

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

2 749 319

21 N° d'enregistrement national : 97 06450

51 Int Cl<sup>6</sup> : C 09 K 15/30, C 08 K 5/3435, C 08 L 23/00, C 09 D 123/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.05.97.

30 Priorité : 28.05.96 EP 96810342.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 05.12.97 Bulletin 97/49.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC — CH.

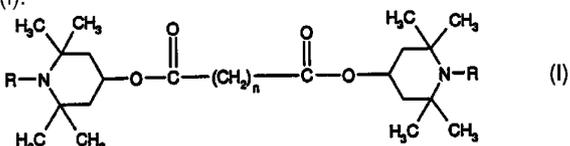
72 Inventeur(s) : VALET ANDREAS et PITTELOUD RITA.

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire : CABINET LEPEUDRY.

54 MELANGE STABILISANT, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE L'UTILISANT POUR STABILISER UNE MATIERE ORGANIQUE.

57 L'invention concerne un mélange stabilisant contenant deux composés différents répondant chacun à la formule (I):



dans laquelle n est un nombre entier de 2 à 22 et R est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, -O°, -OH, -NO, -CH<sub>2</sub>CN, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcynyle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; le rapport en poids des deux composés étant de 1:20 à 20:1. Ce mélange est utile pour stabiliser des matières organiques, notamment des polymères thermoplastiques ou des liants de revêtements, contre une dégradation par la lumière, la chaleur ou l'oxydation.

Application: Stabilisants pour matières organiques.

FR 2 749 319 - A1

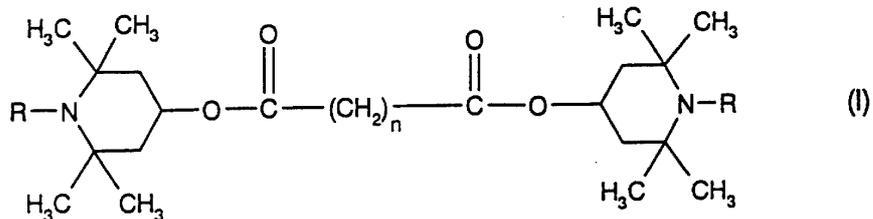


"Mélange stabilisant, composition le contenant et procédé  
l'utilisant pour stabiliser une matière organique"

La présente invention concerne un mélange contenant  
deux esters de polyalkylpipéridine-4-yle d'acide dicarboxy-  
5 lique différents, une matière organique stabilisée à l'aide  
de ce mélange contre une dégradation provoquée par la  
lumière, la chaleur ou l'oxydation, et l'utilisation corres-  
pondante du mélange pour stabiliser une matière organique.

L'utilisation de plusieurs esters de polyalkyl-  
10 pipéridine-4-yle d'acide dicarboxylique - sous forme de  
composés individuels ou en mélanges - pour stabiliser des  
matières organiques est décrite, par exemple, dans les  
documents US-A-5 028 645, US-A-4 461 898 et US-A-4 419 472,  
EP-A-146 878 et GB-A-2 202 853.

15 La présente invention concerne un mélange stabili-  
sant contenant deux composés différents répondant chacun à  
la formule (I)



dans laquelle n est un nombre entier de 2 à 22 et R est  
l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, -O', -OH, -NO,  
20 -CH<sub>2</sub>CN, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle  
en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcynyle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou phénylalkyle  
en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué ou substitué sur le noyau phénylique  
par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; le rapport en poids  
des deux composés étant de 1:20 à 20:1.

25 Des exemples de groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sont les  
groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle,  
2-butyle, isobutyle, *t*-butyle, pentyle, 2-pentyle, hexyle,  
heptyle, octyle, 2-éthylhexyle et *t*-octyle.

Des exemples de groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> sont les  
30 groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy,  
isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy,  
décyloxy, dodécyloxy, tétradécyloxy, hexadécyloxy et

octadécyloxy. Les groupes alcoxy en  $C_1-C_8$  sont préférés, en particulier les groupes heptoxy et octoxy.

Des exemples de groupe cycloalcoxy en  $C_5-C_{12}$  sont les groupes cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy, 5 cyclooctoxy, cyclodécyloxy et cyclododécyloxy. Les groupes cycloalcoxy en  $C_5-C_8$  sont préférés, en particulier les groupes cyclopentoxy et cyclohexoxy.

Des exemples de groupe alcényle en  $C_3-C_6$  sont les groupes allyle, 2-méthylallyle, butényle et hexényle. 10 L'atome de carbone fixé à l'azote est de préférence saturé.

Un exemple de groupe alcynyle en  $C_3-C_6$  est le groupe 2-propynyle.

Des exemples de groupe acyle en  $C_1-C_8$  sont les groupes formyle, acétyle, propionyle, butyryle, pentanoyle, 15 hexaoyle, heptanoyle, octanoyle et benzoyle. Les groupes alcanoyle en  $C_1-C_8$  et benzoyle sont préférés. Le groupe acétyle est particulièrement préféré.

Des exemples de groupe phénylalkyle en  $C_7-C_9$  qui est non substitué ou substitué sur le noyau phénylique par 20 1, 2 ou 3 groupes alkyle en  $C_1-C_4$  sont les groupes benzyle, méthylbenzyle, diméthylbenzyle, triméthylbenzyle, *t*-butylbenzyle et 2-phényléthyle. Le groupe benzyle est préféré.

La variable  $n$  est de préférence un nombre entier de 2 à 10, en particulier un nombre entier de 2 à 8, par 25 exemple 2 à 4 ou 4 à 8.

Le rapport en poids des deux composés différents de formule (I) présents dans le mélange stabilisant est de préférence de 1:15 à 15:1, par exemple de 1:10 à 10:1, 1:8 à 8:1, 1:6 à 6:1, 1:5 à 5:1, 1:4 à 4:1 ou 1:3 à 3:1.

30 Lorsque le mélange stabilisant contient, de plus, un troisième composé de formule (I), le rapport en poids dudit composé à la quantité totale des deux autres composés de formule (I) peut être de 1:20 à 20:1, de préférence de 1:15 à 15:1, par exemple de 1:10 à 10:1, 1:8 à 8:1, 35 1:6 à 6:1, 1:5 à 5:1, 1:4 à 4:1 ou 1:3 à 3:1.

Un aspect préféré de la présente invention concerne un mélange stabilisant dans lequel les deux composés de formule (I) ne diffèrent que par la variable  $n$ .

Un autre aspect préféré de la présente invention concerne un mélange dans lequel les deux composés de formule (I) diffèrent par la variable n et la différence entre les deux valeurs de n est 1, 2, 3, 4 ou 5.

5 Les mélanges stabilisants suivants sont particulièrement intéressants :

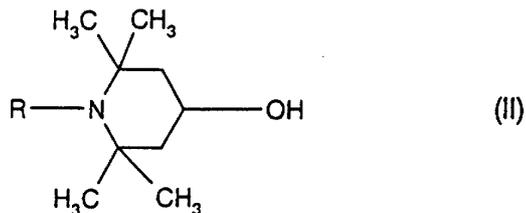
- Un mélange dans lequel la variable n d'un composé de formule (I) est 3 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 4 ou 8.
- 10 - Un mélange dans lequel la variable n d'un composé de formule (I) est 4 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 7 ou 8.
- Un mélange dans lequel la variable n d'un composé de formule (I) est 7 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 8.
- 15

Une préférence est donnée également à un mélange stabilisant dans lequel la variable n d'un composé de formule (I) est 2 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 3 ; ledit mélange contenant, de plus, 20 un troisième composé de formule (I) où n est égal à 4.

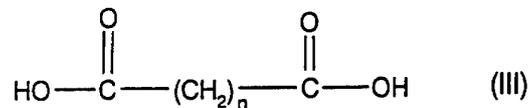
D'autres mélanges stabilisants intéressants sont ceux dans lesquels les deux composés de formule (I) diffèrent uniquement par la signification du radical R.

R est de préférence l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OH, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, allyle, 25 benzyle, acétyle ou acroyle, en particulier l'hydrogène ou le groupe méthyle.

Les mélanges stabilisants des composés de formule (I) peuvent être préparés par analogie avec les procédés 30 connus d'estérification ou de trans-estérification en faisant réagir, par exemple, un pipéridinol de formule (II)



avec un mélange d'acides dicarboxyliques organiques de formule (III)



ou de dérivés de ceux-ci. Des dérivés appropriés des acides dicarboxyliques sont, par exemple, les chlorures ou des esters d'alkyle inférieur tels qu'un ester de méthyle ou un ester d'éthyle. Lorsque des chlorures d'acides sont utilisés dans la réaction comme dérivés des esters d'acides dicarboxyliques, il est recommandable d'ajouter un accepteur d'acide, par exemple une amine telle que la pyridine ou la triéthylamine, en une quantité d'au moins deux équivalents par rapport aux chlorures d'acides.

Lorsque la réaction est conduite comme une transestérification d'un pipéridinol de formule (II) avec un mélange d'esters d'acides dicarboxyliques de formule (III), des catalyseurs de transestérification usuels sont ajoutés au mélange réactionnel, par exemple une base organique ou une base minérale telle que  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{LiOMe}$ ,  $\text{KOH}$ , le *tert*-butylate de Li, un *tert*-amylate (par exemple le *tert*-amylate de Na), etc., ou des acides de Lewis tels que l'oxyde de dibutylétain, le tris(isopropylate) de Al, le tris(*sec*-butylate) de Al, le tétra(isopropylate) de Ti et le tétra(*sec*-propylate) de Ti.

Les mélanges d'acides dicarboxyliques nécessaires peuvent être obtenus en mélangeant des acides dicarboxyliques disponibles dans le commerce.

Il est particulièrement intéressant en pratique d'utiliser des mélanges d'acides dicarboxyliques disponibles dans le commerce tels que "Dicarbonsäuregemisch destilliert" (mélange d'acides dicarboxyliques distillé) fourni par <sup>®</sup>BASF ou des mélanges d'esters d'acides dicarboxyliques disponibles dans le commerce, par exemple <sup>®</sup>DBE, <sup>®</sup>DBE2 et <sup>®</sup>DBE3 fournis par <sup>®</sup>Du Pont.

Il est également possible de préparer d'abord les composés individuels de formule (I) qui sont ensuite mélangés en le rapport en poids souhaité.

Les mélanges stabilisants selon la présente invention sont très efficaces pour améliorer la résistance des matières organiques à la lumière, la chaleur et l'oxydation. Ces matières peuvent être, par exemple, des huiles, des graisses, des cires, des cosmétiques ou des biocides. Leur utilisation est particulièrement intéressante dans des matières polymères telles que les matières plastiques, les caoutchoucs et les peintures.

Des exemples particuliers de matières organiques qui peuvent être stabilisées sont les suivants :

1. Polymères de monooléfines et dioléfinés, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le polybut-1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou le polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfinés telles que le cyclopentène ou le norbornène, le polyéthylène (qui peut facultativement être réticulé), par exemple le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire élevé (PEHD-PME), le polyéthylène haute densité à poids moléculaire ultra-élevé (PEHD-PMUE), le polyéthylène moyenne densité (PEMD), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polyéthylène basse densité ramifié (PEBDR).

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

- a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).
- b) Polymérisation catalytique en utilisant un catalyseur qui contient normalement un ou plusieurs métaux des Groupes IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, typiquement des oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryle qui peuvent être coordonnés par des

liaisons  $\pi$  ou  $\sigma$ . Ces complexes métalliques peuvent être sous la forme libre ou être fixés sur des substrats, typiquement sur une forme activée de chlorure de magnésium, chlorure de titane-III, alumine ou oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être utilisés isolément dans la polymérisation ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, typiquement des alkylmétaux, des hydrures métalliques, des halogénures d'alkylmétaux, des oxydes d'alkylmétaux ou des alkylmétaloxanes, lesdits métaux étant des éléments des Groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique. Les activateurs peuvent être modifiés convenablement avec des groupes ester, éther, amine ou éther silylique supplémentaires. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (Du Pont), métallocènes ou catalyseurs monosites (SSC).

2. Mélanges des polymères mentionnés en 1), par exemple les mélanges de polypropylène et polyisobutylène, de polypropylène et polyéthylène (par exemple PP/PEHD, PP/PEBD) et les mélanges de différents types de polyéthylène (par exemple PEBD/PEHD).

3. Copolymères de monooléfines et dioléfiniques entre elles ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple les copolymères éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et ses mélanges avec le polyéthylène basse densité (PEBD), les copolymères propylène/but-1-ène, les copolymères propylène/isobutylène, les copolymères éthylène/but-1-ène, les copolymères éthylène/hexène, les copolymères éthylène/méthylpentène, les copolymères éthylène/heptène, les copolymères éthylène/octène, les copolymères propylène/butadiène, les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères éthylène/acrylate

d'alkyle, les copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec l'oxyde de carbone ou les copolymères éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les  
5 terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ; et les mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères mentionnés en 1) ci-dessus, par exemple des mélanges polypropylène/copolymères éthylène-propylène,  
10 PEBD/copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), PEBD/copolymères éthylène-acide acrylique (EAA), PEBDL/EVA et PEBDL/EAA, et les copolymères alternés ou statistiques polyalkylène/oxyde de carbone et leurs mélanges avec d'autres polymères, par exemple des polyamides.

15 4. Résines d'hydrocarbures (par exemple en C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), y compris leurs produits de modification hydrogénés (par exemple des agents d'adhésivité), et les mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

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

6. Copolymères de styrène ou *α*-méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/  
25 butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; mélanges à grande résistance au choc de copolymères styréniques et d'un autre polymère, par exemple d'un polyacrylate, d'un polymère de diène ou d'un terpolymère éthylène/propylène/  
30 diène ; et copolymères séquencés de styrène, par exemple styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène.

35 7. Copolymères greffés de styrène ou *α*-méthylstyrène, par exemple styrène sur polybutadiène, styrène sur copolymères polybutadiène-styrène ou polybutadiène-acrylonitrile ; styrène et acrylonitrile (ou méthacrylonitrile)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

16. Polyamides et copolyamides qui sont dérivés de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'amino-acides carboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple le polyamide 4, le polyamide 6, les polyamides 6-6, 6-10, 6-9, 6-12, 4-6, 12-12, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides aromatiques préparés à partir de *m*-xylènediamine et d'acide adipique ; les polyamides préparés à partir d'hexaméthylènediamine et d'acide isophtalique et/ou téréphtalique et avec ou sans un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-2,4,4-triméthylhexaméthylène-téréphtalamide ou le poly-*m*-phénylène-isophtalamide ; et également les copolymères séquencés des polyamides susmentionnés avec des polyoléfinés, des copolymères oléfiniques, des ionomères ou des élastomères chimiquement liés ou greffés, ou avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylène-glycol,

le polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol ; ainsi que les polyamides ou copolyamides modifiés par EPDM ou ABS ; et les polyamides condensés pendant la transformation (systèmes R.I.M. pour polyamides).

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

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

          19. Polycarbonates et polyestercarbonates.

          20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéthercétones.

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

25           22. Résines alkydes siccatives et non siccatives.

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

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

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

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

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

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

29. Matières organiques naturelles et synthétiques qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de tels composés, par exemple des huiles minérales, des graisses, huiles et cires animales et végétales, ou des huiles, graisses et cires à base d'esters synthétiques (par exemple phtalates, adipates, phosphates ou trimellates) et également les mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales en tous rapports en poids, typiquement ceux utilisés comme compositions de filature, ainsi que les émulsions aqueuses de telles matières.

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

L'invention concerne donc également une composition comprenant une matière organique sujette à une dégradation provoquée par l'oxydation, la chaleur ou la lumière et un mélange stabilisant selon la présente invention.

La matière organique à stabiliser est de préférence un polymère synthétique, plus particulièrement un tel

polymère choisi dans les groupes susmentionnés. Les poly-  
oléfines sont préférées, et le polyéthylène et le poly-  
propylène sont particulièrement préférés.

Une matière organique préférée est également un  
5 polymère thermoplastique ou un liant pour revêtements.

La quantité du mélange stabilisant à utiliser dépend  
de la matière organique à stabiliser et de l'usage prévu  
pour la matière stabilisée. En général, il est approprié  
d'utiliser, par exemple, 0,01 à 10 % en poids de la quantité  
10 totale du mélange stabilisant, par rapport au poids de la  
matière à stabiliser, de préférence 0,01 à 5 %, en parti-  
culier 0,05 à 1 %.

Le mélange stabilisant peut être ajouté, par  
exemple, aux matières polymères avant, pendant ou après la  
15 polymérisation ou la réticulation de ces matières. De plus,  
il peut être incorporé aux matières polymères sous forme  
pure ou sous forme encapsulée dans des cires, des huiles  
ou des polymères.

En général, le mélange stabilisant selon l'invention  
20 peut être incorporé aux matières organiques à stabiliser par  
diverses méthodes telles que le mélange à sec sous forme de  
poudre, ou le mélange au mouillé sous forme de solutions ou  
suspensions, ou également sous forme d'un mélange-maître ;  
dans ces opérations, le polymère peut être utilisé sous  
25 forme de poudre, granulés, solutions, suspensions ou sous  
forme de latex.

De plus, les composants individuels du mélange  
stabilisant selon la présente invention peuvent être ajoutés  
séparément à la matière à stabiliser.

30 Les matières stabilisées avec le mélange stabilisant  
selon la présente invention peuvent être utilisées pour  
la production d'objets moulés, pellicules, bandes, mono-  
filaments, fibres, revêtements de surface, etc.

Si cela est souhaité, d'autres additifs classiques  
35 pour polymères synthétiques, par exemple des antioxydants,  
absorbants de lumière UV, stabilisants au nickel, pigments,  
charges, plastifiants, inhibiteurs de corrosion et

désactivateurs de métaux, peuvent être ajoutés aux matières organiques contenant le mélange stabilisant selon la présente invention.

Des exemples particuliers de ces additifs classiques  
5 sont les suivants :

1. Antioxydants

1.1. Monophénols alkylés, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, 2-*tert*-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphénol,  
10 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, 2-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, nonylphénols qui sont linéaires ou ramifiées dans les chaînes latérales,  
15 par exemple 2,6-dinonyl-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 : 2,4-dioctylthiométhyl-6-*tert*-butylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, 2,6-didodécylthiométhyl-4-nonylphénol.  
20

1.3. Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone, 2,6-diphényl-4-octadécyloxyphénol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-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-hydroxyphényle).  
25

1.4. Tocophérols, par exemple :  $\alpha$ -tocophérol,  $\beta$ -tocophérol,  $\gamma$ -tocophérol,  $\delta$ -tocophérol et leurs mélanges (Vitamine E).  
30

1.5. Thioéthers de diphenyle hydroxylés, par exemple : 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis(4-octylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol),  
35 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis(3,6-di-*sec*-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).

1.6. Alkylidène-bisphénols, par exemple : 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-6-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis[6-( $\alpha$ -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-( $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptobutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate] d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)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)propane, 2,2-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-*n*-dodécylmercaptobutane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

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

1.8. Malonates hydroxybenzylés, par exemple : 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate

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

1.9. Composés hydroxybenzylés aromatiques, par exemple :

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

1.10. Composés triaziniques, par exemple : 2,4-bis(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)-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-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine,  
15 isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), isocyanurate de 1,3,5-tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényléthyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, iso-  
20 cyanurate de 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).

1.11. Benzylphosphonates, par exemple : 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, 5-*tert*-butyl-  
25 4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, le sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.

1.12. Acylaminophénols, par exemple : 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystéaranilide, N-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)carbamate d'octyle.  
30

1.13. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'iso-octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonane-  
35 diol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate

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

5 1.14. Esters de l'acide  $\beta$ -(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'isooctanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-  
10 glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-  
15 1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.15. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol,  
20 le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-  
25 [2.2.2]octane.

1.16. Esters de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylacétique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-  
30 hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentyl-glycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane,  
35 le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 1.17. Amides de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-  
 5 triméthylènediamine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine.
- 1.18. Acide ascorbique (vitamine C)
- 1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine,  
 10 N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1-éthyl-3-méthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1-méthylheptyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-dicyclohexyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-diphényl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(2-naphtyl)-*p*-phénylènediamine, N-isopropyl-  
 15 N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, 4-(*p*-toluène-sulfamoyl)diphénylamine, N,N'-diméthyl-  
 20 N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine, diphénylamine, N-allyldiphénylamine, 4-isopropoxydiphénylamine, N-phényl-1-naphtylamine, N-(4-*tert*-octylphényl)-1-naphtylamine, N-phényl-2-naphtylamine, diphénylamine octylée telle que  
 la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol, 4-butyrylaminophénol, 4-nonanoylaminophénol, 4-dodécanoyl-  
 25 aminophénol, 4-octadécanoylaminophénol, bis(4-méthoxyphényl)amine, 2,6-di-*tert*-butyl-4-diméthylaminométhylphénol, 2,4'-diaminodiphénylméthane, 4,4'-diaminodiphénylméthane, N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 1,2-bis-  
 30 [(2-méthylphényl)amino]éthane, 1,2-bis(phénylamino)propane, (*o*-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-diméthylbutyl)phényl]amine, N-phényl-1-naphtylamine *tert*-octylée, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyl-  
 35 diphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/isohexyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-butyldiphénylamines mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-4H-1,4-benzothiazine, phénothiazine, mélange

de *tert*-butyl/*tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-diaminobut-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yl)-hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yle), 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.

2. Absorbants de lumière UV et stabilisants à la lumière

2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple :

10 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole,

15 2-(3'-*sec*-butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-( $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, mélange

20 de 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole,

25 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-estérification du 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le poly-

35 éthylène-glycol 300 ;  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$  où R = 3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle.

- 2.2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octyloxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.
- 5 2.3. Esters d'acides benzoïques substitués et non substitué, par exemple : salicylate de 4-*tert*-butylphényle, salicylate de phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)résorcinol, benzoylrésorcinol, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle,  
10 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-*tert*-butylphényle.
- 2.4. Acrylates, par exemple :  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'éthyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylate d'isooctyle,  $\alpha$ -carbo-  
15 méthoxycinnamate de méthyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de méthyle,  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de butyle,  $\alpha$ -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et N-( $\beta$ -carbométhoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-méthylindoline.
- 2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel  
20 avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que le complexe à 1:1 ou 1:2, avec ou sans ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques,  
25 par exemple de l'ester méthylique ou éthylique, de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes du nickel avec des cétoximes, par exemple avec la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands  
30 supplémentaires.
- 2.6. Amines à empêchement stérique, par exemple : *n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle), produit de condensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine  
35 et de l'acide succinique, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine,

nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle),  
 butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétra-  
 méthyl-4-pipéridyle), 1,1'-(éthane-1,2-diyl)-bis(3,3,5,5-  
 tétraméthylpipérazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
 5 pipéridine, 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine,  
 2-*n*-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl)malonate de  
 bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), 3-*n*-octyl-7,7,9,9-  
 tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, sébacate  
 de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), succinate  
 10 de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), produit de  
 condensation de la *N,N'*-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-  
 hexaméthylènediamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-  
 1,3,5-triazine, produit de condensation de la 2-chloro-  
 4,6-bis(4-*n*-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-  
 15 1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane,  
 produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-*n*-butyl-  
 amino-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,  
 20 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-  
 2,5-dione, 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-  
 pyrrolidine-2,5-dione, mélange de 4-hexadécyloxy- et  
 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridines, produit de  
 condensation de la *N,N'*-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-  
 25 hexaméthylènediamine et de la 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-  
 1,3,5-triazine, produit de condensation du 1,2-bis(3-amino-  
 propylamino)éthane et de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine  
 ainsi que de la 4-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine  
 (CAS Reg. N° [136504-96-6], *N*-(2,2,6,6-tétraméthyl-  
 30 4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide, *N*-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-  
 4-pipéridyl)-*n*-dodécylsuccinimide, 2-undécyl-7,7,9,9-tétra-  
 méthyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane, produit  
 réactionnel du 7,7,9,9-tétraméthyl-2-cycloundécyl-1-oxa-  
 3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]décane et de l'épichlorhydrine.  
 35 2.7. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-  
 diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide,

2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)oxamide, 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butoxanilide et mélanges d'*ortho*- et *para*-diméthoxy-oxanilides et mélanges de *o*- et *p*-diéthoxy-oxanilides.

2.8. 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple : 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-1,3,5-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphényloxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidène)dihydraside oxalique, oxanilide, dihydraside isophtalique, bisphénylhydrazide sébacique, N,N'-diacétyldihydraside adipique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydraside oxalique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydraside thiodipropionique.

4. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyle, phosphites de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryle-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de diisodécyl-10 oxy-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, triphosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 6-isooctyl-15 oxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et de méthyle, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et 20 d'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, 25 N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitronne, N-éthyl-alpha-méthylnitronne, N-octyl-alpha-heptylnitronne, 30 N-lauryl-alpha-undécylnitronne, N-tétradécyl-alpha-tridécyl-nitronne, N-hexadécyl-alpha-pentadécylnitronne, N-octadécyl-alpha-heptadécylnitronne, N-hexadécyl-alpha-heptadécyl-nitronne, N-octadécyl-alpha-pentadécylnitronne, N-heptadécyl-alpha-heptadécylnitronne, N-octadécyl-alpha-hexadécylnitronne, 35 nitronne dérivée de N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

7. Agents de synergie sulfurés, par exemple : thiodipropionate de dilauryle ou thiodipropionate de distéaryle.
8. Composés éliminant les peroxydes, par exemple : esters d'acide  $\beta$ -thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécyle, mercaptobenzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis-( $\beta$ -dodécylmercapto)propionate de pentaérythritol.
9. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.
10. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, cyanurate de triallyle, dérivés d'urée, dérivés d'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthanes, sels de métaux alcalins et sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le béhénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatecholate d'antimoine ou pyrocatecholate d'étain.
11. Agents de nucléation, par exemple : substances minérales telles que le talc, des oxydes métalliques tels que le bioxyde de titane ou l'oxyde de magnésium, des phosphates, carbonates ou sulfates, de préférence de métaux alcalino-terreux ; composés organiques tels que des acides mono- ou polycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide 4-*tert*-butylbenzoïque, l'acide adipique, l'acide diphénylacétique, le succinate de sodium ou le benzoate de sodium ; composés polymères tels que des copolymères ioniques ("ionomères").
12. Charges et agents de renforcement, par exemple : carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, billes de verre creuses, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite, sciure fine de bois et farines ou fibres d'autres produits naturels, fibres synthétiques.
13. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnants, pigments, additifs de rhéologie,

catalyseurs, agents de réglage d'écoulement, agents d'avi-  
vage optique, ignifugeants, agents antistatiques et agents  
gonflants.

14. Benzofurannones et indolinones, par exemple : composés  
5 proposés dans les documents 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-  
0 591 102, ou 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-*tert*-  
10 butylbenzofuranne-2-one, 5,7-di-*tert*-butyl-3-[4-(2-stéaroyl-  
oxyéthoxy)phényl]benzofuranne-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-*tert*-  
butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)benzofuranne-2-one],  
5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-éthoxyphényl)benzofuranne-2-one,  
3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzo-  
15 furanne-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-  
*tert*-butylbenzofuranne-2-one.

Le rapport en poids du mélange stabilisant selon la  
présente invention aux additifs classiques peut être, par  
exemple, de 1:0,5 à 1:5.

20 Une utilisation particulièrement intéressante du  
mélange stabilisant selon l'invention est celle de stabi-  
lisant pour revêtements, par exemple pour peintures.  
L'invention concerne donc également des compositions dans  
lesquelles la matière à stabiliser est un liant filmogène  
pour revêtements.

25 La nouvelle composition de revêtement comprend de  
préférence 0,01 à 10 parties en poids du mélange stabilisant  
selon l'invention, en particulier 0,05 à 10 parties en  
poids, notamment 0,1 à 5 parties en poids, pour 100 parties  
en poids du liant (sous forme solide).

30 Des systèmes multicouches sont également possibles  
ici, la concentration du mélange stabilisant selon l'inven-  
tion dans la couche extérieure pouvant être plus élevée, par  
exemple de 1 à 15 parties en poids, notamment 3 à 10 parties  
en poids, pour 100 parties en poids du liant (sous forme  
35 solide).

L'utilisation du mélange stabilisant selon l'inven-  
tion comme stabilisant dans des revêtements offre l'avantage

supplémentaire d'empêcher la déstratification, c'est-à-dire que le revêtement se détache du substrat. Cet avantage est particulièrement important dans le cas de substrats métalliques, y compris dans le cas de systèmes multicouches sur  
5 des substrats métalliques.

Le liant (matière à stabiliser) peut être en principe n'importe quel liant qui est usuel dans l'industrie, par exemple ceux décrits dans l'Encyclopédie Ullmann de la Chimie Industrielle, 5ème Édition, Vol. A18, pages 368-426,  
10 VCH, Weinheim, 1991. En général, il s'agit d'un liant filmogène à base d'une résine thermoplastique ou thermodurcissable, le plus souvent à base d'une résine thermodurcissable. Des exemples en sont les résines alkydes, acryliques, polyesters, phénoliques, de mélamine, époxy et  
15 polyuréthanes, et leurs mélanges.

La matière à stabiliser peut être un liant durcissable à froid ou durcissable à chaud. Il peut être avantageux d'ajouter un catalyseur de durcissement. Des catalyseurs appropriés qui accélèrent le durcissement du liant sont  
20 décrits, par exemple, dans l'Encyclopédie Ullmann de la Chimie Industrielle, Vol. A18, page 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.

Une préférence est donnée à des compositions de revêtement dans lesquelles la matière à stabiliser est  
25 un liant comprenant une résine acrylique fonctionnelle et un agent de réticulation.

Des exemples de compositions de revêtement contenant des liants spécifiques sont les suivants :

1. Peintures à base de résines alkydes, acryliques,  
30 polyesters, époxy ou de mélamine réticulables à froid ou à chaud, ou de mélanges de ces résines, facultativement avec addition d'un catalyseur de durcissement ;
2. Peintures du type polyuréthane à deux composants à base de résines acryliques, polyesters ou polyéthers  
35 hydroxylés et d'isocyanates, isocyanurates ou polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques ;

3. Peintures du type polyuréthane à composant unique à base d'isocyanates, isocyanurates ou polyisocyanates bloqués qui sont débloqués pendant la cuisson ;
4. Peintures à deux composants à base de (poly)cétimines et  
5 d'isocyanates, isocyanurates ou polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques ;
5. Peintures à deux composants à base de (poly)cétimines et d'une résine acrylique insaturée ou d'une résine polyacétylacétate ou d'un méthacrylamidoglycolate de  
10 méthyle ;
6. Peintures à deux composants à base de polyacrylates et de polyépoxydes contenant des groupes carboxyle ou amino ;
7. Peintures à deux composants à base de résines acryliques contenant un anhydride et d'un composant polyhydroxylé  
15 ou polyaminé ;
8. Peintures à deux composants à base d'anhydrides contenant des groupes acrylate et de polyépoxydes ;
9. Peintures à deux composants à base de (poly)oxazolines et de résines acryliques contenant un anhydride ou de  
20 résines acryliques insaturées ou d'isocyanates, isocyanurates ou polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques ;
10. Peintures à deux composants à base de polyacrylates et polymalonates insaturés ;
11. Peintures polyacryliques thermoplastiques à base de  
25 résines acryliques thermoplastiques ou de résines acryliques à réticulation externe en association avec des résines de mélamine étherifiées ;
12. Systèmes de peinture à base de résines acryliques modifiées par un siloxane ou modifiées par du fluor.

30 En plus de la matière à stabiliser et du mélange stabilisant selon l'invention, la nouvelle composition de revêtement peut contenir, comme ingrédient supplémentaire, un autre stabilisant à la lumière du type amine à empêchement stérique et/ou un 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazole  
35 et/ou une 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazine, par exemple tels que mentionnés dans les sections 2.1, 2.6 et 2.8 de la liste ci-dessus.

L'efficacité du mélange stabilisant selon l'invention peut être particulièrement améliorée lorsqu'un absorbant de lumière ultraviolette à base d'hydroxyphénylbenzotriazoles et/ou d'hydroxybenzophénones et/ou d'anilides oxaliques et/ou d'hydroxyphényl-*s*-triazines, par exemple tels que mentionnés dans les sections 2.1, 2.2, 2.7 et 2.8 de la liste ci-dessus, est présent comme ingrédient supplémentaire.

L'ingrédient supplémentaire est de préférence utilisé en une quantité de 0,05 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids du liant (sous forme solide).

En plus de la matière à stabiliser et du mélange stabilisant selon l'invention, la composition de revêtement peut contenir d'autres ingrédients, par exemple des solvants, pigments, colorants, plastifiants, stabilisants, agents de thixotropie, catalyseurs de séchage et/ou agents de réglage d'écoulement. Des exemples d'ingrédients possibles sont ceux décrits dans l'Encyclopédie Ullmann de la Chimie Industrielle, 5ème Édition, Vol. A18, pages 429-471, VCH, Weinheim, 1991.

Des catalyseurs de séchage ou catalyseurs de durcissement possibles sont, par exemple, des composés organométalliques, des amines, des résines aminés et/ou des phosphines. Des exemples de composés organométalliques sont des carboxylates métalliques, en particulier ceux des métaux Pb, Mn, Co, Zn, Zr et Cu, ou des chélates métalliques, en particulier ceux des métaux Al, Ti et Zr, ou des composés organométalliques, par exemple des composés organométalliques d'étain.

Des exemples de carboxylates métalliques sont les stéarates de Pb, Mn et Zn, les octanoates de Co, Zn et Cu, les naphtéates de Mn et Co et les linoléates, résinates et tallates correspondants.

Des exemples de chélates métalliques sont les chélates d'aluminium, titane et zirconium d'acétylacétone, acétylacétate d'éthyle, salicylaldéhyde, salicylaldoxime, *o*-hydroxyacétophénone et trifluoracétylacétate d'éthyle, et les alcoolates de ces métaux.

Des exemples de composés organométalliques d'étain sont l'oxyde de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain et le dioctanoate de dibutylétain.

Des exemples d'amines sont, en particulier, des  
5 amines tertiaires telles que la tributylamine, la tri-  
éthanolamine, la *N*-méthyldiéthanolamine, la *N*-diméthyl-  
éthanolamine, la *N*-éthylmorpholine, la *N*-méthylmorpholine et  
le diazabicyclooctane (triéthylènediamine) et leurs sels.  
D'autres exemples sont des sels d'ammonium quaternaire tels  
10 que le chlorure de triméthylbenzylammonium.

Les résines aminées sont à la fois un liant et  
un catalyseur de durcissement. Des exemples en sont des  
copolymères acryliques aminés.

Le catalyseur de durcissement peut également être  
15 une phosphine, par exemple la triphénylphosphine.

Les nouvelles compositions de revêtement peuvent  
également être durcissables par irradiation. Dans ce cas,  
le liant comprend essentiellement des composés monomères ou  
oligomères contenant des liaisons éthyléniquement insaturées  
20 qui, après l'application, sont durcis par un rayonnement  
actinique, c'est-à-dire sont convertis en une forme réti-  
culée de haut poids moléculaire. Les systèmes durcissables  
par irradiation UV contiennent généralement aussi un photo-  
initiateur. Des systèmes correspondants sont décrits dans la  
25 publication susmentionnée, Encyclopédie Ullmann de la Chimie  
Industrielle, 5ème Édition, Vol. A18, pages 451-453. Dans  
les compositions de revêtement durcissables par irradiation,  
les nouveaux mélanges stabilisants peuvent également être  
utilisés sans addition d'amines à empêchement stérique.

30 Les nouvelles compositions de revêtement peuvent  
être appliquées à n'importe quels substrats souhaités,  
par exemple du métal, du bois, des matières plastiques ou  
céramiques. On les utilise de préférence comme couche de  
 finition dans la peinture d'automobiles. Si la couche de  
35 finition comprend deux couches, dont la couche inférieure  
est pigmentée et la couche supérieure n'est pas pigmentée,  
la nouvelle composition de revêtement peut être utilisée

pour la couche supérieure ou pour la couche inférieure, ou pour les deux couches, mais de préférence pour la couche supérieure.

Les nouvelles compositions de revêtement peuvent être appliquées aux substrats par des techniques classiques, par exemple l'application à la brosse, par pulvérisation, par ruissellement, au trempé ou par électrophorèse ; voir également l'Encyclopédie Ullmann de la Chimie Industrielle, 5ème Édition, Vol. A18, pages 491-500.

Le durcissement des revêtement peut, selon le système de liant, être effectué à la température ambiante ou par chauffage. Les revêtements sont de préférence durcis entre 50 et 150°C, les revêtements en poudre le sont également à des températures plus élevées.

Les revêtements obtenus selon l'invention ont une excellente résistance aux effets nuisibles de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur. Il faut mentionner en particulier la bonne résistance à la lumière et aux intempéries offerte par les revêtements, par exemple des peintures, obtenus de cette manière.

L'invention concerne donc également un revêtement, en particulier une peinture, qui a été stabilisé contre les effets nuisibles de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur par le fait qu'il y est inclus un mélange stabilisant selon l'invention. La peinture est de préférence une couche de finition pour automobiles.

Les compositions de revêtement peuvent contenir un solvant organique ou un mélange de solvants organiques dans lequel le liant est soluble. Cependant, la composition de revêtement peut également être une solution ou dispersion aqueuse. Le véhicule peut également être un mélange d'un solvant organique et d'eau. La composition de revêtement peut également être une peinture à haut extrait sec ou ne contenir aucun solvant (peinture en poudre).

Les pigments peuvent être des pigments minéraux, organiques ou métalliques. Les nouvelles compositions de revêtement ne contiennent de préférence pas de pigments et sont utilisées comme couches incolores.

Il est préférable également d'utiliser la composition de revêtement comme couche de finition pour des applications dans l'industrie automobile, en particulier comme couche pigmentée ou non pigmentée de la finition. 5 Cependant, il est également possible de l'utiliser pour des sous-couches.

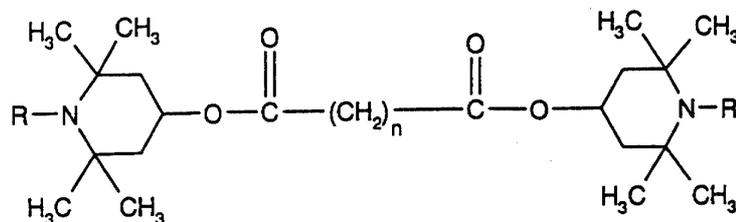
Les composés de formule (I) peuvent également être utilisés comme stabilisants, notamment comme stabilisants à la lumière, pour presque toutes les matières connues dans 10 la technologie de la reproduction photographique et d'autres techniques de reproduction, comme décrit par exemple dans *Research Disclosure* 1990, 31429 (pages 474 à 480).

Les exemples ci-dessous décrivent l'invention plus en détail. Dans les exemples, les parties et pourcentages 15 sont exprimés en poids ; la température ambiante est considérée comme une température de 20 à 25°C. Ces définitions s'appliquent sauf mention contraire dans chaque cas.

Des exemples de mélanges stabilisants selon l'invention sont décrits dans le Tableau 1 ci-dessous.

20

TABLEAU 1



Mélange N°	R	n [% par CG (chromatographie en phase gazeuse)]	Analyse		Point de fusion (°C)
			Calc.	Trouvé	
101	H	2(25), 3(39), 4(27)	C% 67,28 H% 10,31 N% 6,82	66,41 10,12 6,52	65-109
102	Me	2(26), 3(40), 4(24)	C% 68,45 H% 10,57 N% 6,39	68,14 11,33 6,39	-

TABLEAU 1 (suite)

Mélange N°	R	n [% par CG (chromatographie en phase gazeuse)]	Analyse		Point de fusion (°C)
			Calc.	Trouvé	
103	H	2(20), 3(52), 4(15)	C% 67,28 H% 10,31 N% 6,82	65,62 10,51 6,37	47-74
5 104	Me	2(21), 3(55), 4(15)	C% 68,45 H% 10,57 N% 6,39	66,55 10,86 6,86	-
105	H	3(79), 4(20)	C% 66,95 H% 10,75 N% 6,79	67,1 10,93 6,61	67-77
106	Me	3(74), 4(23)	C% 68,14 H% 10,98 N% 6,36	66,82 11,00 6,13	-
107	H	3(9), 4(85)	C% 68,21 H% 10,02 N% 6,63	66,58 10,74 6,10	78-87
108	Me	3(9), 4(82)	C% 68,18 H% 10,10 N% 6,24	68,02 10,92 5,85	78-87
10 109	H	7(47), 8(48)	C% 69,73 H% 10,85 N% 5,91	69,48 10,80 5,26	-
110	H	4(42), 7(49)	C% 68,72 H% 10,63 N% 6,29	68,63 10,91 6,07	75-80
111	Me	4(43), 7(42)	C% 69,73 H% 10,85 N% 5,91	68,92 10,84 5,85	-

TABLEAU 1 (suite)

Mélange N°	R	n [% par CG (chromatographie en phase gazeuse)]	Analyse		Point de fusion (°C)
			Calc.	Trouvé	
112	H/Me (1:1)	8(100)	C% 70,40 H% 11,00 N% 5,66	70,20 11,43 5,63	-
5 113	H/Me (3:1)	2(20), 3(40), 4(20)	C% 67,89 H% 10,44 N% 6,60	67,16 10,55 6,51	-
114	Me	3(70,3), 4(22,4)	C% 68,14 H% 10,98 N% 6,36	68,10 10,84 6,29	-
115	-O'	2(20), 3(52), 4(15)			41-42
116	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2(20), 3(52), 4(15)			-

Exemple 1 : Préparation du mélange N° 101

- 10 a) On ajoute goutte à goutte 19,6 g (0,2 mol) d'acide sulfurique concentré à une solution de 26,4 g (0,2 mol) de "Dicarboxylic acid mixture" fourni par ®BASF dans 200 ml de méthanol à la température ambiante. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 3 heures. Le mélange est
- 15 neutralisé avec 27,6 g (0,2 mol) de carbonate de potassium, versé dans une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl et extrait à l'acétate d'éthyle. Les extraits organiques sont déshydratés (saumure, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et concentrés sous vide pour donner 32 g
- 20 d'un liquide incolore.

Analyse par CG (chromatographie en phase gazeuse)/SM (spectrographie de masse) :

P.M. (poids moléculaire) 115 g/mol (28,3 %), P.M. 129 g/mol (42,5 %), P.M. 143 g/mol (29,2 %).

b) Un mélange de 26,7 g (0,15 mol) des diesters méthyliques décrits dans l'Exemple 1a), 58 g (0,38 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol et 1,5 g (6 mmol) d'oxyde de dibutylétain est chauffé à 150°C tandis que le méthanol est chassé par distillation. Après 2 heures, un vide modéré (30 kPa) est appliqué au mélange réactionnel et l'agitation est poursuivie pendant encore 10 heures à 150°C. Le mélange réactionnel est refroidi, dilué avec de l'hexane, filtré et concentré sous vide. L'excès de pipéridinol est chassé par distillation (tube à boules : 170°C/8 Pa) pour donner le mélange du titre sous forme d'un solide blanc amorphe (intervalle de fusion : 40-65°C).

Exemple 2 : Préparation du mélange N° 102

Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 16 g (0,1 mol) du mélange de diesters décrit dans l'Exemple 1a), 42,8 g (0,25 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol et 1 g (4 mmol) d'oxyde de dibutylétain. On obtient 34 g (78 %) du mélange N° 102 sous forme d'une huile visqueuse.

Exemple 3 : Préparation du mélange N° 103

Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 8 g (0,05 mol) de <sup>®</sup>DBE (mélange d'esters méthyliques d'acides succinique, glutarique et adipique en un rapport de 20:59:21 fourni dans le commerce par <sup>®</sup>Du Pont), 20,44 g (0,13 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol et 0,62 g (2,5 mmol) d'oxyde de dibutylétain. On obtient 16,5 g (81 %) du mélange N° 103 sous forme d'un solide amorphe (intervalle de fusion : 45-74°C).

Exemple 4 : Préparation du mélange N° 104

Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 8 g (0,05 mol) de <sup>®</sup>DBE (mélange d'esters méthyliques d'acides succinique, glutarique et adipique en un rapport de 20:59:21, fourni dans le commerce par <sup>®</sup>Du Pont), 19,7 g (0,115 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol et 0,62 g (2,5 mmol) d'oxyde de dibutylétain. On obtient 19,3 g (88 %) du mélange N° 104 sous forme d'une huile visqueuse.

Exemple 5 : Préparation du mélange N° 105

Une suspension de 11,4 g (0,07 mol) de <sup>®</sup>DBE2 (mélange d'esters méthyliques d'acides glutarique et adipique en un rapport de 77:23, fourni dans le commerce par <sup>®</sup>Du Pont) et 26,4 g (0,17 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol dans 30 ml de xylène est chauffée à 80°C. On ajoute 0,08 g (3,5 mmol) d'amidure de lithium à la solution résultante et le mélange est chauffé à 145°C, ce qui provoque la distillation de méthanol. Le mélange est agité pendant 15 heures de plus. Après refroidissement à 80°C, on ajoute 0,3 g (5 mmol) d'acide acétique, et le mélange réactionnel est dilué avec du toluène chaud, filtré et concentré sous vide. Après distillation de l'excès de pipéridinol (tube à boules : 180°C/10 Pa), on obtient 20 g (69 %) du mélange N° 105 sous forme d'un solide blanc (intervalle de fusion 67-77°C).

Exemple 6 : Préparation du mélange N° 106

Un mélange de 11,4 g (0,07 mol) de <sup>®</sup>DBE2 fourni par <sup>®</sup>Du Pont (voir l'Exemple 5) et 26,4 g (0,15 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol est déshydraté par addition de 10 ml de toluène, puis chauffage sous vide (20 kPa) à 140°C pour éliminer l'azéotrope eau-toluène. Le récipient est mis sous pression avec de l'azote et l'on ajoute 0,7 g (3,5 mmol) d'isopropylate d'aluminium. Le mélange réactionnel est chauffé à 160°C, ce qui provoque la distillation de méthanol. Après 1 heure, un vide (30 kPa) est appliqué et le mélange est agité pendant 15 heures de plus. Après refroidissement à environ 80°C, on ajoute 0,3 g (5 mmol) d'acide acétique, et le mélange réactionnel est dilué avec du toluène, filtré et concentré sous vide. Après distillation de l'excès de pipéridinol (tube à boules : 180°C/10 Pa), on obtient 26,3 g (85 %) du mélange N° 106 sous forme d'une huile.

Exemple 7 : Préparation du mélange N° 107

Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 12,1 g (0,07 mol) de <sup>®</sup>DBE3 (mélange d'esters méthyliques d'acides glutarique et adipique en un rapport de 10:90, fourni dans le commerce par <sup>®</sup>Du Pont),

23,6 g (0,15 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol et 0,7 g (2,8 mmol) d'oxyde de dibutylétain. On obtient 20 g (68 %) du mélange N° 107 sous forme d'un solide amorphe (intervalle de fusion : 78-87°C).

5 Exemple 8 : Préparation du mélange N° 108

Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 12,1 g (0,07 mol) de <sup>®</sup>DBE3 (mélange d'esters méthyliques d'acides glutarique et adipique en un rapport de 10:90, fourni dans le commerce par <sup>®</sup>Du pont),  
10 26,4 g (0,15 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol et 0,7 g (2,8 mmol) d'oxyde de dibutylétain. On obtient 28 g (89 %) du mélange N° 108 sous forme d'un solide amorphe (intervalle de fusion : 78-87°C).

Exemple 9 : Préparation du mélange N° 109

15 Une suspension de 6,5 g (0,041 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol et 4,9 g (0,048 mol) de triéthylamine dans 150 ml de 1,2-dichloréthane est refroidie à environ 5°C. Un mélange de 2,25 g (0,01 mol) de dichlorure d'acide azélaïque et 2,39 g (0,01 mol) de chlorure de  
20 sébacoyl est ajouté goutte à goutte et le bain de refroidissement est enlevé. La suspension épaisse blanche obtenue est chauffée à 60°C pendant 5 heures. Après refroidissement à la température ambiante, le mélange réactionnel est filtré et concentré sous vide. Le résidu est séché sous vide poussé  
25 (70°C/8 Pa) pour donner 9,32 g (98 %) du mélange N° 109 sous forme d'une huile orange pâle.

Exemple 10 : Préparation du mélange N° 110

Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 5 en utilisant 22,65 g (0,144 mol) de 2,2,6,6-  
30 tétraméthylpipéridine-4-ol, 5,23 g (0,03 mol) d'adipate de méthyle, 6,49 g (0,03 mol) d'azélaate de méthyle et 0,07 g (3 mmol) d'amidure de lithium. On obtient 20,5 g (77 %) du mélange N° 110 sous forme d'un solide blanc (intervalle de fusion : 75-80°C).

35 Exemple 11 : Préparation du mélange N° 111

Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 25,65 g (0,15 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol, 5,23 g (0,03 mol) d'adipate

de méthyle, 6,49 g (0,03 mol) d'azélaate de méthyle et 0,75 g (3 mmol) d'oxyde de dibutylétain. On obtient 25,9 g (91 %) du mélange N° 111 sous forme d'une huile orange.

Exemple 12 : Préparation du mélange N° 112

5 Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 10,22 g (0,065 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol, 11,13 g (0,065 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol, 11,52 g (0,05 mol) de sébacate de méthyle et 58 mg de "®Fascat 9201" (cata-  
10 lyseur polymère à base d'étain fourni par ®Elf Atochem). On obtient 24,5 g (98 %) du mélange N° 112 sous forme d'une huile brune.

Exemple 13 : Préparation du mélange N° 113

15 Ce mélange est préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en utilisant 15,7 g (0,1 mol) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol, 5,14 g (0,03 mol) de 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol, 8 g (0,05 mol) de ®DBE fourni par ®Du Pont (voir l'Exemple 3) et 58 mg de "®Fascat 9201" (catalyseur polymère à base d'étain fourni par ®Elf Atochem).  
20 On obtient 14 g (70 %) du mélange N° 113 sous forme d'une huile brune.

Exemple 14 : Préparation du mélange N° 114

25 Du 1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-ol (12 g, 0,07 mol) est séché par chauffage sous vide (10 kPa) à 140°C pendant 1 heure et 30 minutes (élimination de l'eau). Après refroidissement à 100°C, le récipient est mis sous pression avec de l'azote et l'on ajoute 5,7 g (0,035 mol) de ®DBE2 (®Du Pont ; voir l'Exemple 5), puis 0,45 ml (1,75 mmol) de sec-butylate d'aluminium. Le mélange réactionnel est chauffé  
30 à 165°C, ce qui provoque la distillation de méthanol. Après 30 minutes, un vide (20 kPa) est appliqué et le mélange est agité pendant 5 heures de plus. Après refroidissement à environ 80°C, on ajoute 0,2 ml d'acide formique, et le mélange réactionnel est dilué avec du toluène, versé dans  
35 de l'eau et extrait au toluène. Les extraits organiques sont déshydratés (saumure, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et concentrés sous vide pour donner 14,6 g d'une huile jaune pâle. Le pipéridinol n'ayant

pas réagi est éliminé (tube à boules : 150°C/10 Pa/2 h) en donnant 13,5 g (88 %) du mélange N° 114 du titre sous forme d'une huile jaune clair.

Exemple 15 : Préparation du mélange N° 115

5 La trans-estérification de 49,8 g de <sup>®</sup>DBE (0,3116 mol) (<sup>®</sup>Du Pont ; voir l'Exemple 3) avec 111,6 g de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine-nitroxyle (0,6294 mol) et catalyse au TTP (3,22 g, 0,011 mol) [TTP = titanate de tétra-isopropyle] dans 350 g de *n*-heptane est menée jusqu'à  
10 son terme en 7 heures, la température du fond étant maintenue à 97-99°C, tandis que la température du distillat de tête varie entre 64 et 96°C pendant l'élimination de MeOH. La charge est diluée avec 30 g de *n*-heptane et le catalyseur TTP traité avec 20 g de H<sub>2</sub>O désionisé à 90°C, puis la charge  
15 est déshydratée par entraînement azéotropique à 100°C et filtrée. La solution de produit est lavée avec 5 × 100 g de MeOH:H<sub>2</sub>O (10 %) à 70°C pour éliminer l'excès de 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine-nitroxyle, puis déshydratée par entraînement azéotropique à 100°C. La charge est  
20 lentement refroidie jusqu'au point de cristallisation, 41-42°C, et refroidie davantage jusqu'à 10°C. La charge est filtrée et rincée au *n*-heptane froid, puis séchée pour donner un solide rouge, 124,3 g (rendement de 90,7 % de produit isolé).

25 Exemple 16 : Préparation du mélange N° 116

La conversion du <sup>®</sup>DBE-dinitroxyle (N° 115, Exemple 15) en le dérivé NO-octylé correspondant est effectuée en faisant réagir 51 g (0,1159 mol) du composé dinitroxylé, 0,13 g (0,0009 mol) de MoO<sub>3</sub>, 228 g (1,996 mol) de *n*-octane  
30 avec 36,5 g d'hydroperoxyde de *t*-butyle à 70 % (0,4050 mol) qui est ajouté en 1,75 heure entre 95 et 110°C. On laisse la température réactionnelle s'élever jusqu'à 118°C par élimination du distillat H<sub>2</sub>O/*t*-butanol/*n*-octane en utilisant une colonne Oldershaw à 5 étages et cette température est  
35 maintenue pendant un total de 13 heures. La masse réactionnelle est refroidie à 55°C et le MoO<sub>3</sub> enlevé par filtration.

L'isolement nécessite un traitement avec 27,8 g de sulfite de sodium à 11 % en association avec 2,5 g de NaOH à 20 % à 55°C pendant 1 heure. La phase aqueuse est ensuite enlevée et la phase organique neutralisée par addition de 20 g de H<sub>2</sub>O désionisé et d'acide acétique. On ajoute ensuite 5 g de Darco KB44 (marque déposée de ICI, charbon activé) et la solution est chauffée à 70°C et maintenue pendant 1 heure. Après filtration et élimination des substances volatiles à 70°C sous vide complet, on obtient une huile jaune clair dont les % de transmission à 425 nm, 450 nm et 500 nm sont respectivement de 98,3 %, 98,7 % et 99,3 %.

Exemple 17 : Stabilisation d'une finition métallisée à 2 couches

Les stabilisants à la lumière à examiner sont dissous dans 30 g de Solvesso® 100 et mis à l'essai dans une composition de vernis incolore ayant la formule suivante :

	Synthacryl® SC 303 <sup>1</sup>	27,51 g
	Synthacryl® SC 370 <sup>2</sup>	23,34 g
	Maprenal® 650 <sup>3</sup>	27,29 g
20	Acétate de butyle/butanol (37/8)	4,33 g
	Isobutanol	4,87 g
	Solvesso® 150 <sup>4</sup>	2,72 g
	Crystal Oil K-30 <sup>5</sup>	8,74 g
	Adjuvant d'étalement Baysilon® MA <sup>6</sup>	<u>1,20 g</u>
25		100,00 g

<sup>1</sup> Résine acrylique, ®Hoechst AG ; solution à 65 % dans du xylène/butanol (26:9)

<sup>2</sup> Résine acrylique, ®Hoechst AG ; solution à 75 % dans Solvesso® 100<sup>4</sup>

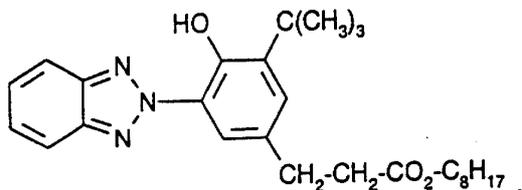
30 <sup>3</sup> Résine de mélamine, ®Hoechst AG ; solution à 55 % dans l'isobutanol

<sup>4</sup> Mélange d'hydrocarbures aromatiques, intervalle d'ébullition : 182-203°C (Solvesso® 150) ou 161-178°C (Solvesso® 100) ; fabricant : ®Esso

35 <sup>5</sup> Mélange d'hydrocarbures aliphatiques, intervalle d'ébullition : 145-200°C ; fabricant : ®Shell

<sup>6</sup> 1 % dans Solvesso® 150 ; fabricant : ®Bayer AG

On ajoute 1 % des stabilisants à la lumière à examiner à la composition de vernis incolore, par rapport à la matière sèche du vernis. On prépare quelques autres échantillons de vernis qui, en plus des nouveaux composés, 5 contiennent 1,5 % du composé de formule :



A titre de comparaison, on utilise une composition de vernis incolore ne contenant pas de stabilisants à la lumière.

Le vernis incolore est dilué avec Solvesso® 100 10 jusqu'à une viscosité convenant pour la pulvérisation et il est appliqué par pulvérisation sur un panneau d'aluminium préparé (®Uniprime Epoxy, couche de base métallisée argentée) qui est cuit à 130°C pendant 30 minutes pour donner une épaisseur de 40 à 50 µm de couche incolore sèche.

15 Les échantillons sont ensuite soumis à un essai de vieillissement aux intempéries dans une unité de vieillissement accéléré Atlas ®UVCON (lampes UVB-313) dans un cycle comprenant 8 heures d'irradiation UV à 70°C et 4 heures de condensation à 50°C.

20 Le brillant de surface (brillant à 20° tel que défini dans la norme DIN 67530) des échantillons est ensuite mesuré à intervalles réguliers. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 2a à 2d.

TABLEAU 2a

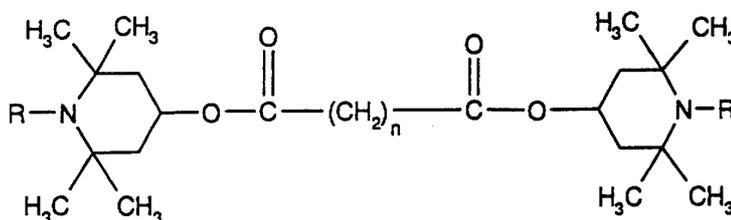
Stabilisant à la lumière	Brillant à 20°* tel que défini dans DIN 67530 après 0, 1600 et 2000 heures de vieillissement dans l'unité <sup>®</sup> UVCON (UVB-313)		
	0 heure	1600 heures	2000 heures
Aucun	87	**	
(A)	87	28	13
(B)	86	24	***
(C)	86	49	21

\* : des valeurs élevées indiquent une bonne stabilisation

\*\* : contraction au bout de 800 heures

10 \*\*\* : contraction au bout de 1600 heures

Stabilisants à la lumière utilisés :



Stabilisant à la lumière (A) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 4

Stabilisant à la lumière (B) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 7

Stabilisant à la lumière (C) : Mélange N° 111 (R = -CH<sub>3</sub> ;

15 rapport des n = 4 (43 %) / 7 (42 %))

TABLEAU 2b

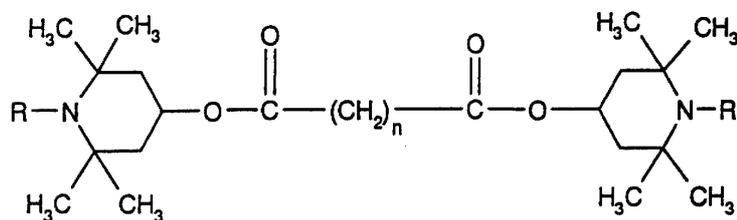
Stabilisant à la lumière	Brillant à 20°* tel que défini dans DIN 67530 après 0 et 1600 heures de vieillissement dans l'unité ®UVCON (UVB-313)	
	0 heure	1600 heures
Aucun	87	**
(D)	87	53
(E)	87	28
(F)	87	61

5

\* : des valeurs élevées indiquent une bonne stabilisation  
 \*\* : contraction au bout de 800 heures

Stabilisants à la lumière utilisés :

10



Stabilisant à la lumière (D) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 3

Stabilisant à la lumière (E) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 4

Stabilisant à la lumière (F) : Mélange N° 108 (R = -CH<sub>3</sub> ;  
 rapport des n = 3 (9 %) / 4 (82 %))

TABLEAU 2c

Stabilisant à la lumière	Brillant à 20°* tel que défini dans DIN 67530 après 0, 4000 et 4400 heures de vieillissement dans l'unité ®UVCON (UVB-313)		
	0 heure	4000 heures	4400 heures
Aucun	87	**	
5    ®TINUVIN 384	86	***	
(A) + ®TINUVIN 384	87	85	41
(B) + ®TINUVIN 384	87	75	25
(C) + ®TINUVIN 384	87	87	63

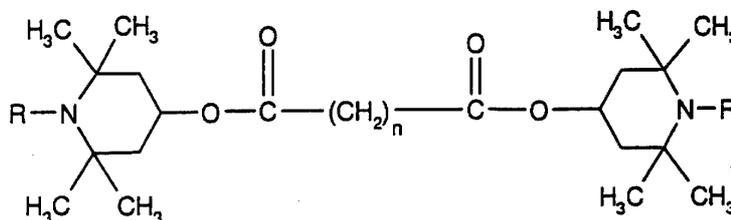
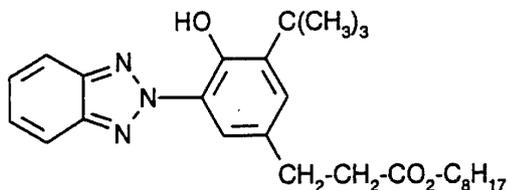
\* : des valeurs élevées indiquent une bonne stabilisation

10 \*\* : fendillement au bout de 1200 heures

\*\*\* : fendillement au bout de 2000 heures

Stabilisants à la lumière utilisés :

®TINUVIN 384



Stabilisant à la lumière (A) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 4

15 Stabilisant à la lumière (B) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 7

Stabilisant à la lumière (C) : Mélange N° 111 (R = -CH<sub>3</sub> ;  
rapport des n = 4 (43 %) / 7 (42 %))

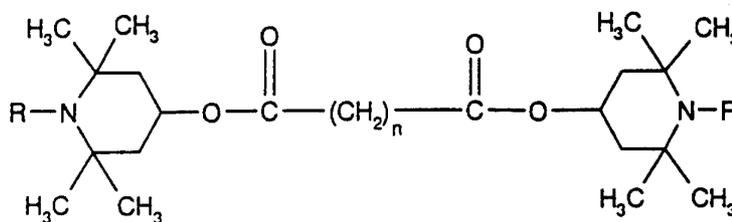
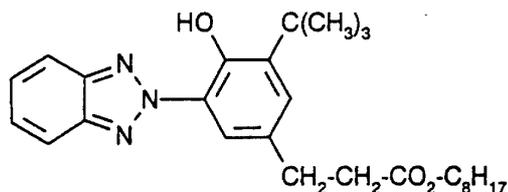
TABLEAU 2d

Stabilisant à la lumière	Brillant à 20°* tel que défini dans DIN 67530 après 0, 4000, 4400 et 4800 heures de vieillissement dans l'unité ®UVCON (UVB-313)			
	0 heure	4000 heures	4400 heures	4800 heures
Aucun	87	**		
®TINUVIN 384	86	***		
(G) + ®TINUVIN 384	87	75	25	****
(H) + ®TINUVIN 384	86	48	24	****
(I) + ®TINUVIN 384	87	88	64	33

- 5
- \* : des valeurs élevées indiquent une bonne stabilisation  
 10 \*\* : fendillement au bout de 1200 heures  
 \*\*\* : fendillement au bout de 2000 heures  
 \*\*\*\* : fendillement au bout de 4400 heures

Stabilisants à la lumière utilisés :

®TINUVIN 384



- 15 Stabilisant à la lumière (G) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 7  
Stabilisant à la lumière (H) : R = -CH<sub>3</sub> ; n = 8  
Stabilisant à la lumière (I) : Mélange N° 109 (R = -CH<sub>3</sub> ;  
 rapport des n = 7 (47 %)/8 (48 %))

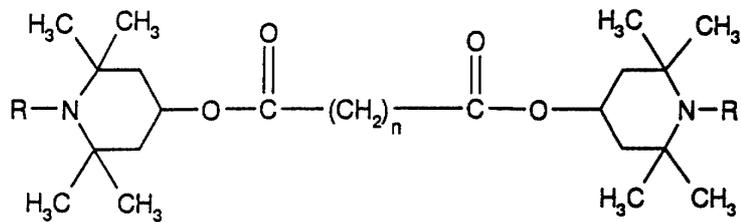
Les résultats énoncés dans les Tableaux 2a, 2b, 2c et 2d montrent que les échantillons stabilisés avec un mélange stabilisant selon l'invention ont une meilleure stabilité aux intempéries (rétention du brillant) que l'échantillon non stabilisé ou que l'échantillon stabilisé avec les composants individuels du mélange stabilisant.

Exemple 18 : Stabilisation de plaques de polypropylène

1 g de chacun des composés indiqués au Tableau 3, 1 g de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), 0,5 g de tétrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de pentaérythritol, 1 g de stéarate de calcium et 1 g de <sup>®</sup>Filofin Blue G (fourni par <sup>®</sup>Ciba-Geigy) sont mélangés dans un turbomélangeur avec 1000 g de poudre de polypropylène ayant un indice de fluidité à chaud de 4 g/10 minutes (mesuré à 230°C et 2,16 kg). Les mélanges obtenus sont extrudés à une température de 200 à 230°C pour produire des granulés de polymère qui sont ensuite transformés en plaques de 2 mm d'épaisseur par moulage par injection à 200-220°C. Les plaques obtenues sont exposées dans un appareil Weather-O-Meter, modèle 65 WR (ASTM D2565-85) avec une température de panneau noir de 63°C jusqu'au début d'une fragilisation superficielle (farinage). Une plaque de polypropylène préparée dans les mêmes conditions que décrites ci-dessus, mais sans l'addition des composés de l'invention, est exposée à titre de comparaison. Le temps d'exposition nécessaire pour atteindre ce début de fragilisation est donné en heures dans le Tableau 3. L'effet stabilisant est d'autant meilleur que le temps est plus long.

TABLEAU 3

Stabilisant à la lumière	Temps de farinage (heures)
Aucun	570
(J)	4460
(K)	4050
(L)	5020

Stabilisants à la lumière utilisés :

Stabilisant à la lumière (J) : R = H ; n = 3

Stabilisant à la lumière (K) : R = H ; n = 4

Stabilisant à la lumière (L) : Mélange N° 105 (R = H ;

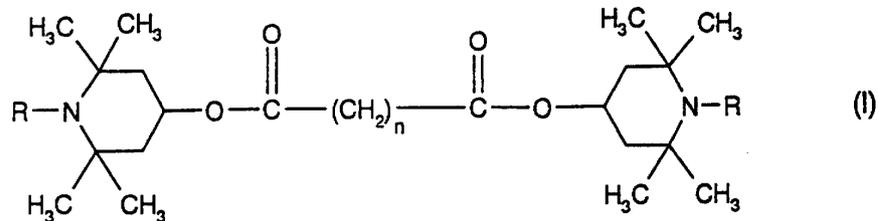
5 rapport des n = 3 (79 %) / 4 (20 %))

Les résultats énoncés au Tableau 3 montrent que l'échantillon stabilisé avec un mélange stabilisant selon l'invention possède une meilleure stabilité au farinage que l'échantillon non stabilisé ou que les échantillons stabilisés avec les composants individuels du mélange

10 stabilisant.

REVENDEICATIONS

1. Mélange stabilisant, caractérisé en ce qu'il contient deux composés différents répondant chacun à la formule (I)



5 dans laquelle n est un nombre entier de 2 à 22 et R est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, -O<sup>•</sup>, -OH, -NO, -CH<sub>2</sub>CN, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcynyle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou phénylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> non substitué ou substitué sur le noyau phénylique  
 10 par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; le rapport en poids des deux composés étant de 1:20 à 20:1.

2. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que n est un nombre entier de 2 à 10.

3. Mélange stabilisant selon la revendication 1,  
 15 caractérisé en ce que les deux composés de formule (I) ne diffèrent que par la variable n.

4. Mélange stabilisant selon la revendication 1, dans lequel les deux composés de formule (I) diffèrent par la variable n et la différence entre les deux valeurs  
 20 de n est 1, 2, 3, 4 ou 5.

5. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la variable n d'un composé de formule (I) est 3 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 4.

25 6. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la variable n d'un composé de formule (I) est 4 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 7.

7. Mélange stabilisant selon la revendication 1,  
 30 caractérisé en ce que la variable n d'un composé de formule (I) est 7 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 8.

8. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, de plus, un troisième composé de formule (I).

5 9. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la variable n d'un composé de formule (I) est 2 et la variable n de l'autre composé de formule (I) est 3, et ledit mélange contient, de plus, un troisième composé de formule (I) où n est 4.

10 10. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les deux composés de formule (I) ne diffèrent que par la signification du radical R.

15 11. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -OH, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cycloalcoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, allyle, benzyle, acétyle ou acroyle.

12. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est l'hydrogène ou le groupe méthyle.

20 13. Mélange stabilisant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, comme composant supplémentaire, un absorbant de lumière UV à base d'hydroxyphényl-benzotriazoles et/ou d'hydroxybenzophénones et/ou d'anilides oxaliques et/ou d'hydroxyphényl-s-triazines.

25 14. Composition contenant une matière organique sujette à une dégradation provoquée par la lumière, la chaleur ou l'oxydation, caractérisée en ce qu'elle contient aussi un mélange stabilisant selon la revendication 1.

30 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que la matière organique est un polymère synthétique.

16. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que la matière organique est un polymère thermoplastique ou un liant pour revêtements.

35 17. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que la matière organique est une polyoléfine.

18. Procédé pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la lumière, la chaleur ou l'oxydation, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer à ladite matière organique un mélange stabilisant  
5 selon la revendication 1.