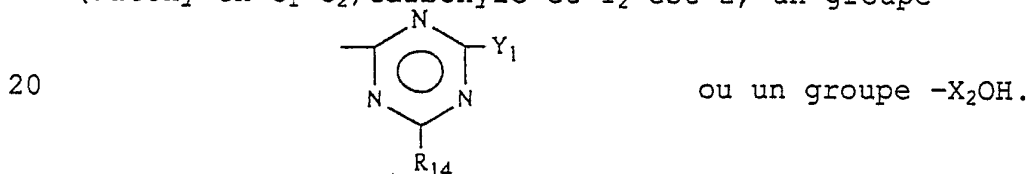
|
 R_{20}

dans lesquels R_{18} est les alkyle en C_1-C_4 , cyclohexyle, allyle, phényle, benzyle ou un groupe de formule (III), et R_{19} et R_{20} qui peuvent être identiques ou différents, ont l'une quelconque des significations données ci-dessus pour R_{10} ; R_{15} est une liaison directe ou un alkylène en C_1-C_6 , R_{16} est un alkylène en C_4-C_6 , r est 1 ou 2, et R_{17} est un alkylène en C_2-C_6 ou un groupe



m est zéro, 1 ou 2 et n est un nombre de 1 à 15, à la condition que n est 1, seulement si m est différent de zéro ;

Y_1 est OH, ONa, OK, un groupe R_{14} , ou un groupe $-X_1Z$ ou $-X_3Z$, où Z est les hydrogène, méthyle, acétyle ou (alcoxy en C_1-C_2) carbonyle et Y_2 est Z , un groupe



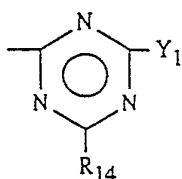
Les composés de formule (I) particulièrement intéressants sont ceux dans lesquels R_1 et R_{11} , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'hydrogène ou le méthyle, R_2 et R_3 sont l'éthylène, R_4 est $-CO-$ ou $-COCO-$;

X_1 est l'un des groupes répondant aux formules (IIa)-(IIc), dans lesquelles A_1 , A_2 et A_4 sont un groupe $R_{10}-N-$, où R_{10} est les hydrogène, méthyle, éthyle ou un

30 |
groupe de formule (III), ou A_2 est $-O-$; R_5 est $-(CH_2)_{2-6}-$ ou $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_{2-4}-O-(CH_2)_3-$; A_3 est une liaison directe, p et q sont zéro, et R_6 est l'éthylène ;

35 n est un nombre de 2 à 10, Y_1 est OH, ONa, OK, un groupe R_{14} ou un groupe $-X_1Z$, avec Z étant l'hydrogène ou le méthyle et Y_1 est l'hydrogène, le méthyle ou un groupe

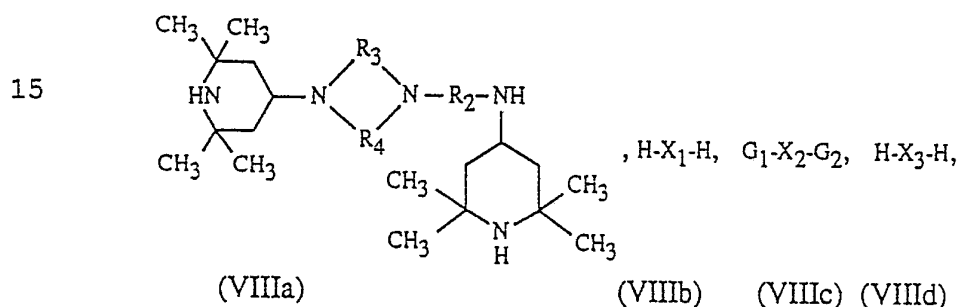
- 15 -



et R_{14} est un groupe répondant à la

formule (VIa) avec R_2 , R_3 , R_4 et R_{11} ayant les
5 définitions données ci-dessus.

On peut préparer les composés de formule (I) selon
les procédés connus en soi, par exemple ceux qui sont
décrits dans les brevets US 4 086 204, 4 459 395 et
4 547 548 en faisant réagir dans un ordre quelconque et
10 conformément aux rapports molaires appropriés, le
chlorure de cyanuryle avec des composés de formules
(VIIIa) à (VIIId) :



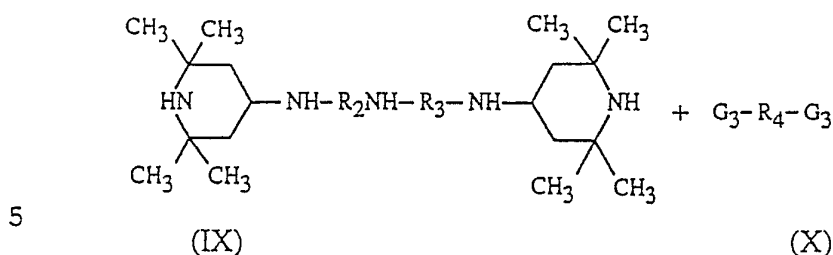
20

dans lesquelles R_2 , R_3 , R_4 , X_1 , X_2 et X_3 ont les
définitions données ci-dessus et G_1 et G_2 sont les Cl,
Br ou alcoxy en C_1-C_4 , ou $G_1-X_2-G_2$ représente
l'épichlorhydrine ou un di-isocyanate $OCN-R_{17}-NCO$, R_{17}
25 ayant la définition donnée ci-dessus.

De cette façon, on obtient les composés de formule
(I) avec $R_1 = H$, à partir desquels on peut obtenir
ensuite les composés correspondants avec $R_1 \neq H$.

Avantageusement, on effectue les réactions dans un
30 solvant organique inerte, par exemple dans le toluène,
le xylène ou le triméthylbenzène, à des températures de
-20 °C à 200 °C, de préférence de -10 °C à 180 °C.

On peut préparer les composés de formule (VIIIa)
selon la description contenue dans la demande de brevet
35 européen 548 015, en faisant réagir un composé de
formule (IX) avec un composé de formule (X) dans
laquelle G_3 est NH_2 ou un alcoxy en C_1-C_4



10 On peut obtenir les composés de formule (IX) de façon analogue aux procédés connus par alkylation réductrice d'une triamine $\text{H}_2\text{N-R}_2\text{-NH-R}_3\text{-NH}_2$ avec la 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridone en présence d'un catalyseur d'hydrogénation.

15 Les autres réactifs nécessaires pour la préparation des composés de formule (I) sont disponibles dans le commerce ou on peut les préparer selon des procédés connus.

20 Comme il a été dit au début, les composés de formule (I) sont hautement efficaces dans l'amélioration de la résistance à la lumière, de la résistance à la chaleur et de la résistance à l'oxydation des matières organiques, en particulier des polymères et des copolymères synthétiques.

25 Des exemples de telles matières organiques pouvant être stabilisées sont les suivants :

1. Polymères de monooléfines et de dioléfines, par exemple, les polypropylène, polyisobutylène, polybutène-1, poly-4-méthylpentène-1, polyisoprène ou
 30 polybutadiène, ainsi que des polymères de cyclooléfines, par exemple le cyclopentène ou le norbornène, le polyéthylène (pouvant être réticulé si on le désire), par exemple les polyéthylène haute densité (HDPE), polyéthylène basse densité (LDPE), polyéthylène basse
 35 densité linéaire (LLDPE), polyéthylène basse densité ramifié (BLDPE).

On peut préparer les polyoléfines, par exemple les polymères de monooléfines cités à titre d'exemples dans le paragraphe précédent, de préférence le polyéthylène et le polypropylène, selon différentes méthodes, et plus particulièrement selon les méthodes suivantes :

- a) polymérisation radicalaire (normalement sous pression élevée et à température élevée) ;
- b) polymérisation catalytique utilisant un catalyseur qui contient normalement un ou plusieurs métaux des groupes IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique des Eléments. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, du type oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, alkyles, alcényles et/ou aryles qui peuvent être soit π soit σ coordonnés. Ces complexes métalliques peuvent être présents sous forme libre ou fixés sur des substrats, du type représentatif des chlorure de magnésium activé, chlorure de titane(III), alumine ou oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. On peut utiliser dans la polymérisation les catalyseurs seuls ou on peut utiliser d'autres activateurs, du type des métal-alkyles, hydrures métalliques, métal-halogéno-alkyles, métal-oxydes d'alkyles ou des métal-alkyloxanes, lesdits métaux étant des éléments des groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique des Eléments. On peut modifier les activateurs de façon appropriée avec d'autres groupes ester, éther, amine ou silyléther. Ces systèmes de catalyseurs sont désignés habituellement par Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), métallocène ou "single site" catalyseurs (SSC).

2. Mélanges des polymères cités dans le point 1, par exemple les mélanges du polypropylène avec le polyisobutylène, du polypropylène avec le polyéthylène

(par exemple PP/HDPE, PP/LDPE) et les mélanges de différents types de polyéthylène (par exemple LDPE/HDPE).

3. Copolymères de monooléfines et de dioléfinés entre eux ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple des copolymères de l'éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) et les mélanges de celui-ci avec le polyéthylène basse densité (LDPE), les copolymères du propylène/butène-1, du propylène/isobutylène, de l'éthylène/butène-1, de l'éthylène/hexène, de l'éthylène/méthylpentène, de l'éthylène/heptène, de l'éthylène/octène, du propylène/butadiène, de l'isobutylène/isoprène, de l'éthylène/acrylate d'alkyle, de l'éthylène/méthacrylate d'alkyle, de l'éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec le monoxyde de carbone ou avec les copolymères de l'éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères de l'éthylène avec le propylène et un diène, tel que les hexadiène, dicyclopentadiène ou éthylidène-norbornène ; et les mélanges de tels copolymères avec un autre et avec les polymères mentionnés dans le point 1 ci-dessus, par exemple les copolymères des polypropylène/éthylène-propylène, des LDPE/éthylène-acétate de vinyle (EVA), des LDPE/éthylène-acide acrylique (EAA), des LLDPE/EVA, LLDPE/EAA et des copolymères alternatifs ou aléatoires du polyalkylène/monoxyde de carbone et leurs mélanges avec d'autres polymères, par exemple les polyamides.

4. Résines à base d'hydrocarbures (par exemple en C₅-C₉), y compris leurs modifications hydrogénées (par exemple, agents d'adhérence) et les mélanges de polyalkylènes et de l'amidon.

5. Les polystyrènes, poly(p-méthylstyrènes), poly(α -méthylstyrènes).

6. Copolymères du styrène ou de l' α -méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple les styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/

méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; les mélanges des copolymères du
5 styrène à haute résistance au choc avec un autre polymère, par exemple un polyacrylate, un diène polymère ou un terpolymère éthylène/propylène/diène ; et les copolymères séquencés du styrène tels que les styrène/
butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/
10 éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène-propylène/styrène.

7. Copolymères greffés du styrène ou de l' α -méthylstyrène, par exemple le styrène sur le polybutadiène, le styrène sur les copolymères du
15 polybutadiène/styrène ou du polybutadiène-acrylonitrile ; le styrène et l'acrylonitrile (ou le méthacrylonitrile) sur le polybutadiène ; le styrène, l'acrylonitrile et le méthacrylate de méthyle sur le polybutadiène ; le styrène et l'anhydride maléique sur
20 le polybutadiène ; le styrène, l'acrylonitrile et l'anhydride maléique ou le maléimide sur le polybutadiène ; le styrène et le maléimide sur le polybutadiène ; le styrène et les acrylates ou méthacrylates d'alkyles sur le polybutadiène ; le
25 styrène et l'acrylonitrile sur les terpolymères de l'éthylène/propylène/diène ; le styrène et l'acrylonitrile sur les acrylates de polyalkyles ou les méthacrylates de polyalkyles, le styrène et
30 l'acrylate/butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères énumérés dans le point 6, par exemple les mélanges de copolymères connus en tant que polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

8. Polymères contenant des halogènes, tels que les
35 polychloroprène, caoutchoucs chlorés, polyéthylènes chlorés ou chlorosulfonés, copolymères de l'éthylène et de l'éthylène chloré, homo- et copolymères de

l'épichlorhydrine, plus particulièrement des polymères de composés vinyliques halogénés, comme par exemple les chlorure de polyvinyle, chlorure de polyvinylidène, fluorure de polyvinyle, fluorure de polyvinylidène ainsi
5 que leurs copolymères, tels que les copolymères du chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, du chlorure de vinyle/acétate de vinyle ou du chlorure de vinylidène/ acétate de vinyle.

9. Polymères dérivés des acides α,β -insaturés et
10 leurs dérivés, tels que les polyacrylates et les polyméthacrylates ; les polyméthylméthacrylates, les polyacrylamides et les polyacrylonitriles, à résistance au choc modifiée avec l'acrylate de butyle.

10. Copolymères des monomères mentionnés dans le point
15 9 entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple des copolymères de l'acrylonitrile/ butadiène, de l'acrylonitrile/acrylate d'alkyle, de l'acrylonitrile/acrylate d'alcoxy-alkyle ou de l'acrylonitrile/halogénure vinylique, ou les
20 terpolymères de l'acrylonitrile/ méthacrylate d'alkyle/butadiène.

11. Polymères dérivés des alcools et des amines insaturés ou des dérivés acyles ou leurs acétals, par exemple les alcool polyvinylique, acétate polyvinylique,
25 stéarate polyvinylique, benzoate polyvinylique et maléate polyvinylique, butyral polyvinylique, phtalate de polyallyle ou polyallyle-mélamine ; ainsi que leurs copolymères avec les oléfines citées dans le point 1, ci-dessus.

30 12. Homopolymères et copolymères des éthers cycliques, tels que les polyalkylène-glycols, oxyde de polyéthylène, oxyde de polypropylène ou leurs copolymères avec des éthers bisglycidyliques.

13. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène et les
35 polyoxyméthylènes qui contiennent l'oxyde d'éthylène en tant qu'un comonomère ; les polyacétals modifiés par des

polyuréthannes thermoplastiques, par des acrylates ou du MBS.

14. Oxydes et sulfures de polyphénylènes, et les mélanges des oxydes de polyphénylènes avec les polymères
5 du styrène ou les polyamides.

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

10 16. Polyamides et copolyamides dérivés des diamines et des acides dicarboxyliques et/ou des acides aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple les polyamide 4, polyamide 6, polyamides 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6 et 12/12, polyamide 11, polyamide
15 12, des polyamides aromatiques partant de la m-xylène-diamine et de l'acide adipique ; des polyamides préparés à partir de l'hexaméthylènediamine et des acides isophtalique et/ou téréphtalique et avec ou sans élastomère en tant qu'agent de modification, par exemple
20 le poly-(2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-téréphtalamide) ou le poly-m-phénylène-isophtalamide ; et aussi des copolymères séquencés des polyamides mentionnés ci-dessus avec des polyoléfines, des copolymères d'oléfines, des ionomères ou des élastomères à liaison
25 chimique ou greffés ; ou avec des polyéthers, par exemple avec les polyéthylène-glycol, polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol ; ainsi que des polyamides ou des copolyamides modifiés par l'EPDM ou l'ABS ; et des polyamides condensés au cours du
30 traitement (systèmes de polyamides RIM).

17. Polyurées, polyimides, polyamide-imides et polybenzimidazoles.

18. Polyesters dérivés des acides dicarboxyliques et des diols, et/ou des acides hydroxycarboxyliques ou des
35 lactones correspondantes, par exemple du téréphtalate de polyéthylène, du téréphtalate de polybutylène, du poly-1,4-diméthylol-cyclohexane-téréphtalate et des

polyhydroxy-benzoates, ainsi que des esters-copolyéthers séquencés dérivés des polyéthers à groupes hydroxy terminaux ; et aussi les polyesters modifiés par des polycarbonates ou du MBS.

- 5 19. Polycarbonates et polyester-carbonates.
20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéthercétones.
21. Polymères réticulés dérivés d'une part, des aldéhydes et d'autre part des phénols, des urées et des
10 mélamines, tels que les résines phénol/formaldéhyde, les résines urée/formaldéhyde et les résines mélamine/formaldéhyde.
22. Résines alkyde siccatives et non siccatives.
23. Résines polyester insaturées dérivées des
15 copolyesters des acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des alcools polyhydriques et des composés vinyliques en tant qu'agents réticulants, ainsi que leurs modifications contenant des halogènes faiblement inflammables.
- 20 24. Résines acryliques réticulables dérivées des acrylates substitués, par exemple des acrylates époxy, des acrylates uréthane ou des acrylates polyester.
- 25 25. Résines alkyde, résines polyester et résines acrylate réticulées avec des résines de mélamine, des résines d'urée, des polyisocyanates ou des résines époxy.
26. Résines époxy réticulées dérivées des polyépoxydes, par exemple des éthers bisglycidyliques ou des di-époxydes cycloaliphatiques.
- 30 27. Polymères naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc naturel, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, par exemple les acétates de cellulose, propionates de cellulose et butyrates de cellulose, ou éthers de cellulose, tels que
35 la méthylcellulose ; ainsi que les colophanes et leurs dérivés.

28. Mélanges des polymères mentionnés ci-dessus (polyblends), par exemple, PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermoplastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 et copolymères, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Matières organiques naturelles et synthétiques, qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de ces composés, par exemple les huiles minérales, graisses animales et végétales, huiles et cires, ou huiles, graisses et cires à base d'esters synthétiques (par exemple des phtalates, adipates, phosphates ou trimellitates), et aussi des mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales dans des rapports pondéraux quelconques, du type de ceux utilisés comme compositions de filage, ainsi que des émulsions aqueuses de ces matières.

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

Les composés de formule (I) conviennent particulièrement à l'amélioration de la stabilité à la lumière, de la stabilité à la chaleur et de la stabilité à l'oxydation des polyoléfines, particulièrement du polyéthylène et du polypropylène.

On peut utiliser les composés de formule (I) en mélange avec des matières organiques en différentes proportions en fonction de la nature de la matière à stabiliser, de l'utilisation finale et de la présence d'autres additifs.

En règle générale, on les utilise de façon appropriée par exemple de 0,01 à 5 % en poids de composé de formule (I) par rapport au poids de la matière à stabiliser, de préférence entre 0,05 et 1 %.

En général, on peut incorporer les composés de formule (I) dans la matière polymère avant, pendant ou

après la polymérisation ou la réticulation desdites matières.

On peut incorporer les composés de formule (I) dans les matières polymères sous forme pure ou encapsulés dans des cires, huiles ou polymères.

On peut incorporer les composés de formule (I) dans la matière polymère à l'aide de différents procédés, tels que mélange à sec sous forme de poudres, ou mélange humide sous forme de solutions ou de suspensions, ou aussi sous forme d'un mélange maître ; dans de telles opérations, on peut utiliser le polymère sous forme de poudre, de granules, de solutions, de suspensions ou sous forme de latex.

On peut utiliser les matières stabilisées avec les produits de formule (I) pour la production de moulages, de pellicules, de bandes, de monofilaments, de fibres, de revêtements de surface et autres.

Si on le désire, on peut ajouter d'autres adjuvants conventionnels pour polymères synthétiques, tels que les anti-oxydants, absorbeurs d'UV, stabilisants au nickel, pigments, charges, plastifiants, agents antistatiques, agents ignifugeants, lubrifiants, inhibiteurs de corrosion et désactivateurs de métaux, aux mélanges des composés de formule (I) avec la matière organique.

Des exemples spécifiques d'additifs que l'on peut utiliser en mélange avec des composés de formule (I) sont donnés ci-après :

1. Anti-oxydants

1.1 Monophénols alkylés, par exemple les :

2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, 2-tert-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-

tricyclohexylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyméthylphénol, 2,6-di-nonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et leurs mélanges.

1.2 Alkylthiométhylphénols, par exemple les :

2,4-dioctylthiométhyl-6-tert-butylphénol, 2, dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, 2,6-di-dodécylthiométhyl-4-nonylphénol.

1.3 Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple les :

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, 2,6-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, stéarate de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle, adipate de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényle).

1.4 Ethers thiodiphényliques hydroxylés, par exemple les :

2,2'-thio-bis-(6-tert-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thio-bis-(4-octylphénol), 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-3-méthylphénol), 4,4'-thio-bis-(6-tert-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thio-bis-(3,6-di-sec-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis-(2,6-diméthyl-4-hydroxy-phényle).

1.5 Alkylidène-bis-phénols, par exemple les :

2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-méthyl-phénol), 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-éthyl-phénol), 2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-cyclohexyl-phénol), 2,2'-méthylène-bis-(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis-(4,6-di-tert-

- butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis-(6-tert-butyl-4-isobutyl-phénol), 2,2'-méthylène-bis-[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis-[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-
- 5 méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-2-méthyl-phénol), 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-butane, 2,6-bis-(3-tert-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris-(5-tert-
- 10 butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-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'éthylène-glycol, bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-
- 15 méthylphényl)-dicyclopentadiène, téréphtalate de bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-tert-butyl-4-méthyl-phényle], 1,1-bis-(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propane, 2,2-bis-(5-
- 20 tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-4-n-dodécylmercaptobutane et 1,1,5,5-tétra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)pentane.
- 1.6 Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple les :
 éther 3,5,3',5'-tétra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-
- 25 dibenzylique, 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylmercaptoacétate d'octadécyle, 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-
- 30 butyl-4-hydroxy-benzyle), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercapto-acétate d'isooctyle.
- 1.7 Malonates hydroxybenzylés, par exemple les :
 malonate de di-octadécyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-
- 35 butyl-2-hydroxybenzyle), malonate de di-octadécyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyle), malonate de di-dodécylmercaptoéthyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-5-hydroxy-benzyle),

malonate de bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-
phényle]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-
benzyle).

5 1.8 Composés aromatiques hydroxybenzylés, par exemple
les :

1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
2,4,6-triméthylbenzène, 1,4-bis-(3,5-di-tert-
butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène,
2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
10 phénol.

1.9 Composés triazines, par exemple les :

2,4-bis-(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-
4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-
15 1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-
tert-butyl-4-hydroxyphénoxy)-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
20 1,3,5-tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-
diméthylbenzyle), 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxyphényl-éthyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris-
(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-
hexahydro-1,3,5-triazine, isocyanurate de 1,3,5-
25 tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).

1.10 Phosphonates de benzyle, par exemple les :

2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de
diméthyle, 3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-tert-
30 butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle,
5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphospho-
nate de dioctadécyle et sel de calcium de l'ester mono-
éthylque de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-
hydroxybenzyl-phosphonique.

35 1.11 Acylaminophénols, par exemple les :

4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystéaranilide et

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

- 1.12 Esters de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des alcools monohydriques
5 ou polyhydriques, par exemple avec les :
méthanol, éthanol, octadécanol, 1,6-hexane-diol,
1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-
diol, néopentyl-glycol, thio-diéthylène-glycol,
diéthylène-glycol, triéthylène-glycol,
10 pentaérythritol, isocyanurate de tris-
(hydroxyéthyle), N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide,
3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol,
triméthylhexanediol, triméthylolpropane, 4-
hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-
15 [2.2.2]-octane.
- 1.13 Esters de l'acide β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)-propionique avec des alcools
monohydriques ou polyhydriques, par exemple avec
les :
20 méthanol, éthanol, octadécanol, 1,6-hexane-diol,
1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-
diol, néopentyl-glycol, thio-diéthylène-glycol,
diéthylène-glycol, triéthylène-glycol,
pentaérythritol, isocyanurate de tris-
25 (hydroxyéthyle), N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide,
3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol,
triméthylhexane-diol, triméthylolpropane, 4-
hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-
[2.2.2]-octane.
- 30 1.14 Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des mono- ou des poly-
alcools, par exemple avec les :
méthanol, éthanol, octadécanol, 1,6-hexane-diol,
1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-
35 diol, néopentyl-glycol, thiodiéthylène-glycol,
diéthylène-glycol, triéthylène-glycol,
pentaérythritol, isocyanurate de tris-

- (hydroxyéthyle), N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexane-diol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-
- 5 [2.2.2]-octane.
- 1.15 Esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl acétique avec des alcools monohydriques ou polyhydriques, par exemple avec les :
- méthanol, éthanol, ctadécanol, 1,6-hexane-diol,
- 10 1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-diol, néopentyl-glycol, thiodiéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylène-glycol, pentaérythritol, isocyanurate de tris-
- (hydroxyéthyle), N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxamide,
- 15 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexane-diol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-
- [2.2.2]-octane.
- 1.16 Amides de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique, par exemple les :
- 20 N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hexaméthylènediamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-
- triméthylènediamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-
- 25 4-hydroxyphényl-propionyl)-hydrazine.
2. Absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière
- 2.1 2-(2'-Hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple les :
- 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole,
- 30 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzo-triazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényl)-benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-
- 35 benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxy-phényl)-

benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)-
 benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-
 hydroxyphényl)-benzo-triazole, 2-(3',5'-bis-(α , α -
 diméthylbenzyl)-2'-hydroxy-phényl)-benzotriazole,
 5 mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-
 octyloxy-carbonyléthyl)phényl)-5-chloro-benzo-
 triazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-
 éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-
 chloro-benzo-triazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-
 10 hydroxy-5'-(2-méthoxy-carbonyléthyl)phényl)-5-
 chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-
 5'-(2-méthoxy-carbonyléthyl)phényl)-benzotriazole,
 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-
 carbonyléthyl)phényl)-benzotriazole, 2-(3'-tert-
 15 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)phényl)-benzotriazole, 2,2'-
 20 méthylène-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthyl-butyl)-6-
 benzotriazole-2-ylphénol] ; le produit de
 transestérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-
 méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxy-phényl]-2H-
 benzotriazole avec le polyéthylène glycol 300 ;
 25 [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂, où R = 3'-tert-butyl-4'-
 hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle.

2.2 2-Hydroxybenzophénones, par exemple :

les dérivés 4-hydroxyle, 4-méthoxyle, 4-
 octyloxyle, 4-décyloxyle, 4-dodécyloxyle, 4-
 30 benzyloxyle, 4,2',4'-trihydroxyle et 2'-hydroxy-
 4,4'-diméthoxyle.

2.3 Esters des acides benzoïques substitués et non substitués, par exemple les :

salicylate de 4-tert-butylphényle, salicylate de
 35 phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoyl-
 résorcinol, bis-(4-tert-butylbenzoyl)-résorcinol,
 benzoyl-résorcinol,

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butylphényle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexa-décyle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octa-décyle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

2.4 Acrylates, par exemple les :

α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle, α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'isooctyle, α -carbométhoxy-cinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-p-méthoxy-cinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-p-méthoxy-cinnamate de butyle, α -carbométhoxy-p-méthoxy-cinnamate de méthyle et N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthyl-indoline.

2.5 Dérivés du nickel, par exemple les :

- complexes du nickel du 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol], tels que le complexe 1:1 ou le complexe 1:2, avec ou sans ligands additionnels, tels que la n-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyl-diéthanolamine,
- dibutyldithiocarbamate de nickel,
- sels de nickel de mono-esters alkyliques, par exemple les esters méthylique ou éthylique de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzyl-phosphonique,
- complexes du nickel de cétoximes, par exemple de l'oxime du 2-hydroxy-4-méthylphényl-undécylcétoxime,
- complexes du nickel du 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands additionnels.

2.6 Amines à empêchement stérique, par exemple les :

sébaçate de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), succinate de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), sébaçate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyle), n-butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-

hydroxybenzyl)-malonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le produit de condensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxy-pipéridine et de l'acide succinique, le
5 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-triazine, nitrilotriacétate de tris-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), 1,2,3,4-butane-
10 tétracarboxylate de tétrakis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis-(3,3,5,5-tétraméthyl-pipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-
15 di-tert-butyl-benzyl)-malonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyle), 3-n-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro [4.5]décane-2,4-dione, sébaçate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le
20 produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylène-diamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-bis-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)-
25 éthane, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)-éthane, 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl) pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-pyrrolidine-2,5-dione.
30
35

2.7 Oxamides, par exemple les :

- 4,4'-dioctyloxy-oxalanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-
 di-tert-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-
 tert-butoxanilide, 2-éthoxy-2'-éthoxanilide,
 N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl) oxamide,
 5 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthoxanilide et son
 mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-
 butoxanilide et
 mélanges d'oxanilides di-substitués par des
 groupes méthoxy en positions ortho et para, et
 10 mélanges d'oxanilides di-substitués par des
 groupes en positions ortho et para.
- 2.8 2-(2-Hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple
 les :
- 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-
 15 triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-
 (2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-
 dihydroxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-
 1,3,5-triazine, 2,4-bis-(2-hydroxy-4-
 propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-
 20 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-(2-hydroxy-3-
 butoxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-
 25 diméthylphényl)-1,3,5-triazine et 2-[2-hydroxy-4-
 (2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-
 (2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine,
3. Désactivateurs de métaux, par exemple les :
- N,N'-diphényloxamide, N-salicylal-N'-salicyloyl-
 30 hydrazine, N,N'-bis-(salicyloyl)-hydrazine,
 N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-
 propionyl)-hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-
 triazole, bis-(benzylidène)-oxalyldihydraside
 oxanilide, dihydrazide d'isophtaloyle,
 35 bisphénylhdydraside de sébacoyle, dihydrazide de
 N,N'-diacétyladipoyle, dihydrazide de N,N'-bis-

(salicyloyl)oxalyle et dihydrazide de N,N'-bis-(salicyloyl)-thio-propionyle.

4. Phosphites et phosphonites, par exemple les :

5 phosphite de triphényle, phosphites de
diphénylalkyle, phosphites de phényldialkyle,
phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de
trilauryle, phosphite de trioctadécyle,
10 diphosphite de distéaryl-pentaérythritol,
phosphite de tris-(2,4-di-tert-butylphényle),
diphosphite de diisodécyl pentaérythritol,
diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butylphényl)-
pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,6-di-tert-
butyl-4-méthylphényl)-pentaérythritol, diphosphite
15 de diisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de
bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-
pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,4,6-tris-
(tert-butylphényl)-pentaérythritol, le
triposphite de tristéaryl-sorbitol, le
diphosphonite de tétrakis-(2,4-di-tert-
20 butylphényl)-4,4'-biphénylène, 6-isooctyloxy-
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-
25 butyl-6-méthylphényl)-méthyle, phosphite de bis-
(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-éthyle.

4a. Hydroxylamines, par exemple les :

30 dibenzylhydroxylamine, dioctylhydroxylamine,
didodécylhydroxylamine, ditétradécylhydroxylamine,
dihexadécylhydroxylamine, la
dioctadécylhydroxylamine, benzoate de 1-hydroxy-
2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle ou sébaçate de
bis-(1-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle).

5. Pièges à peroxydes, par exemple les :

35 esters de l'acide β -thiodipropionique, par exemple
les esters laurylique, stéarylique, myristylique
ou tridécylique, mercaptobenzimidazole ou le sel

- de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis-(β -dodécylmercapto)-propionate de pentaérythritol.
- 5 6. Stabilisants des polyamides, par exemple les :
des sels de cuivre en combinaison avec des iodures et/ou avec des composés du phosphore et des sels du manganèse bivalent.
7. Co-stabilisants basiques, par exemple les :
10 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 d'acides gras supérieurs,
15 par exemple les stéarate de calcium, stéarate de zinc, béhénate de magnésium, stéarate de magnésium, ricinoléate de sodium et palmitate de potassium, pyrocatecholates d'antimoine ou pyrocatecholates d'étain.
- 20 8. Agents de nucléation, par exemple les :
acide 4-tert-butyl-benzoïque, acide adipique, acide diphenylacétique.
9. Charges et agents de renforcement, par exemple des :
25 carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, des oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite.
10. Autres additifs, par exemple des :
30 plastifiants, lubrifiants, émulsionnants, pigments, azureurs optiques, agents ignifugeants, agents antistatiques et agents porogènes.
11. Benzofuranones et indolinones, par exemple ceux divulgués dans les brevets US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 ou US-A-5 175 312, ou les 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-
- 35

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]benzofuran-2-one, 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one.

On peut aussi utiliser les composés de formule (I) en tant que stabilisants, plus particulièrement en tant que stabilisants à la lumière, pour presque toutes les matières connues dans l'art de la reproduction photographique et autres techniques de reproduction comme par exemple décrites dans la publication Research Disclosure 1990, 31429 (pages 474 à 480).

Pour illustrer plus en détail la présente invention, on décrira quelques exemples de préparation et d'utilisation des composés de formule (I) ; on donne ces exemples uniquement à des fins d'illustration et en aucun cas pour limiter la présente invention.

EXEMPLE 1

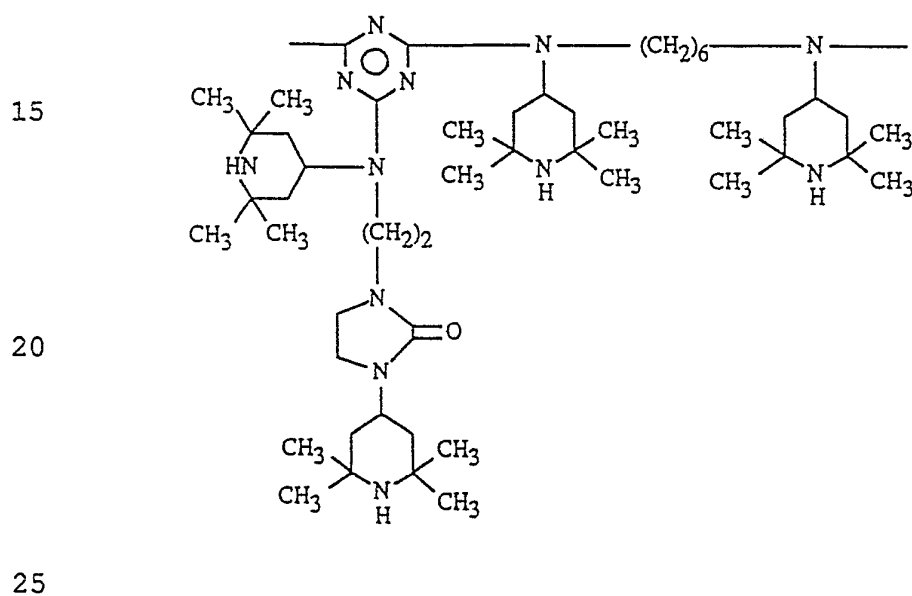
On ajoute lentement 16,30 g (0,04 mole) de 1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-3-[2-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)éthyl]-2-imidazolidinone à une solution de 7,38 g (0,04 mole) de chlorure de cyanuryle dans 70 ml de xylène en maintenant la température entre 0 et 5 °C.

Lorsqu'on a terminé l'addition, on agite le mélange pendant une heure à environ 10 °C, on ajoute 5,10 g (0,042 mole) d'une solution d'hydroxyde de sodium aqueuse à 33 % tout en maintenant la température à 0 °C, et on agite le mélange encore pendant une heure à une température de 0 à 20 °C.

On ajoute 17,37 g (0,044 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,6-hexanediamine et on chauffe le mélange pendant 2 heures à 60 °C.

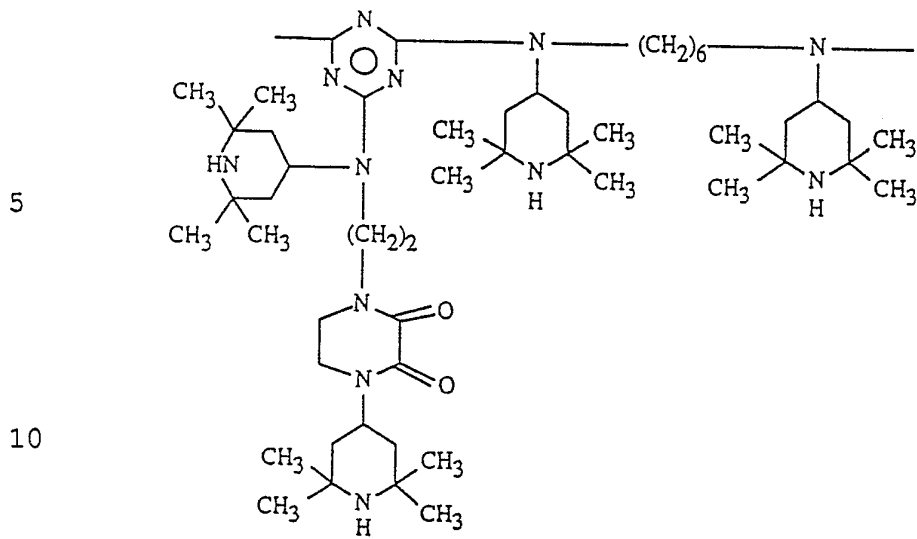
Ensuite on ajoute 4,8 g (0,12 mole) d'hydroxyde de sodium concassé et on chauffe le mélange pendant une heure au reflux et pendant 12 heures au reflux avec élimination azéotropique de l'eau.

5 Après refroidissement à 60 °C, on agite le mélange réactionnel avec 15 ml d'eau, on chauffe au reflux avec élimination azéotropique de l'eau ajoutée, on filtre et on évapore sous pression réduite. On obtient un produit ayant un point de fusion de 116 à 120 °C et un poids
10 moléculaire $\bar{M}_n = 1800$, contenant des unités de structure récurrentes de formule :

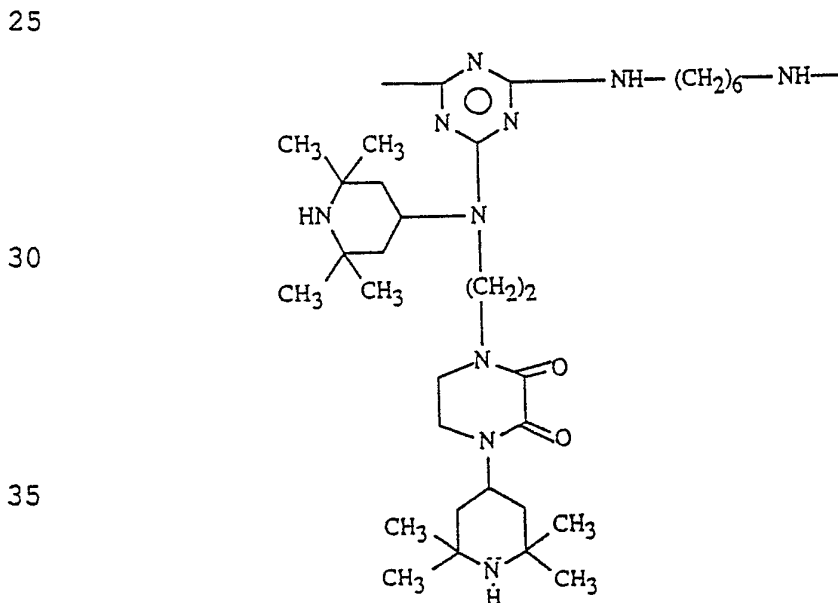


EXEMPLE 2

Selon le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, la réaction de 17,43 g (0,04 mole) de 1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-4-[2-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)éthyl]-2,3-pipérazine-dione avec 7,38 g
30 (0,04 mole) de chlorure de cyanuryle et 17,37 g (0,044 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,6-hexane-diamine, donne un produit ayant un
35 point de fusion de 120 à 124 °C et un poids moléculaire $\bar{M}_n = 2600$, contenant des unités de structure récurrentes de formule :

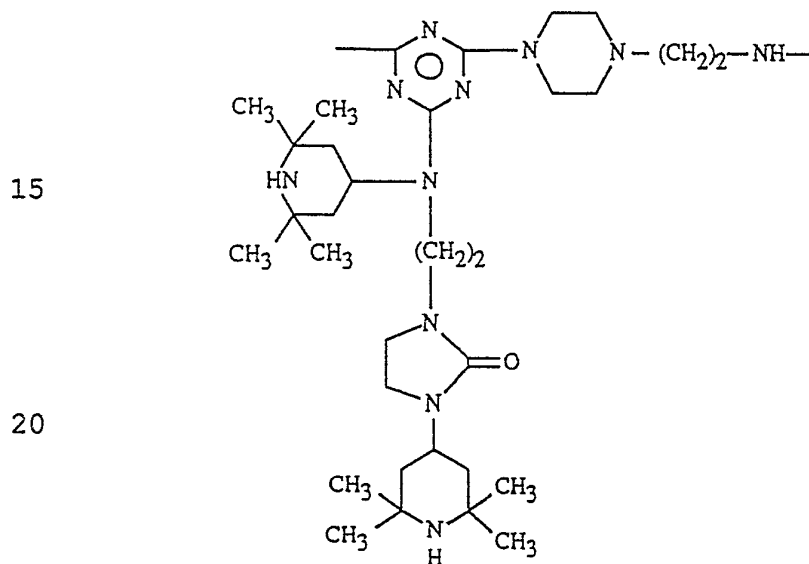
**EXEMPLE 3**

15 Selon le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1,
la réaction de 17,43 g (0,04 mole) de 1-(2,2,6,6-
tétraméthyl-4-pipéridyl)-4-[2-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-
pipéridylamino)éthyl]-2,3-pipérazine-dione avec 7,38 g
(0,04 mole) de chlorure de cyanuryle et 5,10 g
20 (0,044 mole) de 1,6-hexane-diamine donne un produit
ayant un point de fusion de 190 à 195 °C et un poids
moléculaire $\bar{M}_n = 2560$, contenant des unités de structure
récurrentes de formule :

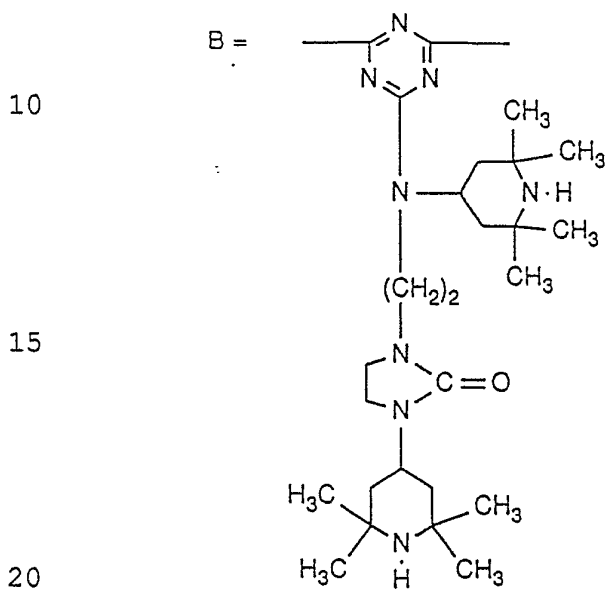
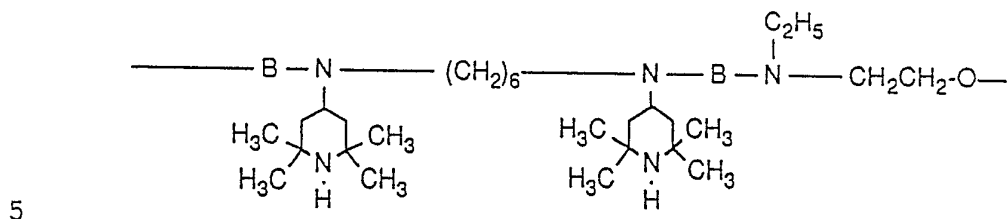


EXEMPLE 4

Selon le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, la réaction de 16,30 g (0,04 mole) de 1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-3-[2-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)éthyl]-2-imidazolidinone avec 7,38 g (0,04 mole) de chlorure de cyanuryle et 5,68 g (0,044 mole) de 1-pipérazine-éthane-amine donne un produit ayant un point de fusion de 192 à 194 °C et un poids moléculaire $\bar{M}_n = 5900$, contenant des unités de structure récurrentes de formule :

**EXEMPLE 5**

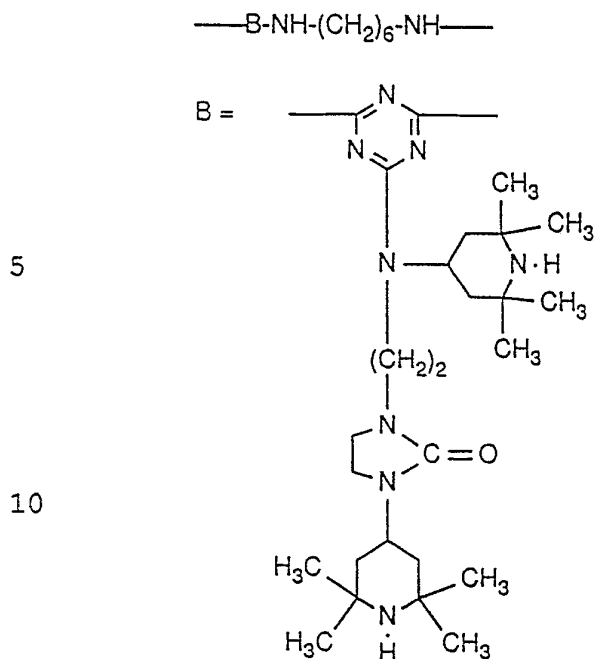
Selon le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, la réaction de 16,30 g (0,04 mole) de 1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-3-[2-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)éthyl]-2-imidazolidone avec 7,38 g (0,04 mole) de chlorure de cyanuryle, 7,89 g (0,02 mole) de N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,6-hexane-diamine et 2,23 g (0,025 mole) de 2-éthylaminoéthanol, donne un produit ayant un point de fusion de 160 à 164 °C et un poids moléculaire $\bar{M}_n = 1680$, contenant des unités de structure récurrentes de formules :

**EXEMPLE 6**

Selon le mode opératoire décrit dans l'Exemple 1, la réaction de 16,30 g (0,04 mole) de 1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-3-[2-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridylamino)éthyl]-2-imidazolidone avec 7,38 g (0,04 mole) de chlorure de cyanuryle et 5,10 g (0,04 mole) de 1,6-hexane-diamine donne un produit ayant un point de fusion de 148 à 151 °C et un poids moléculaire $\bar{M}_n = 2360$, contenant des unités de structure récurrentes de formules :

25

30



EXEMPLE 7 (action de stabilisation contre la lumière
15 dans les fibres polypropylène)

On mélange 2,5 g de l'un des produits indiqués
dans le tableau 1, 1 g de phosphite de tris-(2,4-di-
tert-butylphényle), 0,5 g de mono-éthyle-3,5-di-tert-
butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de calcium, 1 g de
20 stéarate de calcium et 2,5 g de dioxyde de titane dans
un mélangeur lent avec 1000 g de poudre de polypropylène
ayant un indice de fusion = 12 g/10 minutes (mesuré à
230 °C et 2,16 kg).

On extrude les mélanges à 200 - 230 °C pour
25 obtenir des granules polymères que l'on convertit
ensuite en fibres en utilisant un appareil de type semi-
industriel (Leonard-Sumirago (VA) Italy) et on opère
dans les conditions suivantes :

	Température de l'extrudeur :	200-230 °C
30	Température à la tête	: 255-260 °C
	Taux d'étirage	: 1:3,5
	Calibre	: 11 dtex par filament

On dépose les fibres ainsi préparées sur un carton
blanc, on les expose ensuite dans un Weather-O-Meter
35 modèle 65 WR (ASTM D2565-85) avec une température de
panneau noir de 63 °C.

On mesure la ténacité résiduelle sur des échantillons prélevés après différents temps d'exposition à la lumière, à l'aide d'un appareil de mesure d'allongement à vitesse constante, à partir des
5 données obtenues on calcule le temps d'exposition, en heures, nécessaire pour diviser par deux la ténacité initiale (T_{50}). A des fins de comparaison, on expose des fibres préparées dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus, mais sans addition de stabilisants
10 conformes à l'invention.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Stabilisant	T_{50} (heures)
15 Sans stabilisant	170
Composé de l'Exemple 1	>1800
Composé de l'Exemple 2	1730
Composé de l'Exemple 3	990
Composé de l'Exemple 4	960

20

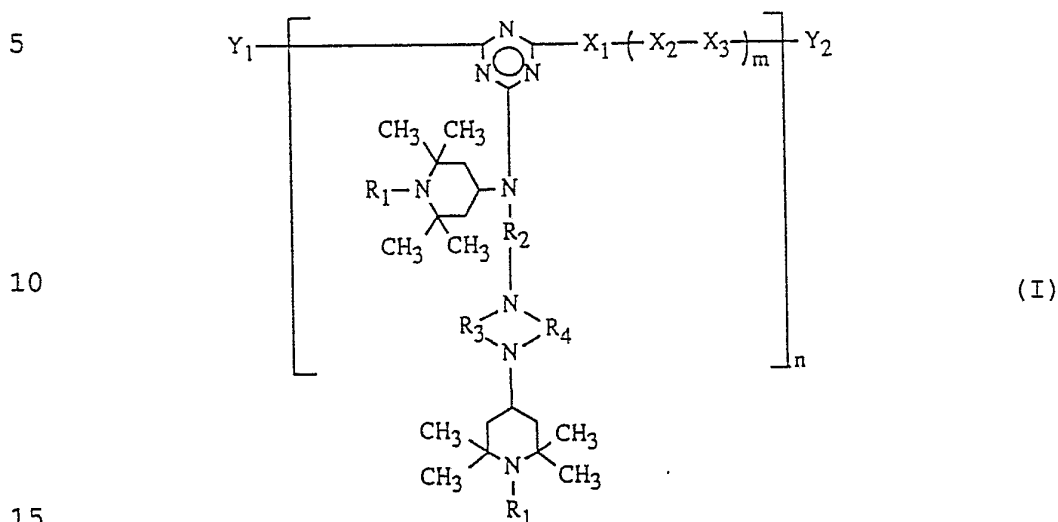
25

30

35

REVENDICATIONS

1. Composé répondant à la formule (I) :



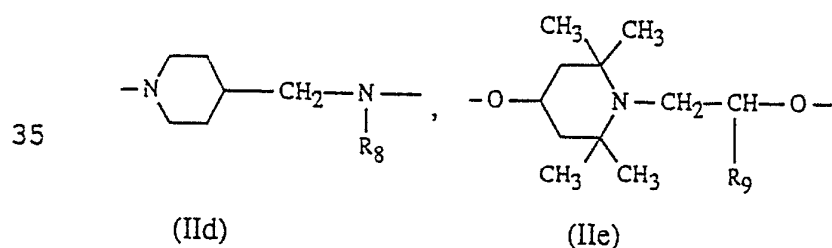
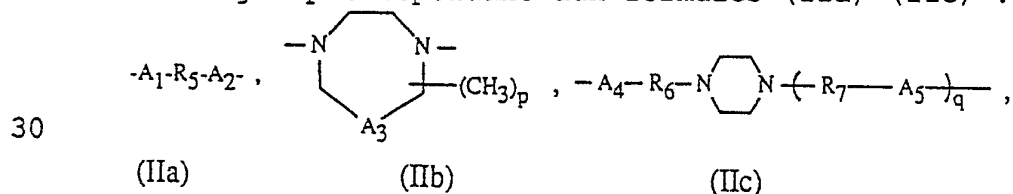
dans laquelle R_1 est choisi dans le groupe formé par les hydrogène, alkyle en C_1-C_8 , $O\cdot$, OH , CH_2CN , alcoxy en C_1-C_{18} , cycloalcoxy en C_5-C_{12} , alcényle en C_3-C_6 ou

20 phénylalkyle en C_7-C_9 , non substitué ou substitué sur le phényle par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1-C_4 ou acyle en C_1-C_8 ;

R_2 et R_3 , pouvant être identiques ou différents, sont un alkylène en C_2-C_3 ;

25 R_4 est $-CO-$, $-COCO-$, $-COCH_2CO-$ ou $-CH_2CO-$;

X_1 et X_3 , pouvant être identiques ou différents, sont l'un des groupes répondant aux formules (IIa)-(IIe) :



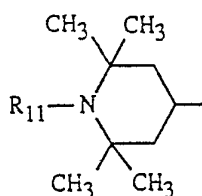
dans lesquelles A_1 , A_2 , A_4 et A_5 , pouvant être identiques ou différents, sont -O- ou $R_{10}-N-$, où R_{10} est choisi dans

|

le groupe formé par les hydrogène,

5 alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{12} qui est non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1-C_4 , phénylalkyle en C_7-C_9 qui est non substitué ou substitué sur le phényle par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1-C_4 , ou un

10



(III)

15

dans laquelle R_{11} a l'une quelconque des significations données pour R_1 ;

R_5 est choisi dans le groupe formé par les alkylène en C_2-C_{12} , alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3

20 atomes d'oxygène ou par 1 ou 2 groupes $R_{12}-N-$, où R_{12} a

|

l'une quelconque des

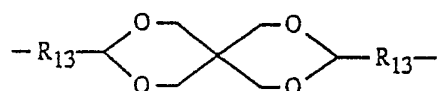
significations données pour R_{10} ou est choisi dans le groupe comprenant les acyle en C_1-C_8 ou (alcoxy en C_1-

25 C_8) carbonyle,

ou R_5 est les cycloalkylène en C_5-C_7 , (cycloalkylène en C_5-C_7) di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4) di(cycloalkylène en C_5-C_7), (alkylidène en C_2-C_4) di(cycloalkylène en C_5-C_7), phénylène, phénylène-

30 di(alkylène en C_1-C_4), (alkylène en C_1-C_4) diphénylène ou (alkylidène en C_2-C_4) diphénylène, chaque groupe phénylène étant non substitué ou substitué par 1 ou 2 alkyles en C_1-C_4 , ou R_5 est un groupe de formule (IV) :

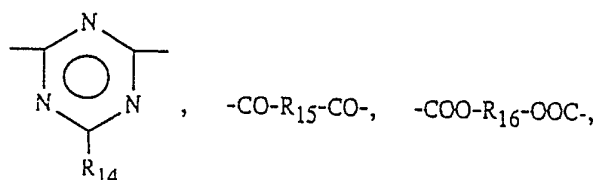
35



(IV)

dans laquelle R_{13} est un alkylène en C_2-C_6 ; A_3 est une liaison directe ou un groupe $-CH_2-$, p est zéro, 1, 2 ou 3 ; R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont un alkylène en C_2-C_6 , q est zéro ou 1 ; R_8 est défini comme ci-dessus pour R_{10} et R_9 est l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_4 ; X_2 est un alkylène en C_2-C_{12} , un alkylène en C_4-C_{12} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, le 2-hydroxytriméthylène, le phénylènediméthylène, un carbonyle ou un des groupes

10 répondant aux formules (Va) à (Ve) :

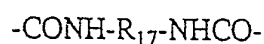
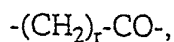


15

(Va)

(Vb)

(Vc)

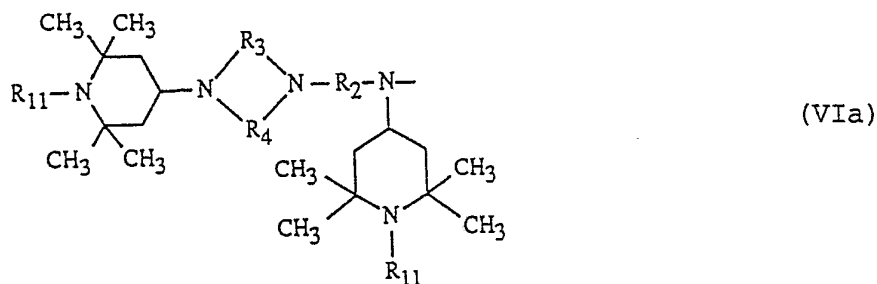


20

(Vd)

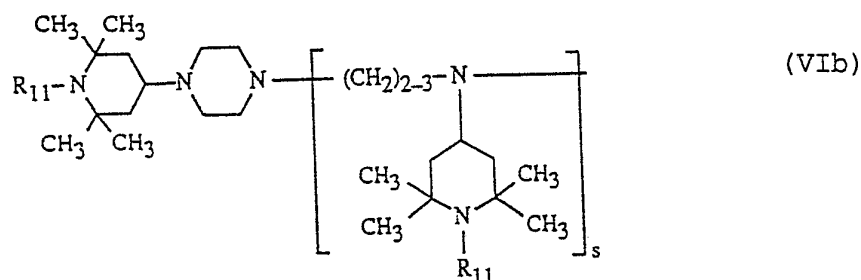
(Ve)

dans lesquelles R_{14} est l'un des groupes répondant aux formules (VIa) à (VIId) :

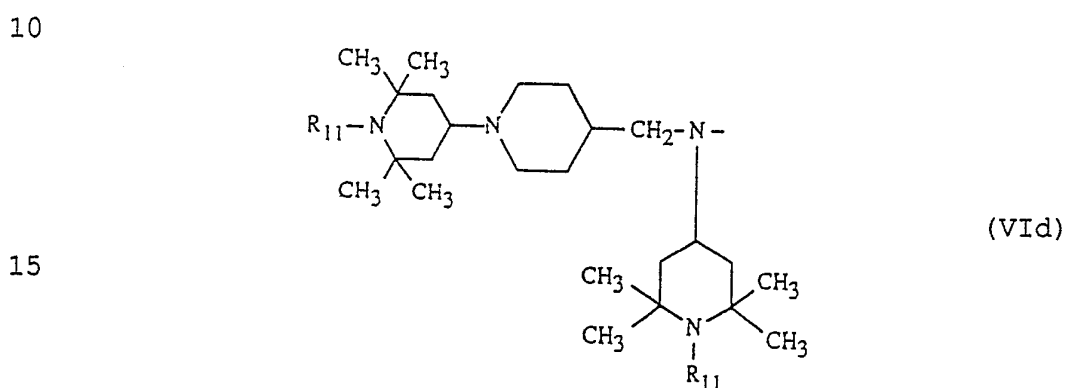
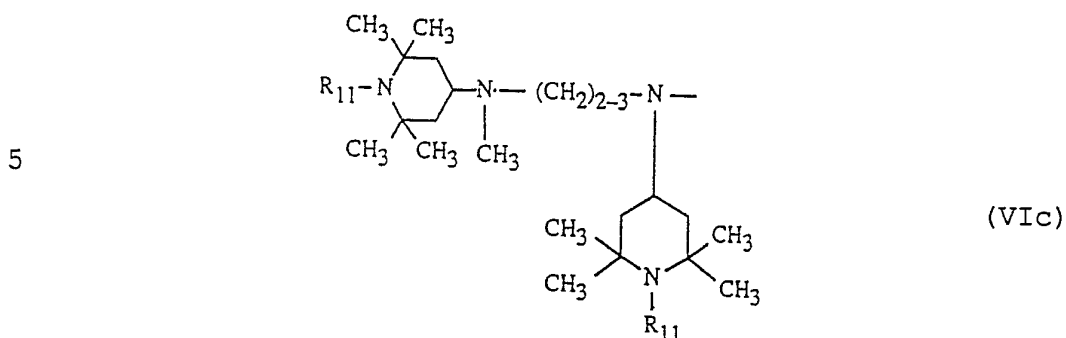


25

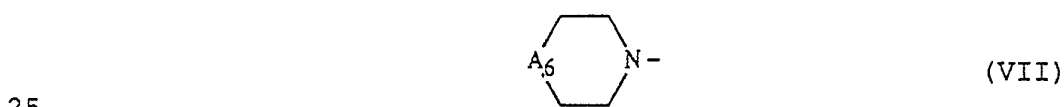
30



35



20 dans lesquelles R_2 , R_3 , R_4 et R_{11} ont les significations
comme défini ci-dessus et s est zéro ou 1, ou R_{14} est un
groupe répondant à la formule (VII) :



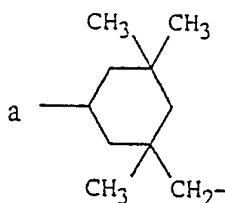
30 dans laquelle A_6 est une liaison directe, $-O-$, $-CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-$ ou CH_3-N- , ou R_{14} est un groupe $R_{18}O-$ ou $R_{19}-N-$,
| |
 R_2 o

35 dans lesquels R_{18} , R_{19} et R_{20} , qui peuvent être
identiques ou différents, ont l'une quelconque des
significations données pour R_{10} ou sont un alcényle en
substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1-C_4 ,
ou par un alcoxy en C_1-C_4 , ou un alkyle en C_2-C_4 qui est
substitué dans la position 2, 3 ou 4 par un alcoxy en

C₁-C₈ ou par un di(alkyl en C₁-C₄)amino ou par un groupe de formule (VII) ;

R₁₅ est une liaison directe, ou est choisi dans le groupe formé par les alkylène en C₁-C₁₂, alkylidène en C₂-C₂₀, cyclohexylène, méthylcyclohexylène ou phénylène ;

R₁₆ a l'une quelconque des significations données pour R₅, r est un nombre entier de 1 à 10, et R₁₇ a l'une quelconque des significations données pour R₅, ou est un groupe

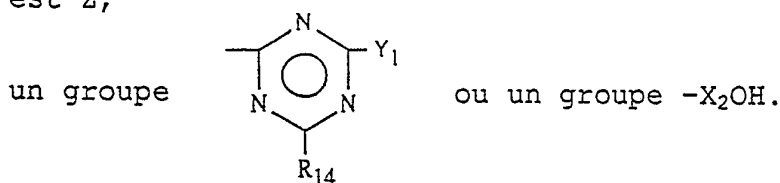


15

m est zéro, 1, 2, 3 ou 4 et n est un nombre de 1 à 50, à la condition que n est 1, seulement si m est différent de zéro ;

Y₁ est Cl, OH, ONa, OK, un groupe R₁₄ ou un groupe -X₁Z ou -X₃Z, où Z est l'hydrogène, un méthyle, un benzyle, un acyle en C₁-C₈ ou un (alcoxy en C₁-C₈)carbonyle et Y₂ est Z,

25



2. Composé de formule (I) selon la revendication 1, dans laquelle R₁ et R₁₁, pouvant être identiques ou différents, sont l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₄, OH, un alcoxy en C₆-C₁₂, un cycloalcoxy en C₅-C₈, un allyle, un benzyle ou un acétyle.

3. Composé de formule (I) selon la revendication 1, où R₂ et R₃, qui peuvent être identiques ou différents, sont l'alkylène en C₂-C₃, R₄ est -CO-, -COCO- ou -COCH₂CO- ; X₁ et X₃, qui peuvent être identiques ou différents, sont l'un des groupes répondant aux formules

(IIa)-(IIe), dans lesquelles A_1 , A_2 , A_4 et A_5 , qui peuvent être identiques ou différents, sont -O- ou R_{10} -N-, où

|

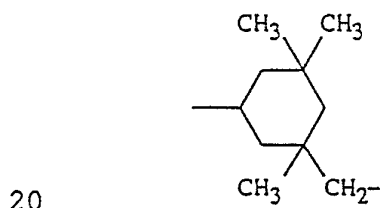
R_{10} est l'hydrogène, les alkyle en C_1 - C_{12} , cycloalkyle en
 5 C_5 - C_8 qui est non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3
 alkyles en C_1 - C_4 , benzyle qui est non substitué ou
 substitué sur le phényle par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1 - C_4 ,
 ou un groupe répondant à la formule (III), R_5 est choisi
 dans le groupe formé par les alkylène en C_2 - C_{10} ,
 10 alkylène en C_4 - C_{10} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes
 d'oxygène ou par 1 ou 2 groupes R_{12} -N-, où

|

R_{12} a l'une quelconque des significations données pour
 R_{10} ou est les acyle en C_1 - C_4 ou (alcoxy en
 15 C_1 - C_4) carbonyle, ou R_5 est choisi dans le groupe formé
 par les cyclohexylène, cyclohexylène-diméthylène,
 méthylène-dicyclohexylène, isopropylidène-
 dicyclohexylène, phénylène, méthylphénylène, phénylène-
 diméthylène, méthylène-diphénylène ou isopropylidène-
 20 diphénylène, ou R_5 est un groupe de formule (IV), où R_{13}
 est un alkylène en C_2 - C_4 ; A_3 est une liaison directe ou
 un groupe - CH_2 -, p est zéro, 1, 2 ou 3; R_6 et R_7 , qui
 peuvent être identiques ou différents, sont un alkylène
 en C_2 - C_4 , q est zéro ou 1, R_8 est défini comme ci-dessus
 25 pour R_{10} , et R_9 est l'hydrogène ou un alkyle en C_1 - C_4 ;
 X_2 est un alkylène en C_2 - C_{10} , un alkylène en C_4 - C_{10}
 interrompu par 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène, le 2-
 hydroxytriméthylène, le phénylènediméthylène ou un des
 groupes répondant aux formules (Va) à (Ve), dans
 30 lesquelles R_{14} est l'un des groupes répondant aux
 formules (VIa) à (VI d), dans lesquelles R_2 , R_3 et R_4 ont
 les significations données ci-dessus et s est zéro ou 1,
 ou R_{14} est le 1-pyrrolidyle, le 1-pipéridyle, le 4-
 morpholinyle ou le 1-hexahydroazépinyle ou un groupe
 35 $R_{18}O$ - ou $R_{19}N$ -,

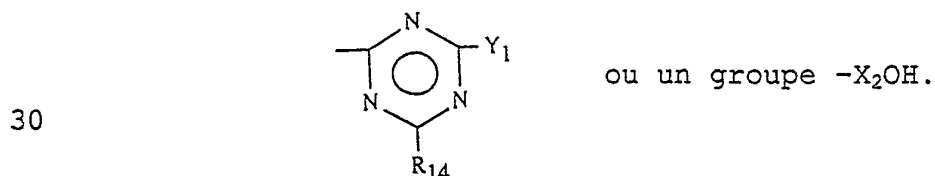
|
 R_{20}

dans lesquels R_{18} , R_{19} et R_{20} , qui peuvent être identiques ou différents, ont l'une quelconque des significations données pour R_{10} , ou sont les alcényle en C_3-C_{12} , tétrahydrofurfuryle, phényle qui est non substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1-C_4 , ou par un alkyle en C_2-C_3 qui est substitué dans la position 2 ou 3 par un alcoxy en C_1-C_4 ou par un di(alkylamino en C_1-C_4) ou par un groupe 1-pyrrolidyle, 1-pipéridyle, 4-morpholinyle ou 1-hexahydroazépinyle ;
 5 R_{15} est une liaison directe, ou est choisi dans le groupe formé par les alkylène en C_1-C_{10} , alkylidène en C_2-C_{14} , cyclohexylène ou phénylène ; R_{16} a l'une quelconque des significations données pour R_5 , r est un nombre entier de 1 à 5 et R_{17} a l'une quelconque des
 10 significations données pour R_5 ou est un groupe



m est zéro, 1, 2 ou 3 et n est un nombre de 1 à 30, à la condition que n est 1, seulement si m est différent de zéro ;

Y_1 est Cl, OH, ONa, OK, un groupe R_{14} ou un groupe $-X_1Z$ ou $-X_3Z$, où Z représente les hydrogène, méthyle, benzyle, acyle en C_1-C_4 ou (alcoxy en C_1-C_4) carbonyle et Y_2 est Z , un groupe



4. Composé de formule (I) selon la revendication 1, dans laquelle R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'alkylène en C_2-C_3 et R_4 est $-CO-$ ou $-COCO-$;

X_1 et X_3 , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'un des groupes répondant aux formules (IIa)-

(IIe), dans lesquelles A_1 , A_2 , A_4 et A_5 , qui peuvent être identiques ou différents, sont -O- ou R_{10} -N-, où R_{10} est

|

les hydrogène, alkyle en C_1 - C_8 , cyclohexyle qui est non
 5 substitué ou substitué par 1, 2 ou 3 alkyles en C_1 - C_4 ,
 benzyle ou un groupe répondant à la formule (III) ; R_5
 est choisi dans le groupe comportant les alkylène en
 C_2 - C_8 , alkylène en C_4 - C_{10} interrompu par 1, 2 ou 3 atomes
 d'oxygène ou par un groupe R_{12} -N-, où R_{12} est choisi dans

|

le groupe comportant les hydrogène, méthyle, acétyle ou
 (alcoxy en C_1 - C_{12})carbonyle, ou R_5 est choisi dans le
 groupe comportant les cyclohexylène, cyclohexylène-
 diméthylène, méthylène-dicyclohexylène,
 15 phénylènediméthylène, ou isopropylidènediphénylène, ou
 R_5 est un groupe de formule (IV), où R_{13} est un alkylène
 en C_3 - C_4 ; A_3 est une liaison directe ou un groupe - CH_2 -,
 p est zéro ou 1 ; R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques
 ou différents, sont un alkylène en C_2 - C_3 , q est zéro ou
 20 1, R_8 est défini comme ci-dessus pour R_{10} , et R_9 est
 l'hydrogène ou le méthyle ;

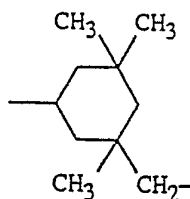
X_2 est choisi dans le groupe comportant les alkylène en
 C_2 - C_8 , alkylène en C_4 - C_8 interrompu par 1 ou 2 atomes
 d'oxygène, 2-hydroxy-triméthylène, phénylène-diméthylène
 25 ou un des groupes répondant aux formules (Va) à (Ve),
 dans lesquelles R_{14} est l'un des groupes répondant aux
 formules (VIa) à (VI d), avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les
 significations définies ci-dessus et s est zéro ou 1, ou
 R_{14} est un groupe 4-morpholinyle ou un groupe $R_{18}O$ - ou
 30 R_{19} -N-, dans lesquels R_{18} , R_{19} et R_{20} , qui peuvent être

|

R_{20}

identiques ou différents, ont l'une quelconque des
 significations données pour R_{10} , ou sont les allyle,
 35 undécényle, tétrahydrofurfuryle, phényle ou alkyle en
 C_2 - C_3 substitué dans la position 2 ou 3 par des alcoxy
 en C_1 - C_4 , diméthylamino, diéthylamino ou par un groupe

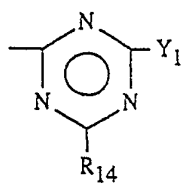
4-morpholinyle ; R_{15} est une liaison directe, ou est
 choisi dans le groupe formé par les alkylène en C_1-C_{18} ,
 alkylidène en C_2-C_6 , cyclohexylène ou phénylène ; R_{16} est
 choisi dans le groupe comportant les alkylène en C_2-C_8 ,
 5 alkylène en C_4-C_{10} , interrompu par 1, 2 ou 3 atomes
 d'oxygène, cyclohexylène-diméthylène, isopropylidène-
 dicyclohexylène ou isopropylidène-diphénylène, r est un
 nombre entier de 1 à 4, et R_{17} a l'une quelconque des
 significations données pour R_5 ou est le méthylphénylène,
 10 le méthylène-diphénylène ou un groupe



15

m est zéro, 1 ou 2 et n est un nombre de 1 à 20, à la
 condition que n est 1, seulement si m est différent de
 zéro ;

Y_1 est OH, ONa, OK, un groupe R_{14} ou un groupe $-X_1Z$ ou
 20 $-X_3Z$, où Z est les hydrogène, méthyle, acétyle ou
 (alcoxy en C_1-C_4) carbonyle et Y_2 est Z , un groupe



25

ou un groupe $-X_2OH$.

5. Composé de formule (I) selon la revendication 1,
 dans lequel R_2 et R_3 , qui peuvent être identiques ou
 différents, sont l'éthylène ou le triméthylène, et R_4
 30 est $-CO-$ ou $-COCO-$;

X_1 et X_3 , qui peuvent être identiques ou différents,
 sont l'un des groupes répondant aux formules (IIa)-
 (IIe), dans lesquelles A_1 , A_2 , A_4 et A_5 , qui peuvent être
 identiques ou différents, sont $-O-$ ou $R_{10}-N-$, où R_{10} est

35

choisi dans le groupe comportant les hydrogène, alkyle
 en C_1-C_4 , cyclohexyle, benzyle ou un groupe répondant à

la formule (III) ; R_5 est choisi dans le groupe comportant les alkylène en C_2-C_6 , alkylène en C_6-C_{10} interrompu par 2 ou 3 atomes d'oxygène, cyclohexylène-diméthylène, méthylène-dicyclohexylène ou phénylène-diméthylène, ou R_5 est un groupe de formule (IV), où R_{13} est le triméthylène ; A_3 est une liaison directe, p est zéro ou 1 ; R_6 et R_7 , qui peuvent être identiques ou différents, sont l'éthylène ou le triméthylène, q est zéro ou 1, R_8 est tel que défini comme ci-dessus pour

10 R_{10} et R_9 est l'hydrogène ou le méthyle ;
 X_2 est un alkylène en C_2-C_6 , le 2-hydroxytriméthylène, le phénylènediméthylène ou un des groupes répondant aux formules (Va) à (Ve), dans lesquelles R_{14} est un groupe répondant à la formule (VIa), avec R_2 , R_3 et R_4 ayant

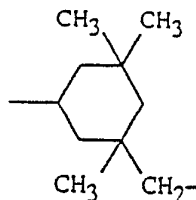
15 les significations données ci-dessus, ou un groupe 4-morpholinyle ou un groupe $R_{18}O-$ ou $R_{19}N-$,



dans lesquels R_{18} est choisi dans le groupe comportant

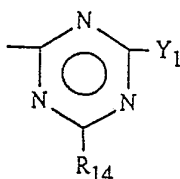
20 les alkyle en C_1-C_4 , cyclohexyle, allyle, phényle, benzyle ou un groupe de formule (III), et R_{19} et R_{20} qui peuvent être identiques ou différents, ont l'une quelconque des significations données pour R_{10} ; R_{15} est une liaison directe ou un alkylène en C_1-C_6 ; R_{16} est un

25 alkylène en C_4-C_6 , r est 1, ou 2 et R_{17} est un alkylène en C_2-C_6 ou un groupe



m est zéro, 1 ou 2 et n est un nombre de 1 à 15, à la condition que n est 1, seulement si m est différent de zéro ;

35 Y_1 est OH, ONa, OK, un groupe R_{14} ou un groupe $-X_1Z$ ou $-X_3Z$, où Z est l'hydrogène, le méthyle, l'acétyle ou un (alcoxy en C_1-C_2) carbonyle et Y_2 est Z , un groupe



ou un groupe $-X_2OH$.

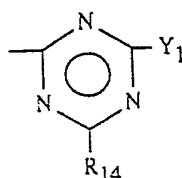
5

6. Composé de formule (I) selon la revendication 1, dans lequel R₁ et R₁₁, pouvant être identiques ou différents, sont l'hydrogène ou le méthyle, R₂ et R₃ sont l'éthylène, R₄ est $-CO-$ ou $-COCO-$;

10 X₁ est l'un des groupes répondant aux formules (IIa)-(IIc), dans lesquelles A₁, A₂ et A₄ sont un groupe R₁₀-N-

où R₁₀ est choisi dans le groupe formé des hydrogène, méthyle, éthyle ou un groupe de formule (III), ou A₂ est
15 $-O-$; R₅ est $-(CH_2)_{2-6}-$ ou $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_{2-4}-O-(CH_2)_3-$; A₃ est une liaison directe, p et q sont zéro, et R₆ est l'éthylène ;

n est un nombre de 2 à 10, Y₁ est OH, ONa, OK, un groupe R₁₄ ou un groupe $-X_1Z$, Z étant l'hydrogène ou le
20 méthyle, et Y₂ est l'hydrogène, le méthyle ou un groupe



25 et R₁₄ est un groupe répondant à la formule (VIa) avec R₂, R₃, R₄ et R₁₁ ayant les définitions données ci-dessus.

7. Composition renfermant une matière sensible à la
30 dégradation induite par la lumière, par la chaleur et par l'oxydation,, et au moins un composé de formule (I) selon la revendication 1.

8. Composition selon la revendication 7, dans
35 laquelle la matière organique est un polymère synthétique.

9. Composition selon la revendication 8 qui renferme, outre les composés de formule (I), d'autres adjuvants conventionnels pour polymères synthétiques.

5 10. Composition selon la revendication 7 dans laquelle la matière organique est une polyoléfine.

11. Composition selon la revendication 7 dans laquelle la matière organique est le polyéthylène ou le
10 polypropylène.

12. Utilisation d'un composé de formule (I) selon la revendication 1, pour la stabilisation d'une matière organique contre la dégradation induite par la lumière,
15 par la chaleur et par l'oxydation.

20

25

30

35



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 4945
BE 9400157

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
Y,D	EP-A-0 479 724 (CIBA-GEIGY AG.) * revendications 1-15 * ---	1-12	C08G73/06
Y,D, P	EP-A-0 548 015 (CIBA-GEIGY AG.) * revendications 1-14 * ---	1-12	
A,D	US-A-4 477 615 (RASPANTI ET AL.) * revendications 1-17 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 Septembre 1994		Glanddier, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire	 & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

BO 4945
BE 9400157

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.

07-09-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0479724	08-04-92	CA-A- 2052547	04-04-92
		JP-A- 4342585	30-11-92
		US-A- 5336706	09-08-94
		US-A- 5187275	16-02-93
		US-A- 5256787	26-10-93

EP-A-0548015	23-06-93	CA-A- 2085379	18-06-93
		US-A- 5310767	10-05-94

US-A-4477615	16-10-84	CA-A- 1219583	24-03-87
		DE-A, C 3315115	24-11-83
		FR-A, B 2527215	25-11-83
		GB-A, B 2120248	30-11-83
		NL-A, B 8301457	16-12-83
