



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006797A5

NUMERO DE DEPOT : 09301318

Classif. Internat. : G03C C08K C07D

Date de délivrance le : 13 Décembre 1994

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 30 Novembre 1993 à 14H40 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 : ABSORBEURS D'UV.

PRIORITE(S) 03.12.92 CH CHA 371792

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 13 Décembre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur

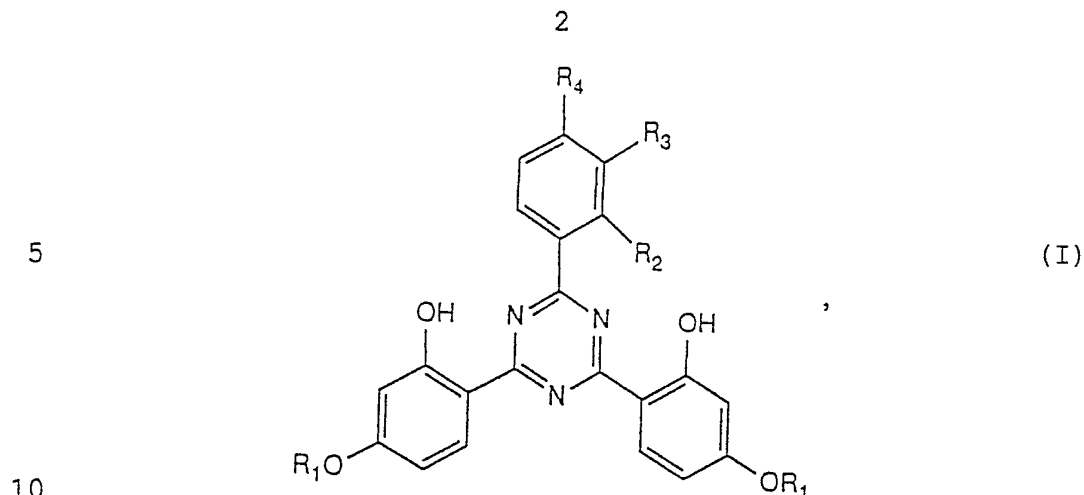
"Absorbeurs d'UV".

Cette invention concerne de nouveaux absorbeurs d'UV du type de bis- ou tris-2'-hydroxyphényltriazine et leur utilisation dans des matériaux photographiques, encres ou matériaux d'enregistrement pour l'impression à jet d'encre et dans des vernis.

Les hydroxyphényltriazines et leur utilisation dans les matériaux photographiques sont connues par exemple par le brevet US 3.843.371. Cependant, leur utilisation dans les matériaux photographiques n'a pas été effectuée jusqu'à présent en raison de leurs propriétés non entièrement satisfaisantes comme par exemple une stabilité chimique déficitaire, une faible solubilité, une couleur propre trop élevée ou un coefficient d'extinction trop faible.

On a maintenant trouvé un groupe d'absorbeurs d'UV de bis- ou tris-2'-hydroxyphényltriazine qui remplissent dans une grande mesure les exigences posées par l'industrie. En outre, les composés conformes à l'invention sont dispersibles dans la gélatine aqueuse ce qui facilite leur incorporation dans les couches photographiques et rend inutile l'utilisation d'huile. Il en résulte une épaisseur de couche faible ou, pour une épaisseur de couche maintenue constante, une concentration en absorbeurs d'UV plus élevée. Ce groupe de triazines convient particulièrement à l'augmentation de la stabilité de la couche magenta, cyan et jaune des matériaux photographiques, en les incorporant dans les couches déposées sur les couches qui sont déposées sur les couches magenta ou cyan, ou directement dans la couche cyan.

L'objet de la présente invention concerne donc des composés de formule :



où les radicaux signifient

R_1 , indépendamment l'un de l'autre, $-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$, $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$,

$-(CH_2)_1-CHR_6-C(O)-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$ ou

15 $-CH_2CH(CH_2-OR_7)-O-C(O)-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$;

R_2 signifie H, OH, un alkyle en C_1-C_{12} , F ou Cl ;

R_3 signifie H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_{12} , F ou Cl ;

R_4 signifie H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_{12} , F, Cl ou, lorsque R_2 est OH, aussi OR_1 ;

20 R_5 signifie H ou CH_3 ;

R_6 signifie H ou un alkyle en C_1-C_{16} ;

R_7 signifie un alkyle en C_1-C_{14} ou un phényle ;

R_8 signifie H, un alkyle en C_1-C_{14} , un phényle ou un (alkyle en C_1-C_4)phényle ;

25 R_9 signifie un alkyle en C_1-C_4 ;

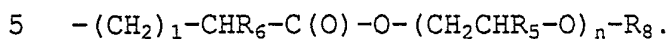
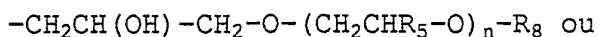
1 un nombre de 0 à 16, et

n un nombre de 1 à 16.

Si les substituants dans les composés de formule (I) signifient un alkyle avec 1 à 16 atomes de carbone, on peut alors considérer à cet effet des radicaux comme méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle et hexadécyle ainsi que les isomères ramifiés correspondants.

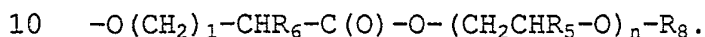
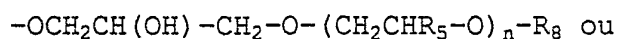
35 Si les substituants dans les composés de formule (I) sont un (alkyle en C_1-C_4)phényle, on considère alors à cet effet des radicaux comme le tolyle ou le tert-butylphényle.

Comme R_1 , on donne la préférence aux significations



R_2 , R_3 et R_4 préférés sont H ou un ou deux groupes alkyle en C_1-C_4 .

Lorsque R_2 est OH, R_4 préféré est



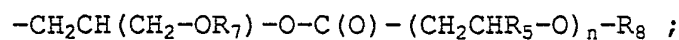
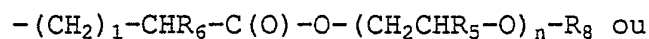
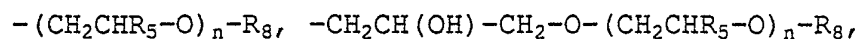
R_5 ou R_6 sont de préférence H.

R_7 ou R_8 sont de préférence un alkyle en C_1-C_8 .

l est de préférence un nombre de 1 à 6 ou 0.

n est de préférence un nombre de 1 à 8 ou de 2 à 4.

15 On préfère des composés de formule (I) où les radicaux R_1 , indépendamment l'un de l'autre, sont



20 R_2 représente H, OH, un alkyle en C_1-C_8 , F ou Cl ;

R_3 représente H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_8 , F ou Cl ;

R_4 représente H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_8 , F, Cl ou,

lorsque R_2 est OH, aussi OR_1 ;

R_5 représente H ;

25 R_6 représente H ou un alkyle en C_1-C_{12} ;

R_7 représente un alkyle en C_1-C_8 ;

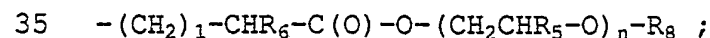
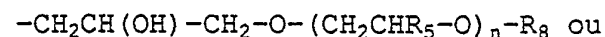
R_8 représente H ou un alkyle en C_1-C_{10} ;

R_9 représente H, un alkyle en C_1-C_4 ;

l est un nombre de 0 à 12, et

30 n est un nombre de 1 à 12.

On donne la préférence plus particulièrement aux composés de formule (I) où les radicaux R_1 sont indépendamment l'un de l'autre



R_2 représente H, OH ou un alkyle en C_1-C_4 ;

R_3 représente H, OR_9 ou un alkyle en C_1-C_4 ;
 R_4 représente H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_4 , F, Cl ou
lorsque R_2 est OH aussi OR_1 ;

5 R_5 représente H ;

R_6 représente un alkyle en C_1-C_6 ;

R_8 représente un alkyle en C_1-C_4 ;

R_9 représente un alkyle en C_1-C_4 ;

l vaut 0, et

10 n est un nombre de 1 à 12.

Un autre objet de la présente invention concerne
l'utilisation d'un composé de formule (I) dans des
matériaux photographiques en tant que stabilisant contre
la dégradation par la lumière, plus particulièrement la
15 dégradation par la lumière UV, et le matériau
photographique contenant un composé de formule (I), en
considérant aussi des mélanges de composés de
formule (I).

On peut utiliser les composés conformes à
20 l'invention pour toutes sortes de matériaux
photosensibles. Par exemple, on peut les utiliser pour
des papiers-couleur, des papiers-couleur inversibles,
des matériaux photographiques positifs directs, des
pellicules couleur négatives, des pellicules couleur
25 positives, des pellicules couleur inversibles et autres.
Entre autres, on donne la préférence aux matériaux
couleur photosensibles, qui contiennent un substrat
inversible ou qui forment des positifs.

De plus, on peut associer les triazines conformes
30 à l'invention à d'autres absorbeurs d'UV, plus
particulièrement à ceux qui sont dispersibles dans la
gélatine aqueuse.

On peut aussi utiliser des triazines conformes à
l'invention avec d'autres absorbeurs d'UV comme les
35 hydroxyphénylbenzotriazoles (cf. par exemple les brevets
US-A-4.853.471, US-A-4.973.702, US-A-4.921.966 et
US-A-4.973.701), les benzophénones, les oxanilides, les

cyanoacrylates, les esters de l'acide salicylique, les acrylonitriles ou les thiazolines, cependant, l'utilisation de ces autres absorbeurs d'UV, dissous dans de l'huile, dans d'autres couches des matériaux photographiques que celles où se trouvent les absorbeurs d'UV conformes à l'invention.

On obtient de bons résultats de stabilisation, notamment de matériaux photographiques, similaires à ceux décrits dans le brevet US-A-4.518.686.

Par conséquent, l'objet de la présente demande concerne un matériau photographique contenant sur un support une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au bleu, une couche sensible au vert et/ou une couche sensible au rouge ainsi que, le cas échéant, une couche de protection, selon lequel on dispose, sur la couche supérieur d'émulsion d'halogénure d'argent, une couche contenant un absorbeur d'UV, caractérisé en ce que l'absorbeur d'UV répond à la formule (I).

Dans un autre mode d'exécution, le matériau conforme à l'invention contient une couche avec un absorbeur d'UV de formule (I), qui est disposée entre la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert et la couche sensible au rouge, où on peut déposer sur la couche supérieur d'émulsion d'halogénure d'argent une autre couche avec un absorbeur d'UV de formule (I).

On obtient aussi de bons résultats lorsque l'absorbeur d'UV de formule (I) est en outre contenu dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au rouge.

De plus, on préfère des matériaux photographiques qui comportent une couche contenant un composé de formule (I) au-dessus de la couche supérieure d'émulsion d'halogénure d'argent et/ou entre la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert et la couche sensible au rouge, où, un absorbeur d'UV soluble dans de l'huile est en outre, contenu dans une couche qui ne

contient pas d'absorbeur d'UV de formule (I).

Par ailleurs, il peut être avantageux de faire en sorte que toutes ou une partie desdites couches qui peuvent contenir un absorbeur d'UV, comportent un absorbeur d'UV de formule (I) et/ou un autre absorbeur d'UV dispersible dans la gélatine aqueuse, cependant, au moins une des couches devant alors contenir un absorbeur d'UV de formule (I).

Le matériau conforme à l'invention contient de préférence des couches intercalaires de gélatine entre les couches d'émulsion d'halogénure d'argent.

On donne la préférence aux matériaux photographiques qui contiennent en tant qu'halogénure d'argent dans la couche sensible au bleu, sensible au vert et/ou sensible au rouge, un chlorobromure d'argent, qui se compose d'au moins 90 % molaire de chlorure d'argent.

Par ailleurs, on préfère les matériaux photographiques qui contiennent les couches d'émulsion d'halogénure d'argent dans l'ordre des couches d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au bleu, sensible au vert et sensible au rouge.

Par rapport aux absorbeurs d'UV du type benzotriazole, les matériaux photographiques conformes à l'invention ont pour avantage, que de relativement petites quantités d'absorbeurs d'UV de formule (I) sont nécessaires pour une protection suffisante contre les rayons UV. Cela signifie que l'épaisseur des couches, où sont incorporés les absorbeurs d'UV de formule (I), peut être très faible, ce qui exerce un effet positif, par exemple, sur la netteté des reproductions préparées avec ce matériau.

Des composés de formule (I) représentatifs et auxquels on donne la préférence, sont rassemblés dans le tableau ci-après.

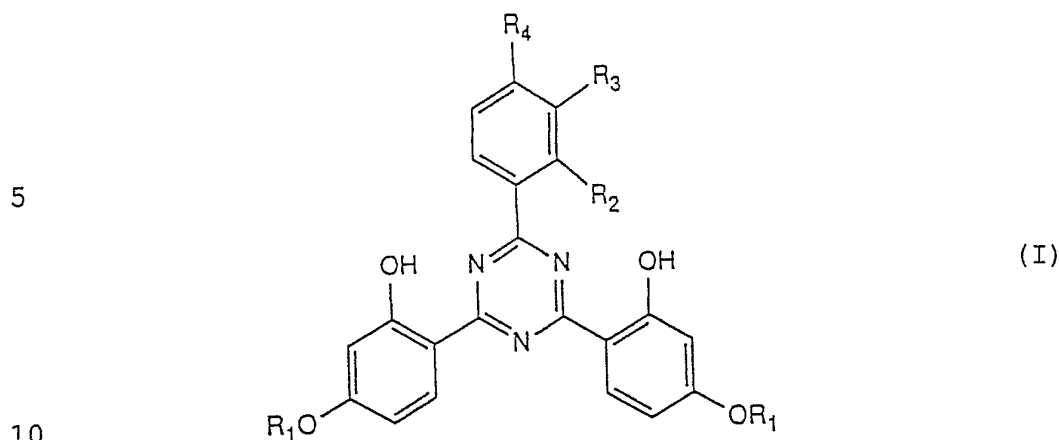


TABLEAU 1

Comp. n°	R ₄ , R ₃ , R ₂	R ₁
15	(1) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _{7/8} CH ₃
	(2) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁ C ₂ H ₅
	(3) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁ C ₄ H ₉
	(4) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃
20	(5) CH ₃ , H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃
	(6) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅
	(7) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃ / C ₂ H ₅
	(8) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₄ H ₉
	(9) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _{2/3} CH ₃
25	(10) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃
	(11) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ C ₂ H ₅
	(12) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ C ₄ H ₉
	(13) H, H, H	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _{12/13} CH ₃
	(14) H, H, H	-CH(CH ₃)C(O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃
30	(15) H, H, H	-CH(CH ₃)C(O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ C ₂ H ₅
	(16) H, H, H	-CH(CH ₃)C(O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₁ C ₆ H ₁₃
	(17) OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _{7/8} CH ₃
	(18) OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁ C ₂ H ₅
	(19) OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁ C ₄ H ₉
35	(20) OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃
	(21) OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅

TABLEAU 1 (suite)

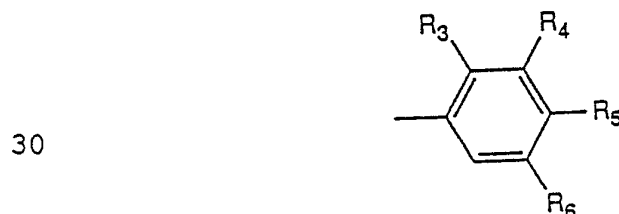
Comp. n°	R ₄ , R ₃ , R ₂	R ₁
5 (22)	OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃ / C ₂ H ₅
(23)	OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₄ H ₉
(24)	OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _{2/3} CH ₃
(25)	OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃
(26)	OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ C ₄ H ₉
10 (27)	OR ₁ , H, OH	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _{12/13} CH ₃
(28)	OR ₁ , H, OH	-CH(CH ₃)C(O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃
(29)	OR ₁ , H, OH	-CH(CH ₃)C(O)O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃

Les copulants jaunes utilisables dans le matériau conforme à l'invention, sont de préférence des composés de formule A



où R₁ est un alkyle ou un aryle, R₂ est un aryle et Q est l'hydrogène ou un groupe éliminable par réaction avec le révélateur oxydé.

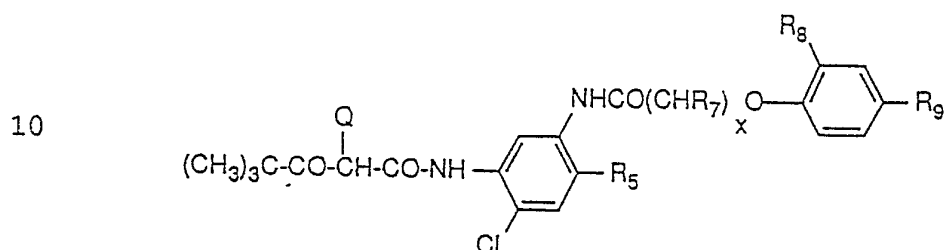
Un groupe de copulants jaune est constitué des composés de formule A dans lesquels R₁ est le t-butyle et R₂ est un groupe de formule



dans laquelle R₃ signifie l'hydrogène, un halogène, un alkyle ou un alcoxy et R₄, R₅ et R₆ signifient l'hydrogène, un halogène, un alkyle, un alcényle, un alcoxy, un aryle, un carboxy, un alcoxycarbone, un

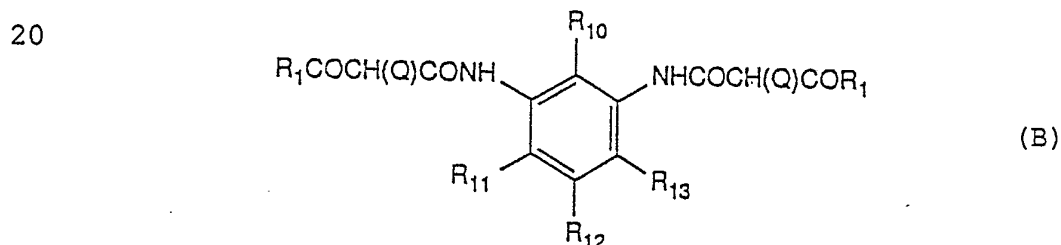
groupe carbamoyle, un groupe sulfone ou sulfamoyle, un groupe alkylsulfonamino, un groupe acylamino, un groupe uréido ou un groupe amino.

R_3 est de préférence le chlore, R_4 et R_5 l'hydrogène et R_6 un groupe acylamino. En outre, on compte aussi parmi eux des composés de formule



15 où x vaut de 0 à 4, R_7 signifie l'hydrogène ou un alkyle et R_8 et R_9 sont un alkyle.

Un autre groupe de copulants jaunes correspond à la formule B



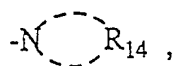
25 où R_{10} est l'hydrogène, un halogène ou un alcoxy, R_{11} , R_{12} et R_{13} signifient l'hydrogène, un halogène, un alkyle, un alcényle, un alcoxy, un aryle, un carboxyle, un alcoxycarbonyle, un groupe carbamoyle, sulfone, sulfamoyle, sulfonamido, acylamino, uréido ou amino, et R_1 et Q ont la signification donnée ci-dessus.

30

On compte parmi eux des composés de formule B où R_1 est t-butyle, R_{10} est le chlore, R_{11} et R_{13} sont l'hydrogène et R_{12} est un alcoxycarbonyle.

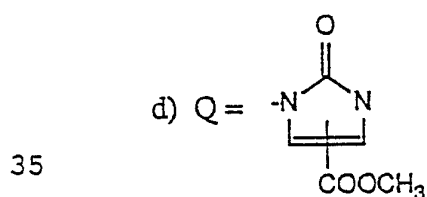
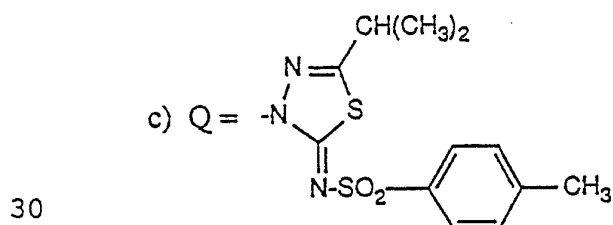
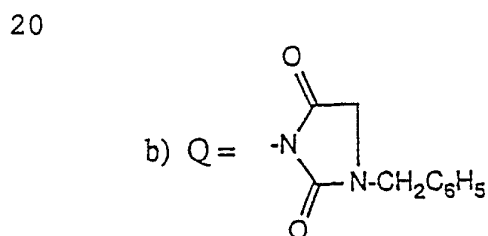
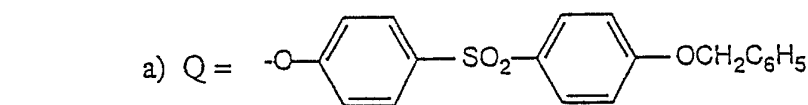
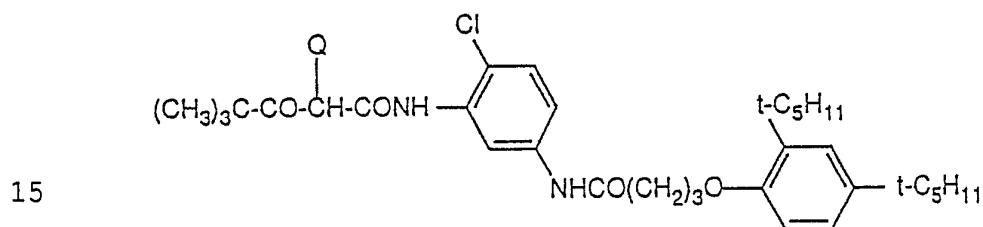
35 Dans les composés de formule A et B le groupe éliminable Q peut être l'hydrogène ou est un groupe

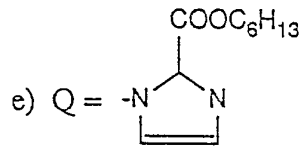
hétérocyclique



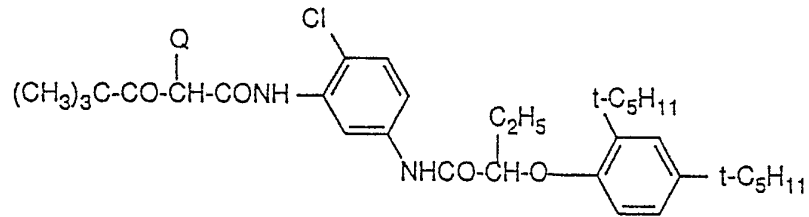
5 où R_{14} est un groupe organique bivalent, qui complète le cycle à un égale de 4 à 7 chaînons, ou bien Q est un groupe $-\text{OR}_{15}$, où R_{15} est un alkyle, un aryle, un acyle ou un radical hétérocyclique.

10 Des exemples typiques de copulants jaunes usuels sont des composés de formules suivantes :

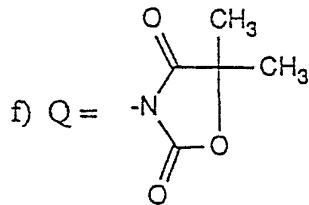




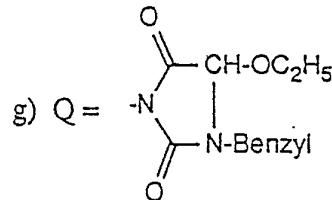
5



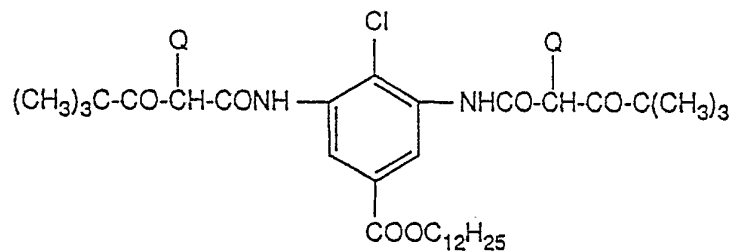
10



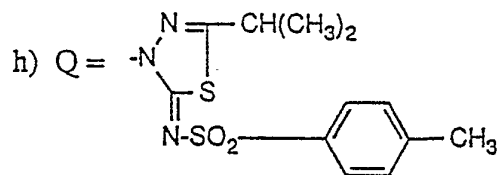
15



20



25

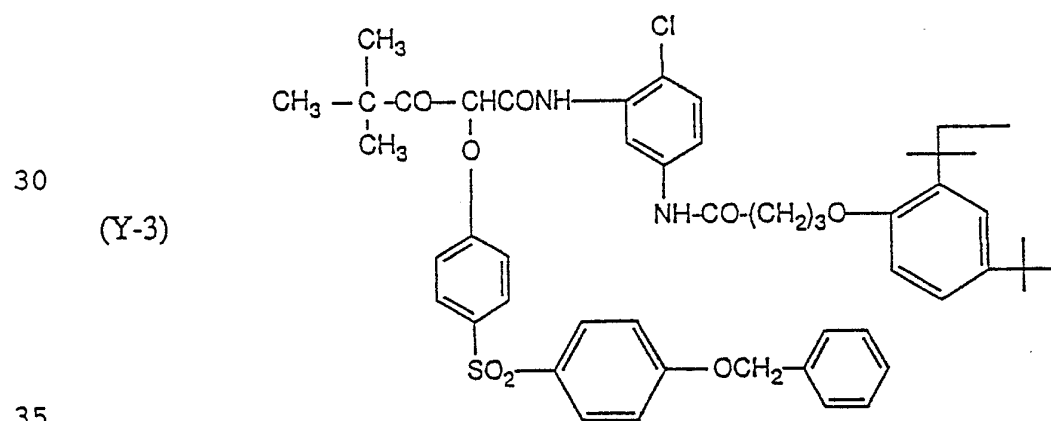
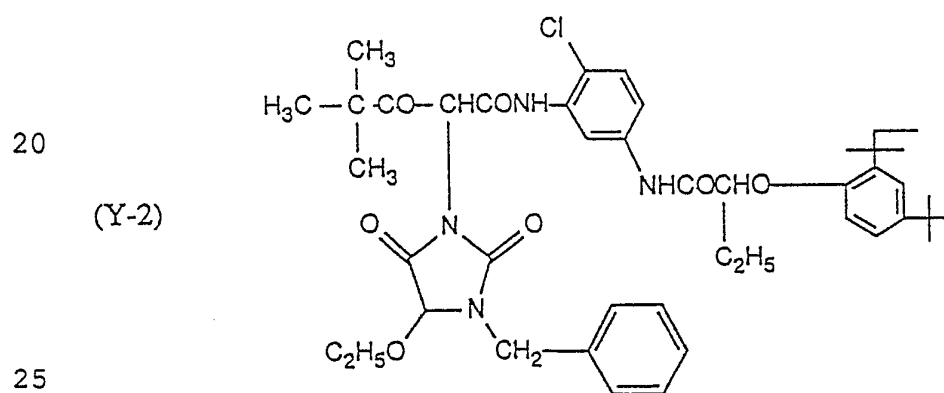
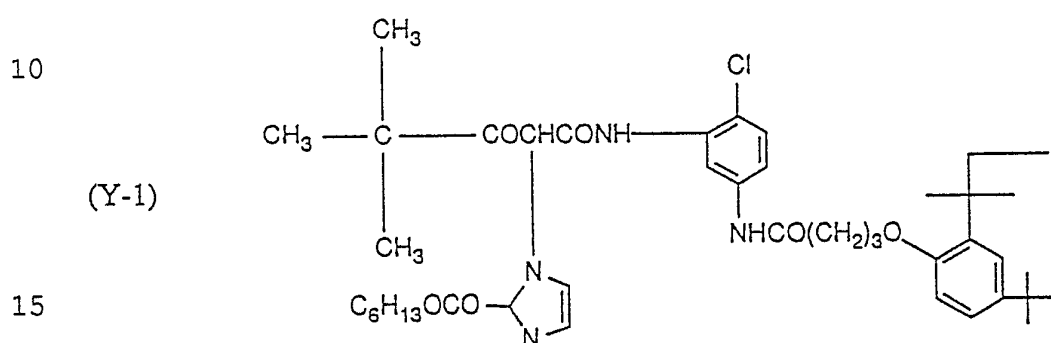


On trouve d'autres exemples de copulants jaunes dans les brevets US-A 2.407.210, 2.778.658, 2.875.057, 2.908.513, 2.908.573, 3.227.155, 3.227.550, 3.253.924, 3.265.506, 3.277.155, 3.408.194, 3.341.331, 3.369.895, 3.384.657, 3.415.652, 3.447.928, 3.551.155, 3.582.322, 3.725.072, 3.891.445, 3.933.501, 4.115.121, 4.401.752 et 4.022.620, dans les brevets DE-A 1.547.868, 2.057.941, 2.162.899, 2.163.813, 2.213.461, 2.219.917, 2.261.361, 2.261.362, 2.263.875, 2.329.587, 2.414.006 et 2.422.812,

dans les brevets GB-A 1.425.020 et 1.077.874 et dans les demandes de brevet JP-A-88/123.047 et dans EP-A-447.969.

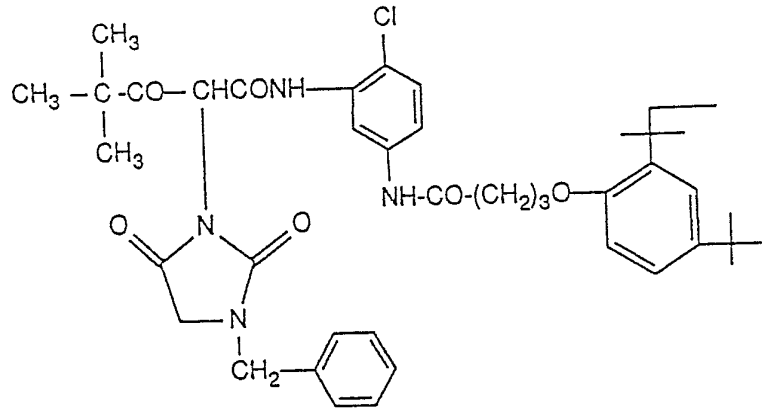
En règle générale, on utilise les copulants jaunes en quantités allant de 0,05 à 2 moles et de préférence de 0,1 à 1 mole par mole d'halogénure d'argent.

Des copulants jaunes typiques et préférés correspondent aux formules :



5

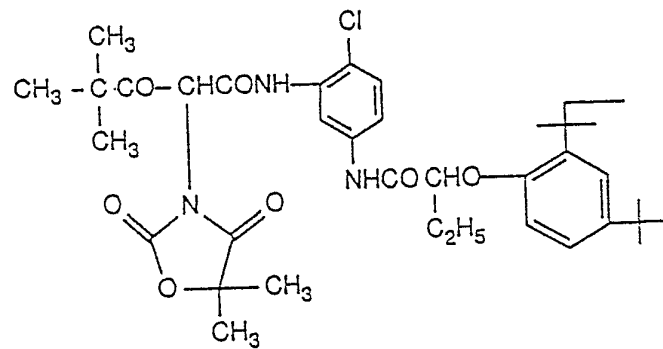
(Y-4)



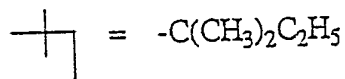
10

15

(Y-5)

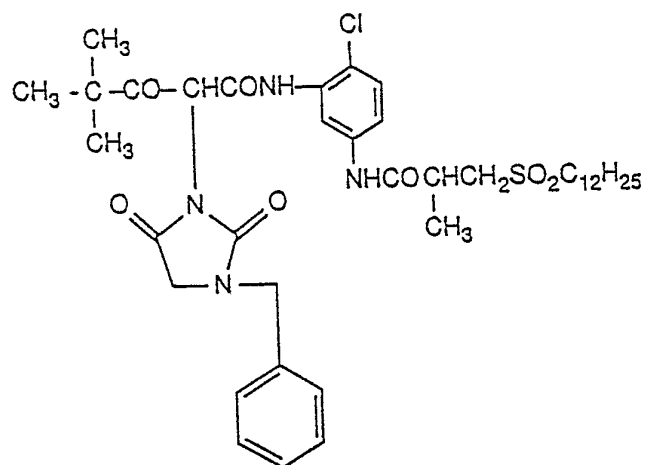


20



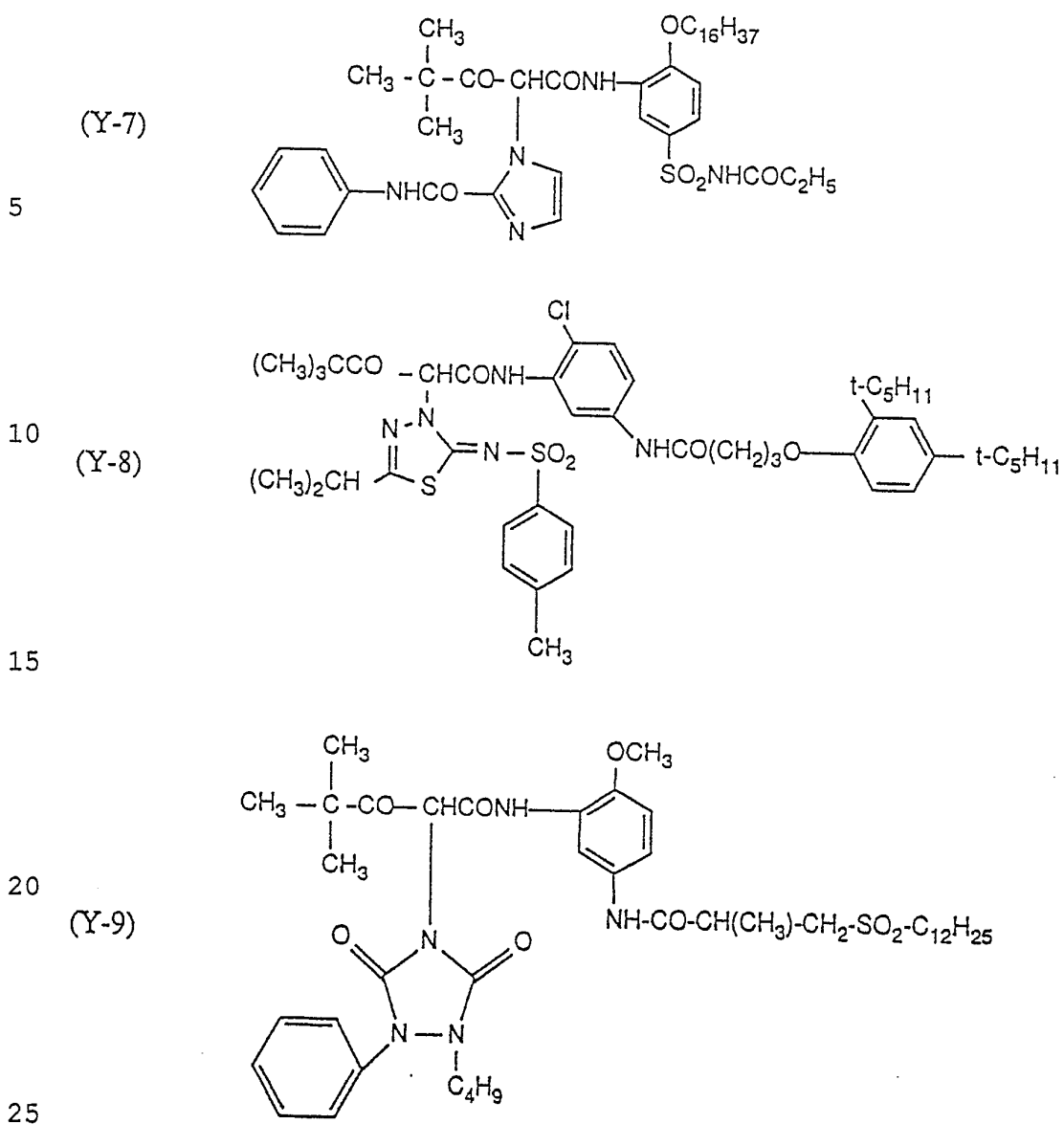
25

(Y-6)



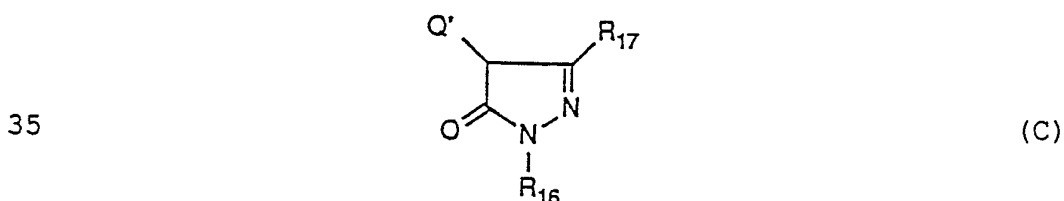
30

35



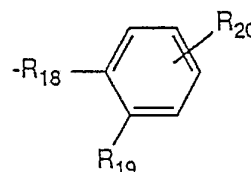
Des copulants magenta peuvent être par exemple des 1-aryl-5-pyrazolones simples ou des dérivés de pyrazole condensés avec des hétérocycles à 5 chaînons, comme par exemple les imidazopyrazoles, les pyrazolopyrazoles, les pyrazolotriazoles ou les pyrazolotétrazoles.

Un groupe de copulants magenta est formé par des 5-pyrazolones de formule C,



décrits dans le brevet britannique 2.003.473. Dans cette formule R_{16} est l'hydrogène, un alkyle, un aryle, un alcényle ou un groupe hétérocyclique. R_{17} est l'hydrogène, un alkylaryle, un groupe hétérocyclique, un groupe ester, alcoxy, alkylthio, carboxyle, arylamino, acylamino, (thio)-urée, (thio)-carbamoyle, guanidino ou sulfonamido.

De préférence R_{17} est un groupe



10

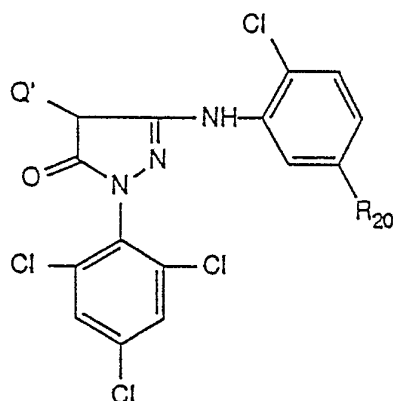
où R_{18} est un imino, un acylamino ou un uréido, R_{19} est l'hydrogène, un halogène, un alkyle ou un alcoxy, R_{20} est l'hydrogène, un alkyle, un acylamino, un carbamoyle, un sulfamoyle, un sulfonamido, un alcoxycarbonyle, un acyloxy ou un groupe uréthane.

15

Lorsque Q' est l'hydrogène, le copulant magenta est alors à quatre équivalents par rapport à l'halogénure d'argent.

Des exemples typiques de ce type de copulant magenta sont des composés de formule

20



25

30

dans laquelle R_{20} a la signification donnée ci-dessus, et Q' , comme décrit ci-dessus, est un groupe éliminable. Ces composés se trouvent de préférence dans le matériau conforme à l'invention.

35

On trouve d'autres exemples de ces copulants magenta à quatre équivalents dans les brevets

US-A 2.983.608 3.061.432, 3.062.653, 3.127.269,
3.152.896, 3.311.476, 3.419.391, 3.519.429, 3.558.319,
3.582.322, 3.615.506, 3.684.514, 3.834.908, 3.888.680,
3.891.445, 3.907.571, 3.928.044, 3.930.861, 3.930.866 et
5 3.933.500 et dans la demande de brevet JP-A-89/309.058.

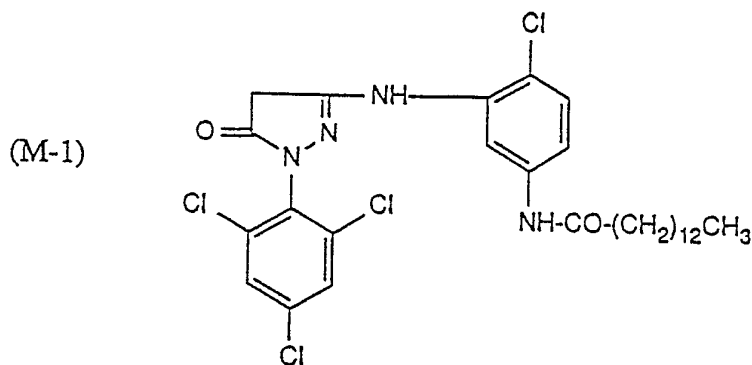
Lorsque Q' dans la formule C n'est pas
l'hydrogène, mais un groupe éliminable par réaction avec
le révélateur oxydé, il s'agit alors d'un copulant
magenta à deux équivalents. Dans ce cas, Q peut être par
10 exemple un halogène ou un groupe lié au cycle de
pyrazole par l'intermédiaire de O, S ou N. Les copulants
à deux équivalents de ce type donnent une densité de la
couleur plus élevée et sont plus réactifs avec le
révélateur oxydé que les copulants magenta à quatre
15 équivalents correspondants.

Des exemples de copulants magenta à deux
équivalents sont décrits dans les brevets
US-A-3.006.579, 3.419.391, 3.311.476, 3.432.521,
3.214.437, 4.032.346, 3.701.783, 4.351.897, 3.227.554,
20 dans les brevets EP-A-133.503, DE-A-2.944.601, JP-A-
78/34044, 74/53435, 74/53436, 75/53372 et 75/122935.

Des copulants magenta typiques et préférés
correspondent aux formules

25

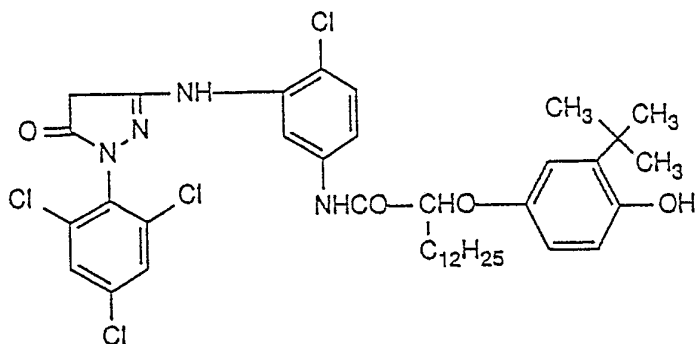
30



35

5

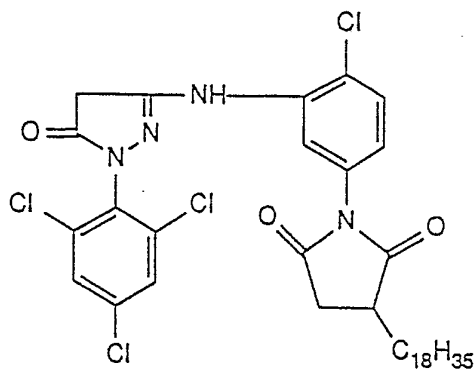
(M-2)



10

15

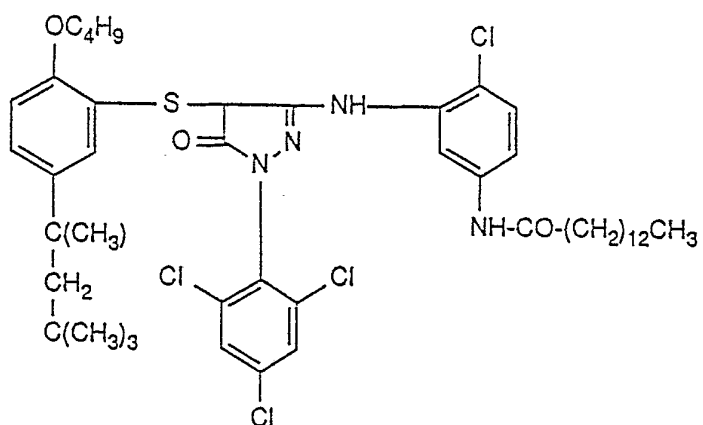
(M-3)



20

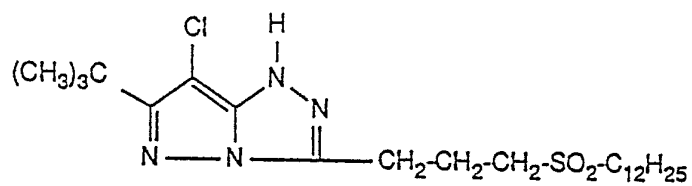
25

(M-4)



30

(M-5)

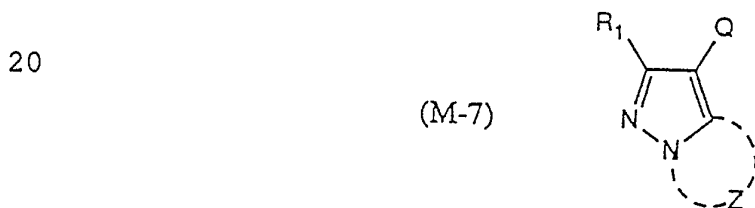


35

Deux cycles de pyrazolones peuvent être liés par l'intermédiaire d'un Q' bivalent et on obtient des copulants appelés copulants bis. Ils sont décrits par exemple dans les brevets US-A-2.632.702, US-A-2.618.864, GB-A-968.461, GB-A-786.859, JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 et 74/29638. un groupe Y préféré est un groupe O-alcoxyarylthio.

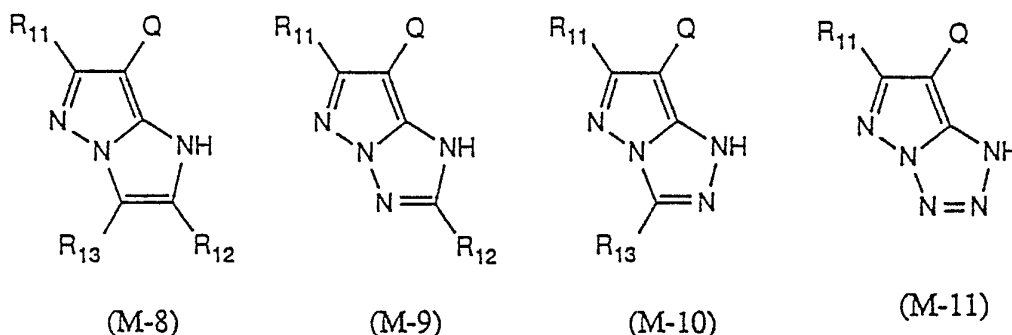
Comme il a été dit auparavant, en tant que copulants magenta on peut aussi utiliser des pyrazoles condensés avec hétérocycles à 5 chaînons - dits pyrazoloazoles. Par rapport aux pyrazoles simples, ils ont pour avantage de donner des couleurs d'une solidité à la formoline plus élevée et d'un spectre d'absorption plus pur.

On peut représenter des copulants magenta de type pyrazoloazole, auxquels on donne également la préférence, par la formule



dans laquelle R₁ est l'hydrogène ou un substituant, Z représente des atomes non métalliques nécessaires pour compléter un cycle à 5 chaînons avec 2 ou 3 atomes d'azote, lequel cycle peut alors être substitué, et Q est l'hydrogène ou un groupe éliminable.

On donne la préférence aux copulants magenta répondant aux formules



R_{11} , R_{12} et R_{13} signifient indépendamment l'un de l'autre par exemple l'hydrogène, un halogène, un groupe de formule $-CR_3$, où les radicaux R indépendamment l'un de l'autre sont l'hydrogène ou un alkyle, un aryle, un hétérocyclyle, un cyano, un hydroxy, un nitro, un carboxyle, un amino, un alcoxy, un aryloxy, un acylamino, un alkylamino, un anilino, un uréido, un sulfamoylamino, un alkylthio, un arylthio, un alcoxycarbonylamino, un sulfonamido, un carbamoyle, un sulfamoyle, un sulfonyle, un alcoxycarbonyle, un hétérocyclyl-oxy-, un azo, un acyloxy, un carbamoxyloxy, un silyloxy, un aryloxycarbonylamino, un imido, un cycle thio hétérocyclique, un sulfinyle, un phosphonyle, un aryloxycarbonyle, un acyle ou un azolyle, et de préférence l'hydrogène ; un halogène (par exemple le chlore, le brome), un groupe de formule $-CR_3$, où les radicaux R indépendamment l'un de l'autre sont l'hydrogène ou un alkyle, un aralkyle, un alcényle, un alcynyle, un cycloalkyle ou un cycloalcényle, et on préfère plus particulièrement un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle, un t-butyle, un tridécyle, un 2-méthanesulfonyléthyle, un 3-(3-pentadécylphénoxy)-propyle, un 3-(4-(2-(4-(4-hydroxyphénylsulfonyl)-phénoxy)-dodécylamido)-phényl)-propyle, un 2-éthoxy-tridécyle, un trifluorométhyle, un cyclopentyle, un 3-(2,4-di-t-amylphénoxy)-propyle ; un aryle (par exemple un phényle, un 4-t-butylphényle, un 2,4-di-t-amylphényle, un 4-t-tétradécaneamidophényle) ; un hétérocyclyle (par exemple un 2-furyle, un 2-thiényle, un 2-pyrimidinyle, un 2-benzothiazolyle) ; un cyano ; un hydroxy, un nitro ; un carboxy ; un amino ; un alcoxy (par exemple un méthoxy, un éthoxy, un 2-méthoxyéthoxy ; un 2-dodécyléthoxy, un 2-méthanesulfonyléthoxy) ; un aryloxy (par exemple un phénoxy, un 2-méthylphénoxy, un 4-t-butylphénoxy, un 3-nitrophénoxy, un 3-t-butyloxy-carbamoylphénoxy, un 3-méthoxycarbamoyle) ; un acylamino

(par exemple un acétamido, un benzamido, un tétradécanamido, un 2-(2,4-di-t-amylphénoxy)-butanamido, un 4-(3-t-butyl-4-hydroxyphénoxy)-butanamido, un 2-(4-
5 (4-hydroxyphénylsulfonyl)-phénoxy)-décanamido ; un méthylbutylamino) ; un anilino (par exemple, un phénylamino, un 2-chloranilino, un 2-chloro-5-tétradécanaminoanilino), un 2-chloro-5-dodécyloxy-carbonylanilino, un N-acétylanilino, un 2-chloro-5-
10 (alpha-(3-t-butyl-4-hydroxyphénoxy)-dodécanamido-anilino) ; un uréido (par exemple un phényluréido, un méthyluréido, un N,N-dibutyluréido) ; un sulfamoylamino (par exemple, un N,N-dipropylsulfamoylamino, un N-méthyl-N-décylsulfamoylamino) ; un alkylthio (par
15 exemple un méthylthio, un octylthio, un tétradécylthio, un 2-phénoxyéthylthio, un 3-phénoxypropylthio, un 3-(4-t-butylphénoxy)-propylthio) ; un arylthio (par exemple, un phénylthio, un 2-butoxy-5-t-octylphénylthio, un 3-pentadécylphénylthio, un 2-carboxyphénylthio, un 4-
20 tétradécanamidophénylthio) ; un alcoxycarbonylamino (par exemple, un méthoxycarbonylamino, un tétradécyloxy-carbonylamino,) ; un sulfonamido (par exemple un méthanesulfonamido, un hexadécanesulfonamido, un benzènesulfonamido, un p-toluènesulfonamido, un
25 octadécanesulfonamido, un 2-méthoxy-5-t-butylbenzènesulfonamido) ; un carbamoyle (par exemple un éthylcarbamoyle, un N,N-dibutylcarbamoyle, un N-(2-dodécyloxyéthyl)-carbamoyle, un N-méthyl-N-dodécyl-carbamoyle, un N-(3-(2,4-di-t-amylphénoxy)-propyl)-
30 carbamoyle) ; un sulfamoyle (par exemple un N-éthylsulfamoyle, un N,N-dipropylsulfamoyle, un N-2-(dodécyloxyéthyl)-sulfamoyle, un N-éthyl-N-dodécyl-sulfamoyle, un N,N-diéthylsulfamoyle) ; un sulfonyle (par exemple un méthanesulfonyle, un octanesulfonyle, un
35 benzènesulfonyle, un toluènesulfonyle) ; un alcoxy-carbonyle (par exemple un méthoxycarbonyle, un

butoxycarbone, un dodécyloxycarbone, un octadécyloxycarbone) ; des cycles oxy hétérocycliques (par exemple un 1-phényltétrazol-5-oxy, 2-tétrahydro-
5 pyranyloxy) ; un azo (par exemple un phénylazo, un 4-méthoxyphénylazo, un 4-pivaloylaminophénylazo, un 2-hydroxy-4-propanoylphénylazo) ; un acyloxy (par exemple un acétoxy) ; un carbamoyloxy (par exemple un N-méthylcarbamoyloxy, un N-phénylcarbamoyloxy ; un
10 silyloxy (par exemple un triméthylsilyloxy, un dibutylméthylsilyloxy) ; un aryloxy-carbonyle (par exemple un phénoxy-carbonyle) ; un imido (par exemple un N-succinimido, N-phthalimido, un 3-octadécényl-succinimido) ; des cycles thio hétérocycliques (par
15 exemple un 2-benzothiazolylthio, un 2,4-diphényloxy-1,3,5-triazol-6-thio, un 2-pyridylthio) ; un sulfinyle (par exemple un dodécanesulfinyle, un 3-pentadécylphényl-sulfinyle, un 3-phénoxy-propyle-sulfinyle) ; un phosphonyle (par exemple un
20 phénoxyphosphonyle, un octyloxyphosphonyle, un phénylphosphonyle) ; un aryloxy-carbone (par exemple un phénoxy-carbone) ; un acyle (par exemple un acétyle, un 3-phénylpropanoyle, un benzoyle, un 4-dodécyloxybenzoyle) ; un azolye (par exemple un
25 imidazolyle, un pyrazolyle, un 3-chloro-pyrazol-1-yle).

Ces substituants sont éventuellement substitués encore, par exemple par un halogène ou par un radical organique lié par l'intermédiaire d'un atome C, O, N ou S.

30 Les groupes R_{11} préférés sont les groupes alkyle, aryle, alcoxy, aryloxy, alkylthio, uréido, uréthane et acylamino.

R_{12} peut avoir la signification de R_{11} et il est de préférence l'hydrogène, un alkyle, un aryle, un cycle hétérocyclique, un alcoxycarbone, un carbamoyle, un
35 sulfamoyle, un sulfinyle, un acyle ou un cyano.

R_{13} peut avoir la signification de R_{11} et il est de

préférence l'hydrogène, un alkyle, un aryle, un hétérocycle, un alcoxy, un aryloxy, un alkylthio, un arylthio, un alcoxycarboxyle, un carbamyle ou un acyle,
5 de préférence un alkyle, un aryle, un hétérocycle, un alkylthio ou un arylthio.

Q est l'hydrogène ou un groupe éliminable, comme un halogène, un alcoxy, un aryloxy, un acyloxy, un alkyl- ou arylsulfonyloxy, un acylamino, un alkyl- ou
10 arylsulfonamido, un alcoxycarbonyloxy, un aryloxycarbonyloxy, un alkyl-, aryl- ou hétérocyclyl-S-carbamoylamino, un radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons contenant de l'azote, un imido et un arylazo. Ces groupes peuvent le cas échéant être encore
15 substitués, comme il a été indiqué pour R₁₁.

De préférence Q est un halogène (par exemple, le fluor, le chlore, le brome) ; un alcoxy (par exemple un éthoxy, un dodécyloxy, un méthoxyéthylcarbamoylméthoxy, un carboxypropyloxy, un méthylsufonyléthoxy, un
20 éthoxycarbonylméthoxy) ; un aryloxy (par exemple un 4-méthylphénoxy, un 4-chlorophénoxy, un 4-méthoxyphénoxy, un 4-carboxyphénoxy, un 3-éthoxycarboxyphénoxy, un 3-acétylamino-phénoxy, un 2-carboxyphénoxy) ; un acyloxy (par exemple un acétoxy, un tétradécanoyloxy, un
25 benzoyloxy) ; un alkylsulfonyloxy ou un arylsulfonyloxy (par exemple un méthanesulfonyloxy, un toluènesulfonyloxy) ; un acylamino (par exemple un dichloroacétylamino, un heptafluorobutyrylamino) ; un alkylsulfonamido ou un arylsulfonamido (par exemple un
30 méthanesulfonamido, un trifluorométhanesulfonamido, un p-toluènesulfonylamido) ; un alcoxycarbonyloxy (par exemple un éthoxycarbonyloxy, un benzyloxy-carbonyloxy) ; un aryloxycarbonyloxy (par exemple un phénoxy-carbonyloxy) ; un alkyl-, un aryl- ou un hétérocyclyl-S- (par exemple un dodécylthio, un 1-carboxydodécylthio, un phénylthio, un 2-butoxy-5-t-octylphénylthio, un tétrazolylthio) ; un carbamoylamino

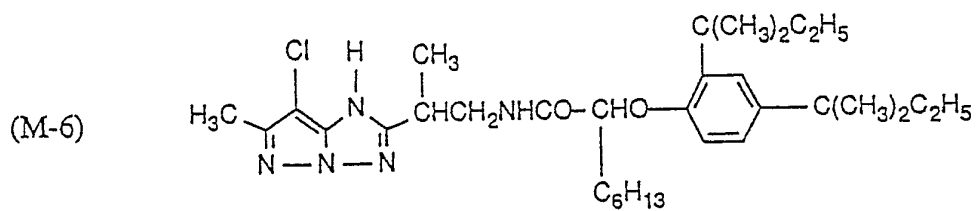
(par exemple un N-méthylcarbamoylamino, un N-phénylcarbamoylamino) ; un cycle à 5 ou 6 chaînons contenant l'azote (par exemple un imidazolyle, un pyrazolyle, un triazolyle, un tétrazolyle, un 1,2-dihydro-2-oxo-1-pyridyle) ; un imido (par exemple un succinimido, un hydantoinyle) , un arylazo (par exemple un phénylazo, un 4-méthoxyphénylazo).

Q peut aussi former des composés bis correspondants par condensation de copulants à 4 équivalents avec un aldéhyde ou une cétone. En outre Q peut contenir des groupes à effet photographique comme des inhibiteurs de développement ou des accélérateurs de développement. Q est de préférence un halogène, un alcoxy, un aryloxy, un alkylthio, un arylthio, ou un groupe hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons contenant de l'azote, qui est lié au site de copulation par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

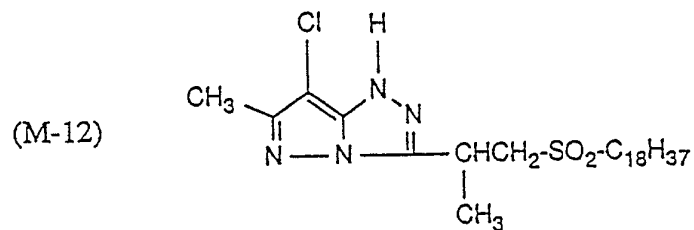
Des pyrazolo-tétrazoles sont décrits par le brevet JP-A-85/33552 ; des pyrazolo-pyrazoles par le brevet JP-A-85/43.695 ; des pyrazolo-imidazoles par les brevets JP-A-85/35732, JP-A-86/18949 et US-A-4.500.630 ; des pyrazolo-triazoles par les brevets JP-A-85/186.567, JP-A-86/47957, JP-A-85/215.687, JP-A-85.197.688, JP-A-85/172.982, EP-A-119.860, EP-A-173.256, EP-A-178.789, EP-A-178.788 et dans la Research Disclosure 84/24.624.

D'autres copulants magenta pyrazolo-azoles sont décrits dans les brevets JP-A-86/28.947, JP-A-85/140.241, JP-A-85/262.160, JP-A-85/213.937, JP-A-87/278.552, JP-A-87/279.340, JP-A-88/100.457, EP-A-177.765, EP-A-176.804, EP-A-170.164, EP-A-164.130, EP-A-178.794, DE-A-3.516.996, DE-A-3.508.766 et par les Research Disclosure 81/20919 et 85/25758.

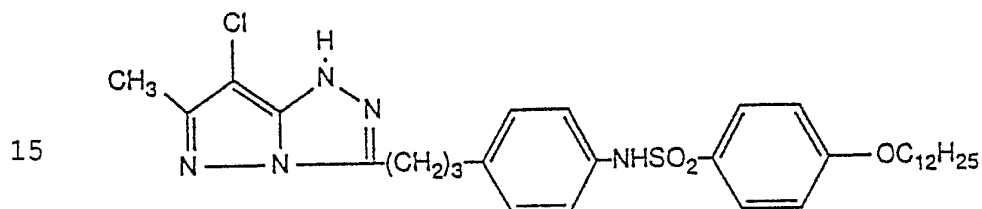
Des exemples appropriés de tels copulants sont :



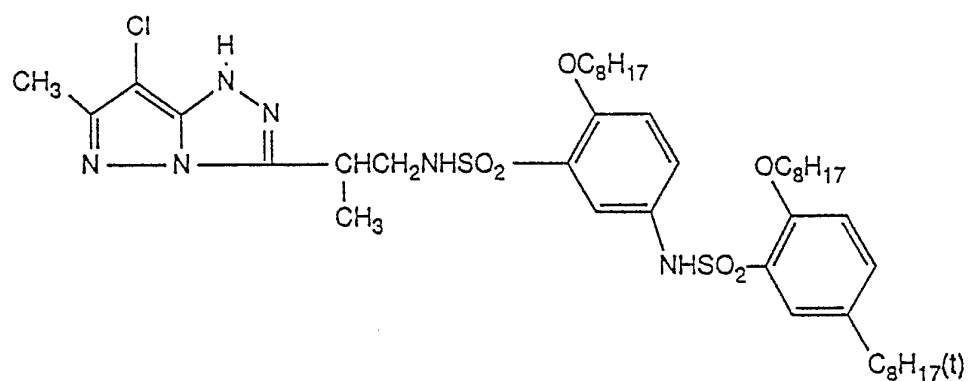
5



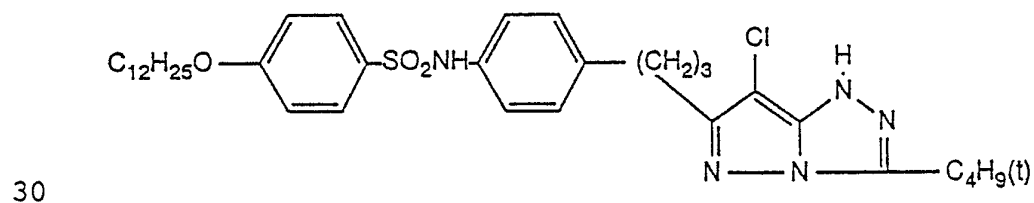
10



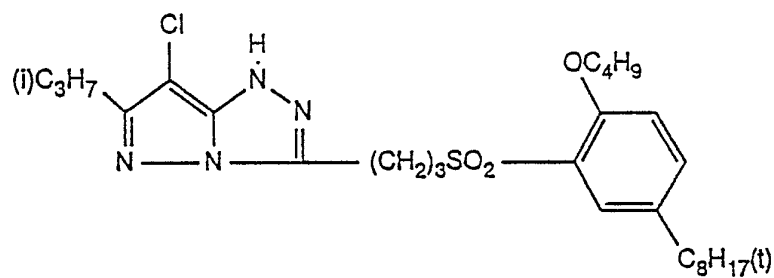
20

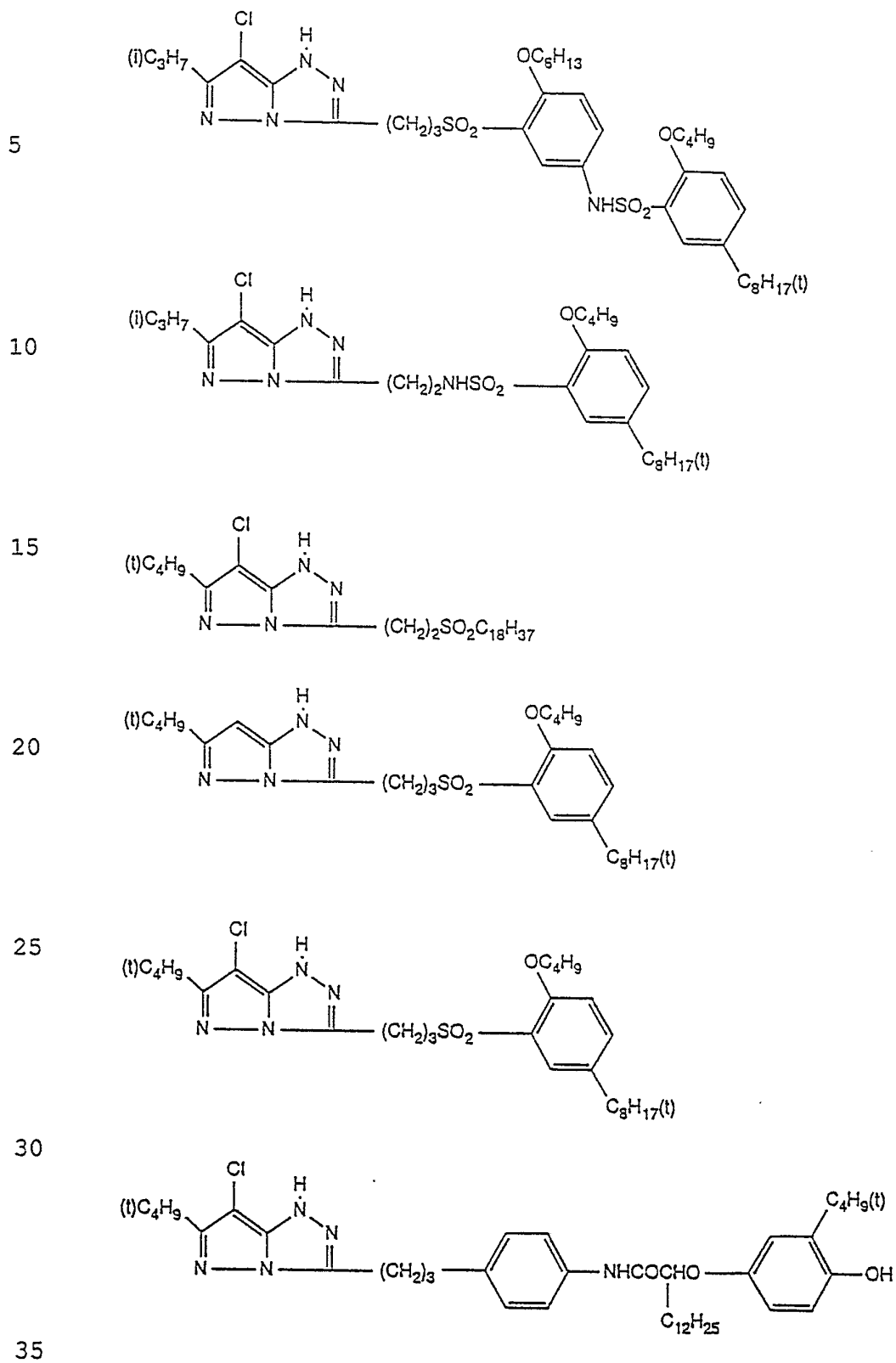


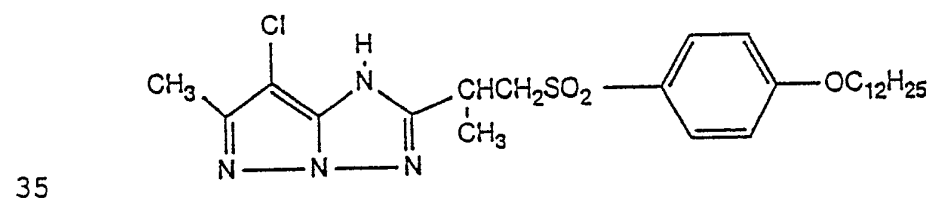
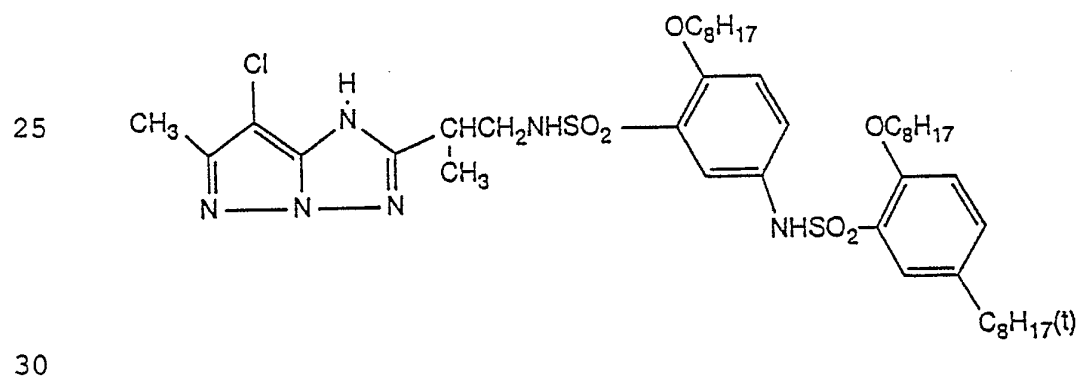
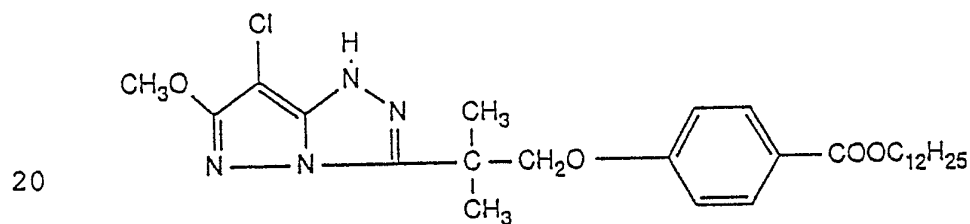
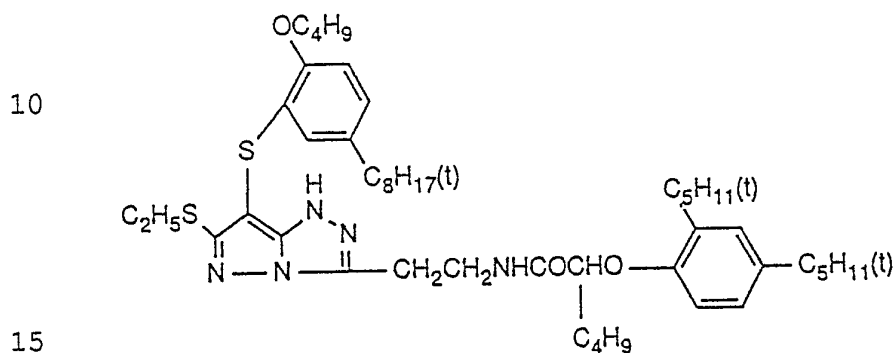
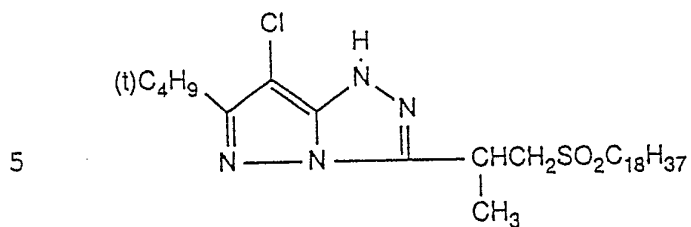
25

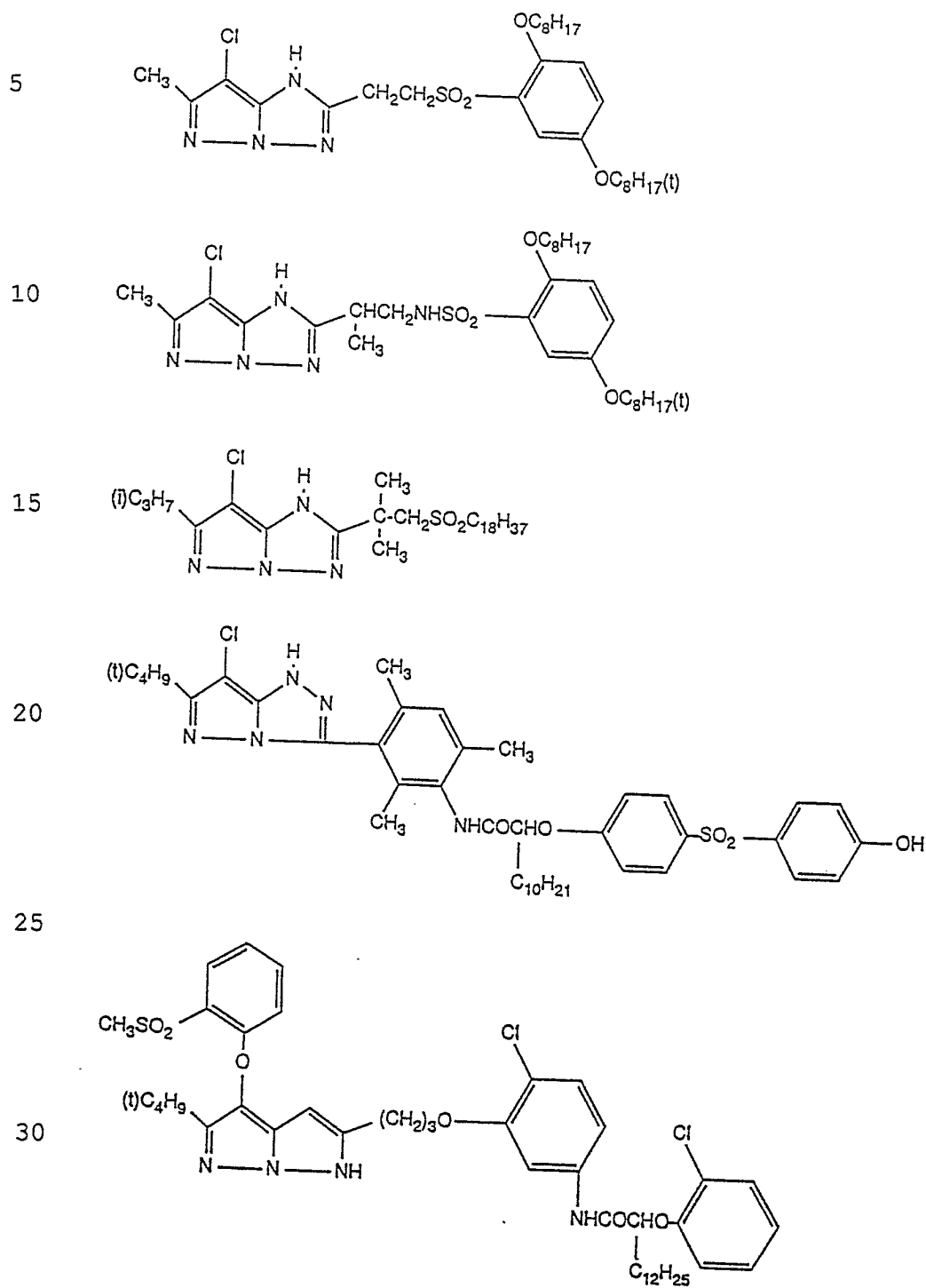


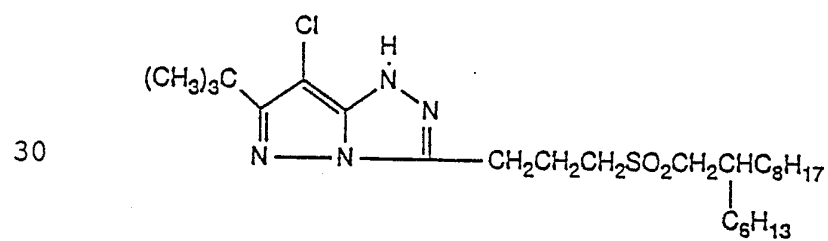
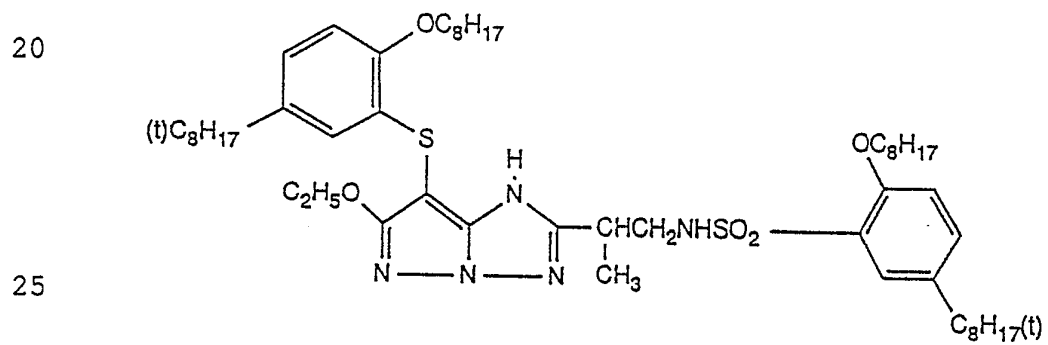
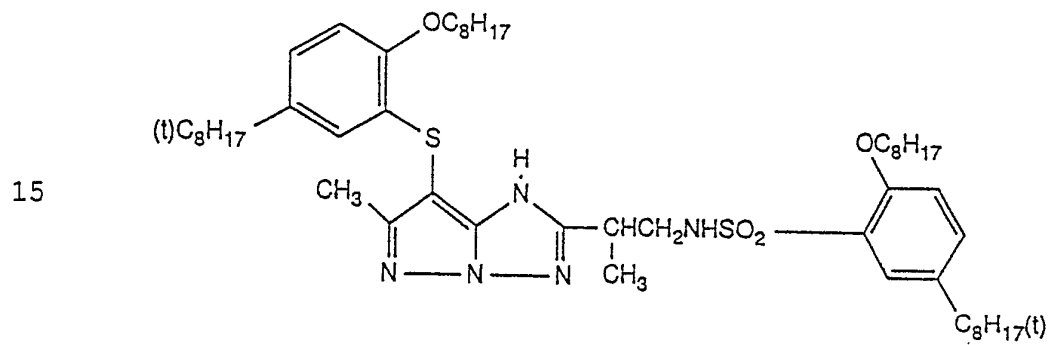
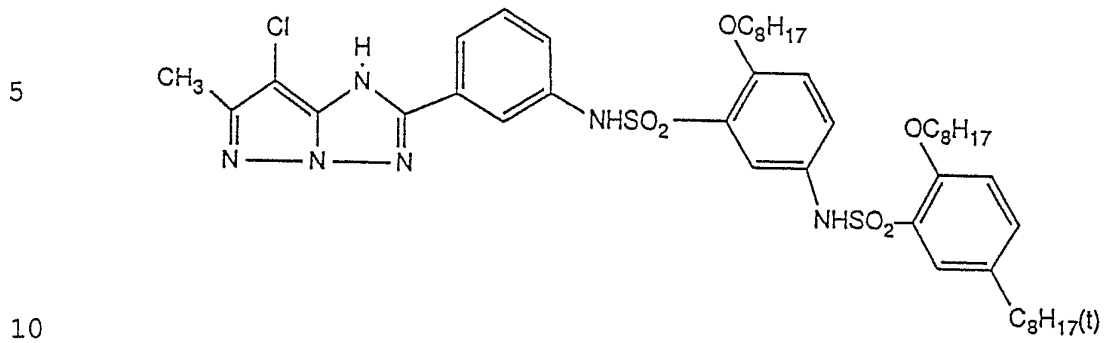
35

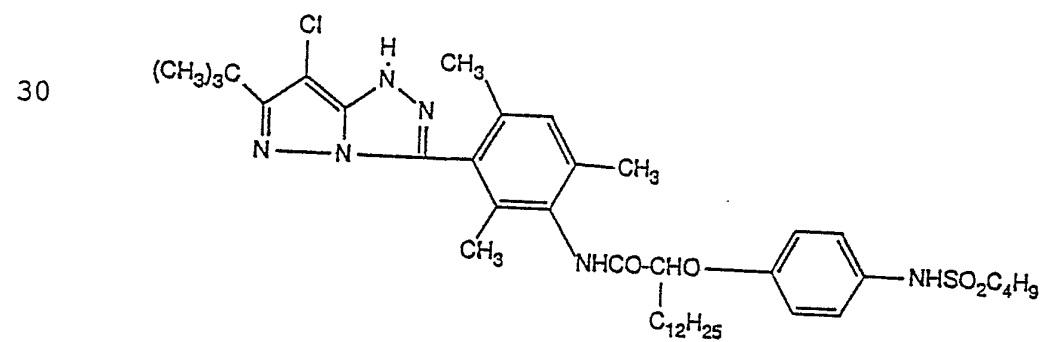
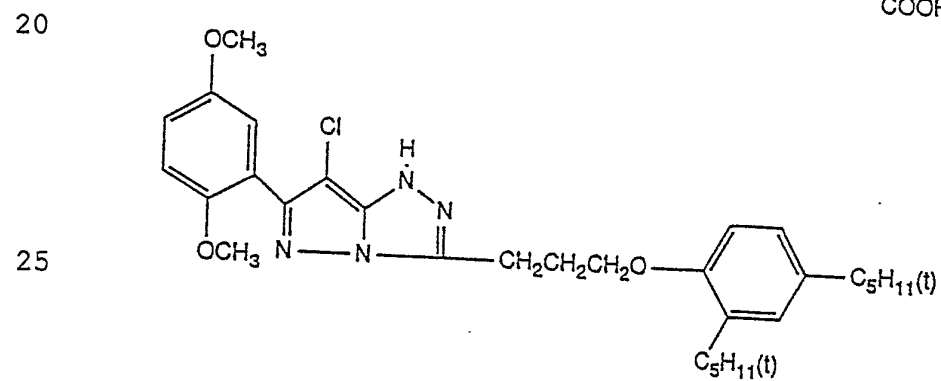
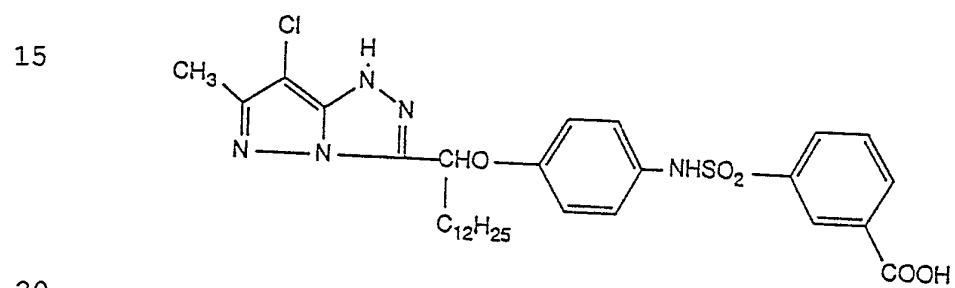
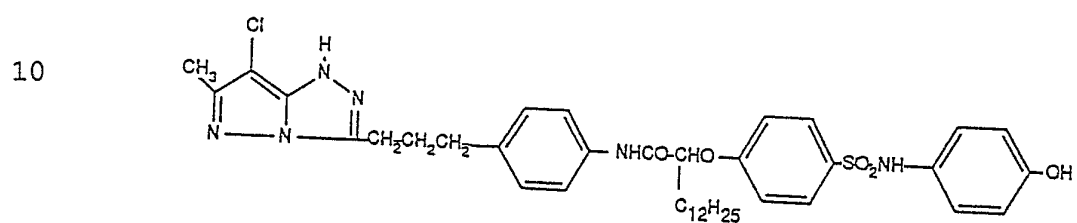
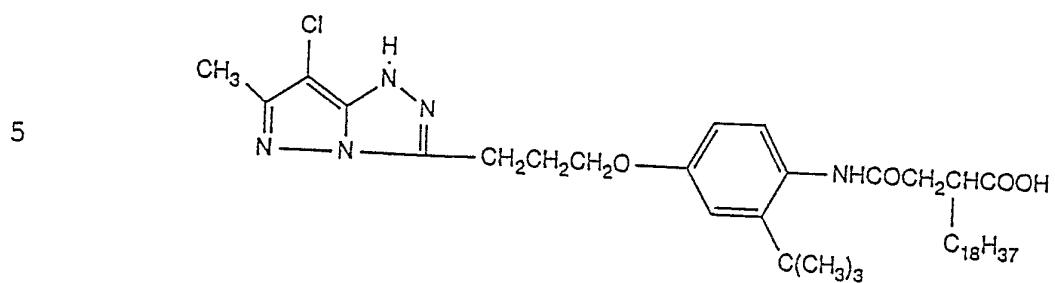


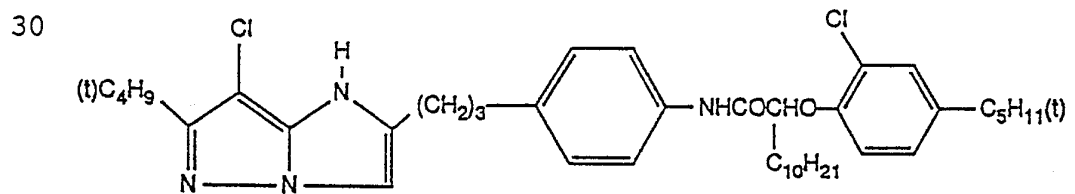
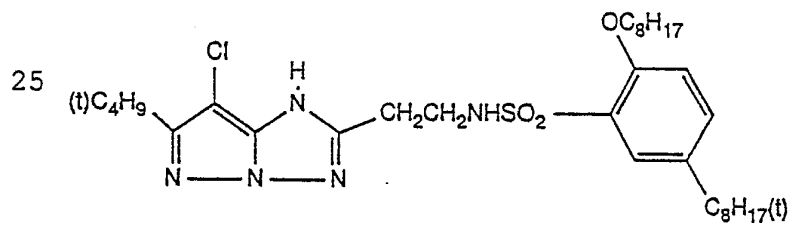
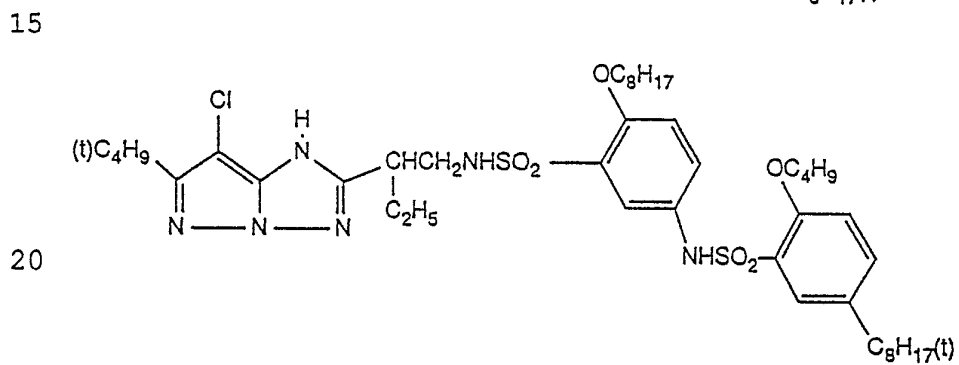
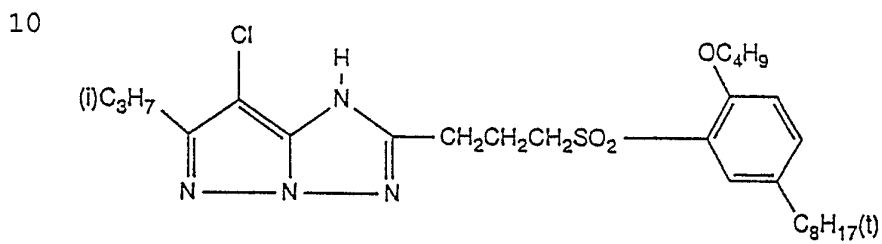
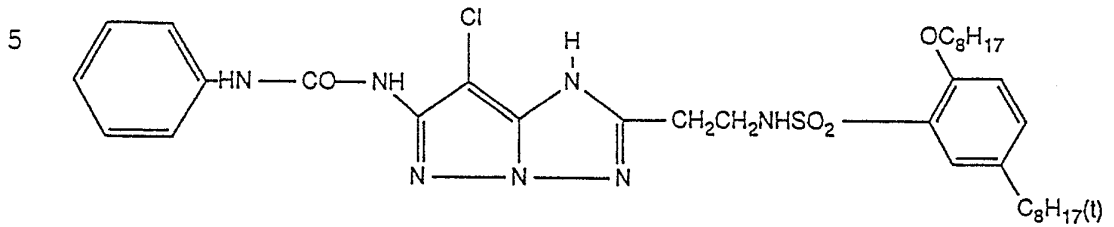


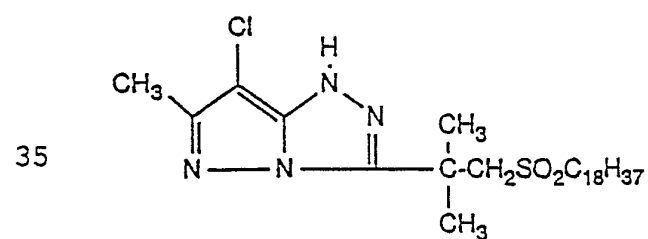
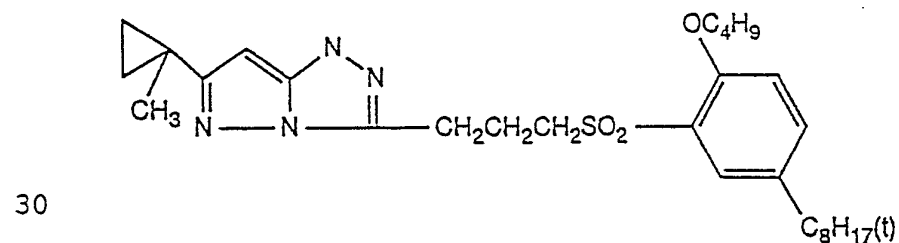
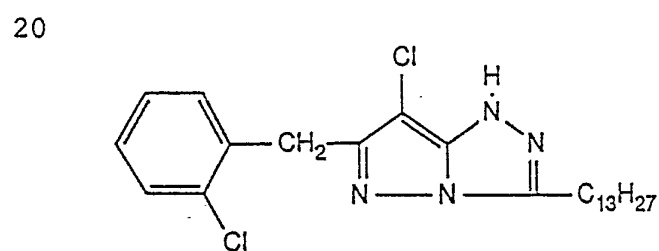
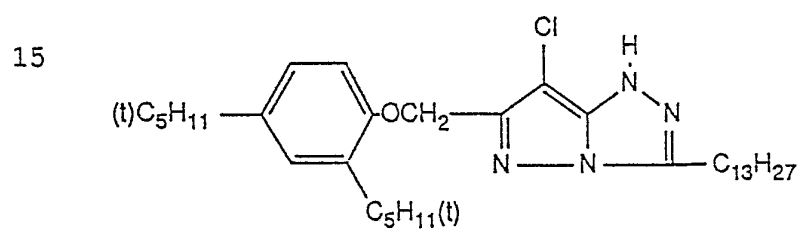
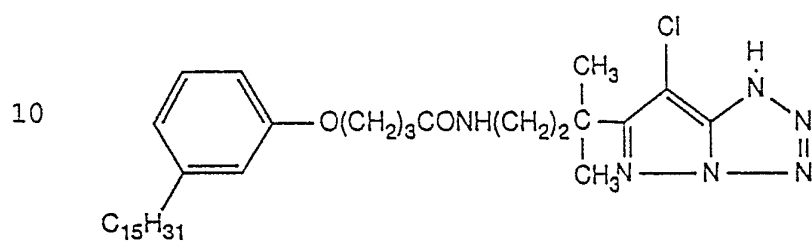
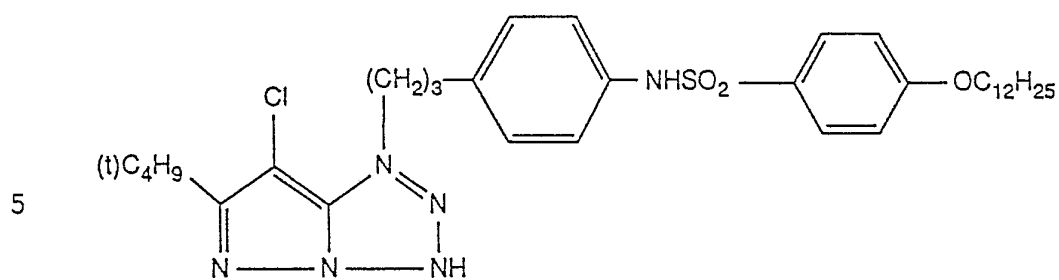


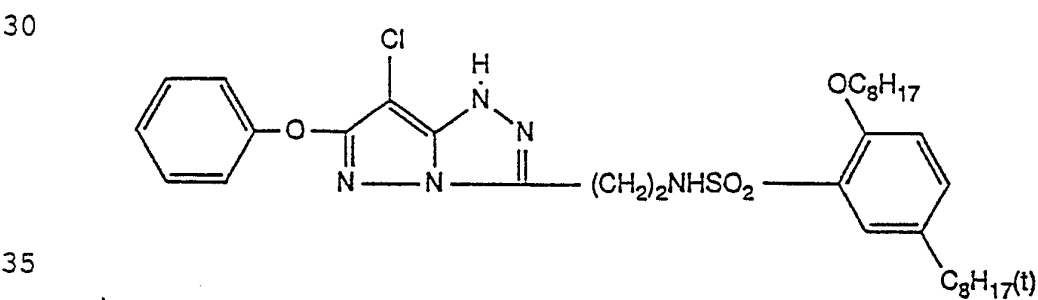
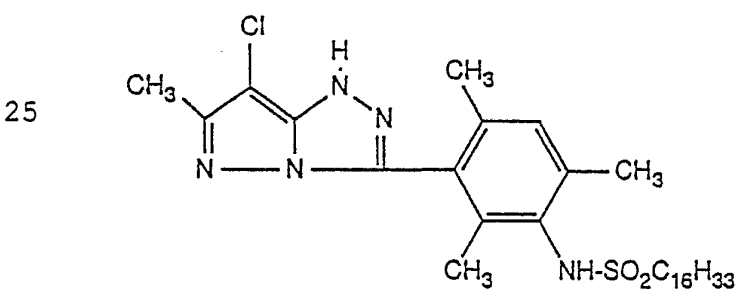
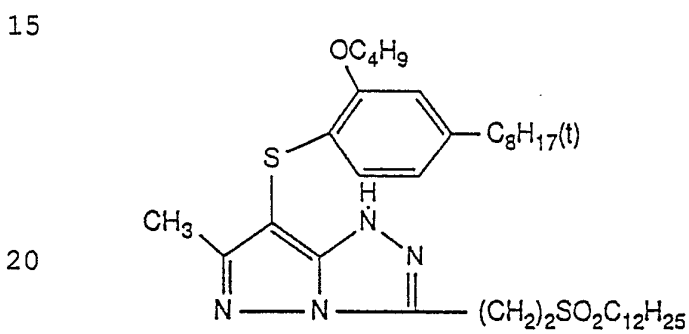
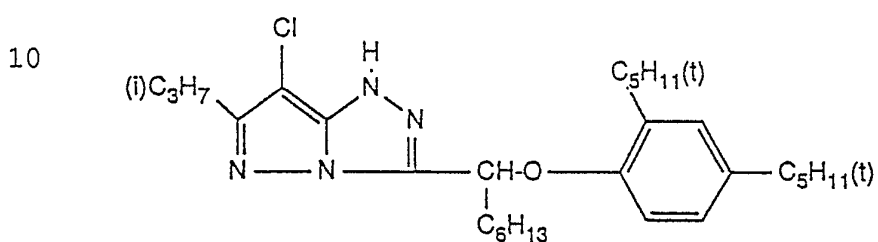
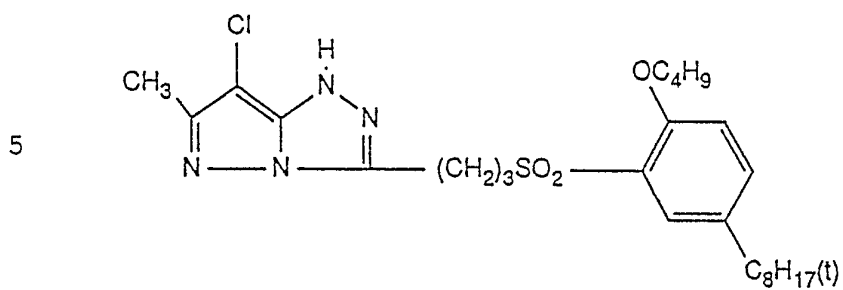


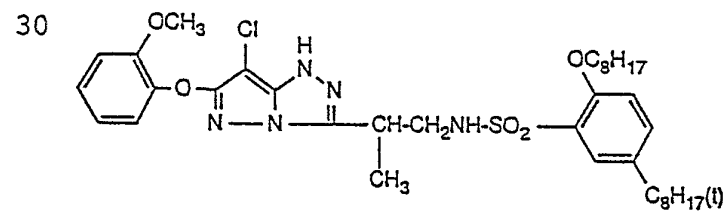
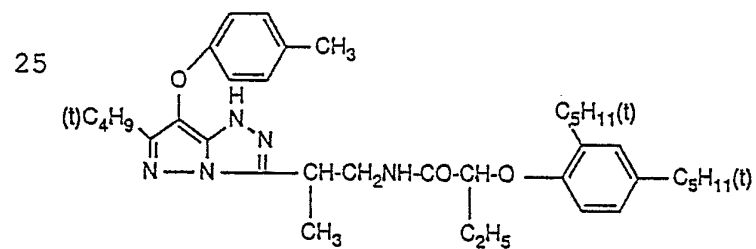
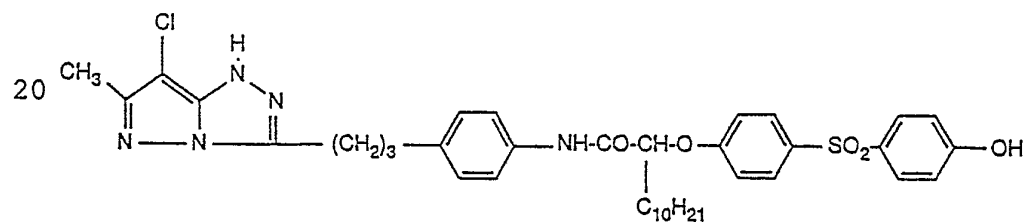
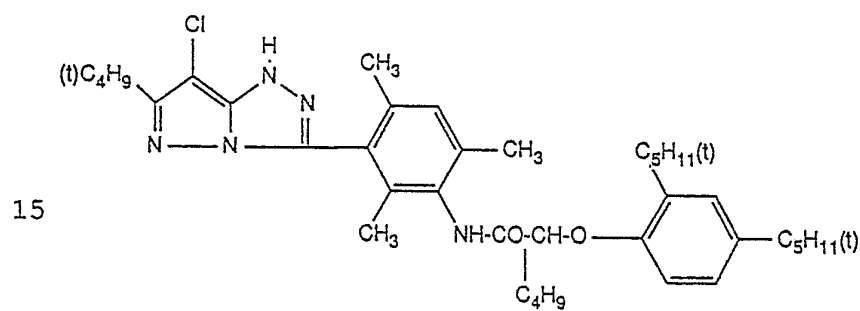
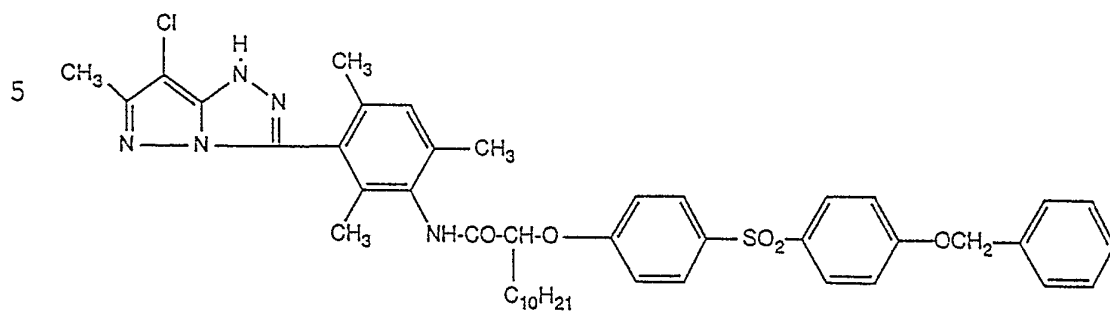


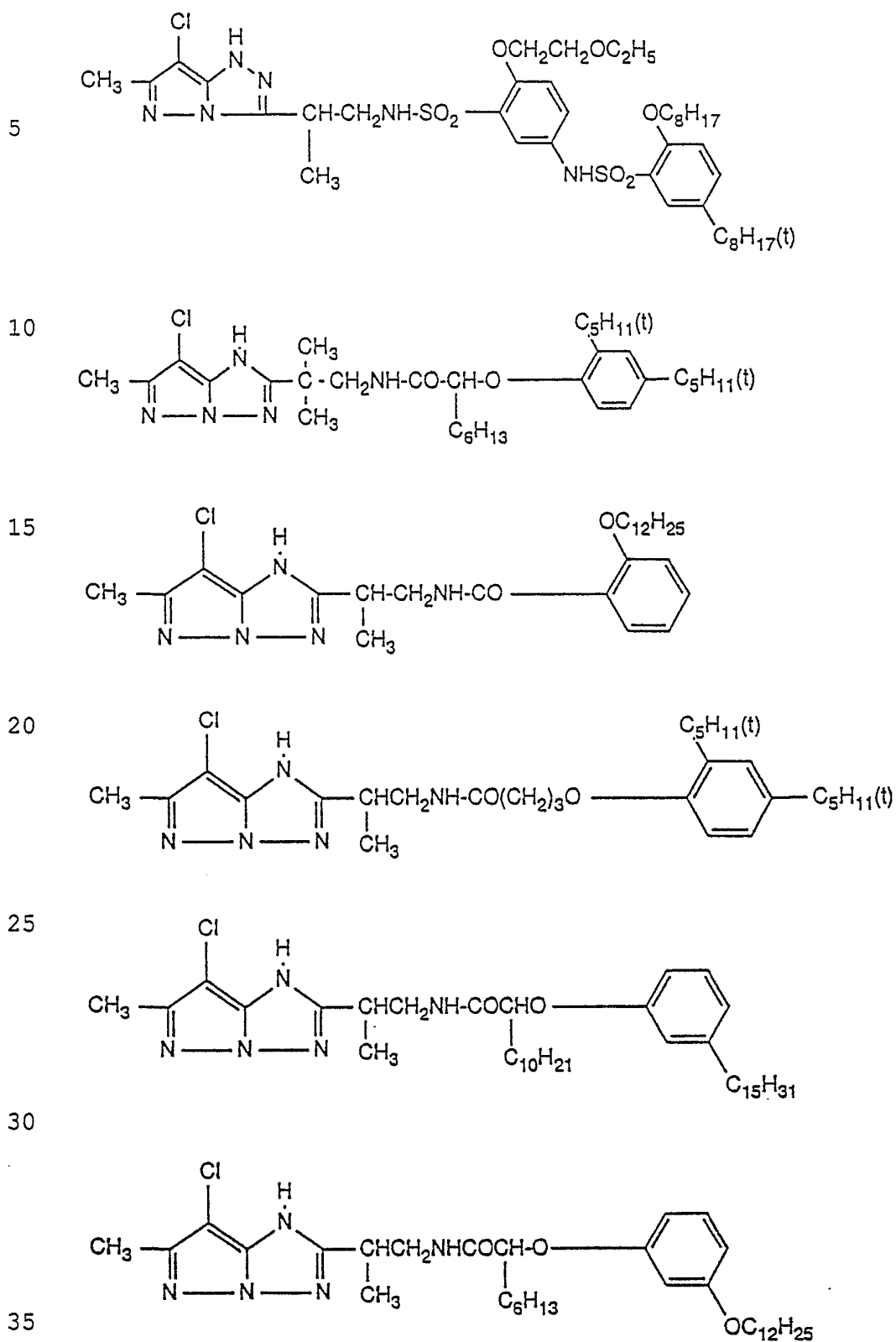


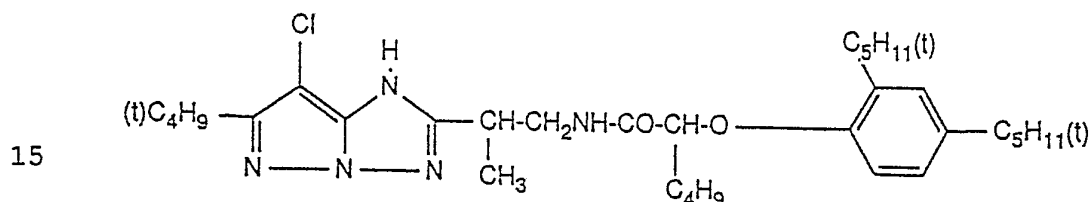
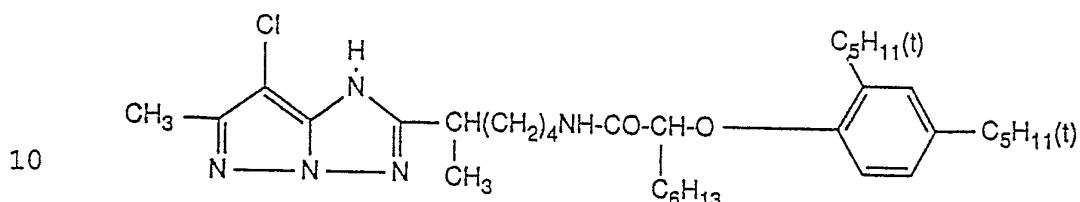
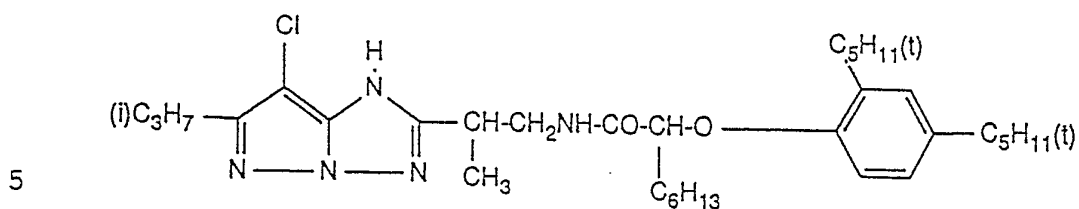






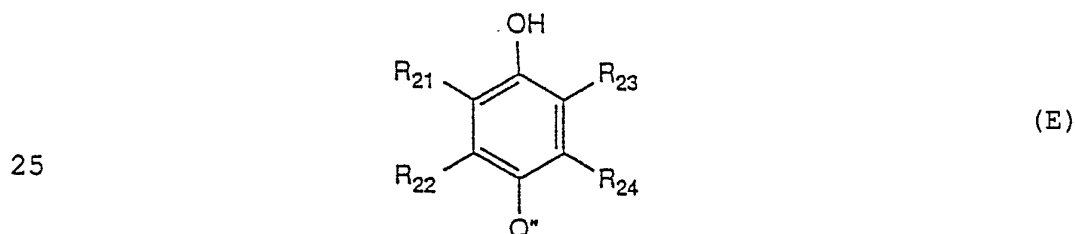






Des copulants cyan peuvent être par exemple des dérivés du phénol, de 1-naphtol ou de la pyrazoloquinazolone. On donne la préférence aux structures répondant à la formule E,

20

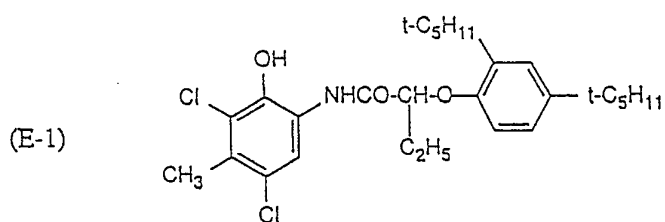


où R_{21} , R_{22} , R_{23} et R_{24} sont l'hydrogène, un halogène, un alkyle, un carbamoyle, un amino, un sulfonamido, un phosphoramido ou un uréido. R_{21} est de préférence H ou Cl, R_{22} est de préférence un groupe alkyle ou amino. R_{23} est de préférence un groupe amino et R_{24} est de préférence l'hydrogène. Q'' est l'hydrogène ou un groupe éliminable qui se sépare dans la réaction avec le révélateur oxydé. Une énumération détaillée des copulants cyan se trouve dans le brevet US-A-4.456.681.

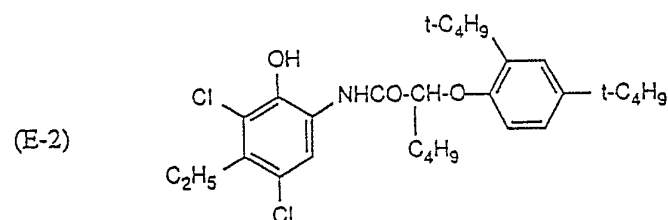
30

35

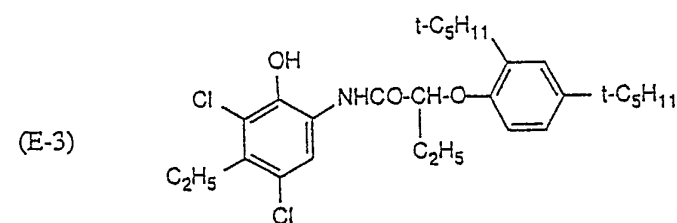
Des exemples de copulants cyan usuels sont les suivants :



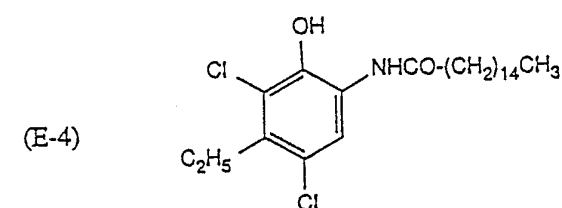
5



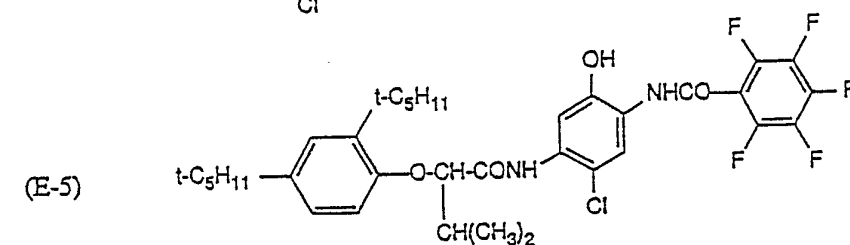
10



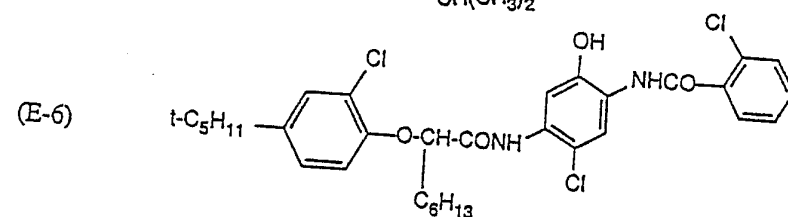
15



20



25



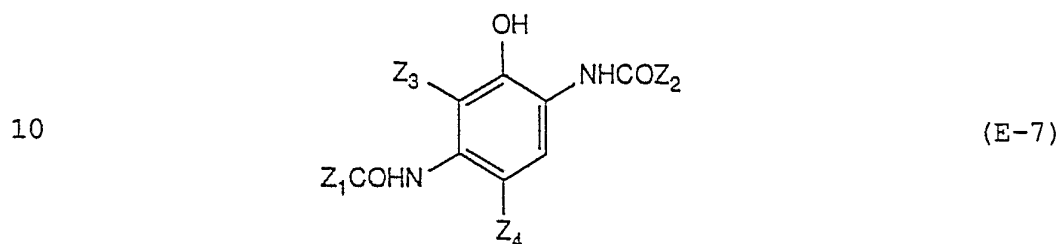
30

On trouve d'autres exemples de copulants cyan dans les brevets US-A- suivants : 2.369.929, 2.423.730, 2.434.272, 2.474.293, 2.521.293, 2.521.908, 2.698.794, 2.706.684, 2.772.162, 2.801.171, 2.895.826, 2.908.573, 3.034.892, 3.046.129, 3.227.550, 3.253.294, 3.311.476, 3.386.301, 3.419.390, 3.458.315, 3.476.560, 3.476.563, 3.516.831, 3.560.212, 3.582.322, 3.583.971, 3.591.383, 3.619.196, 3.632.347, 3.652.286, 3.737.326, 3.758.308,

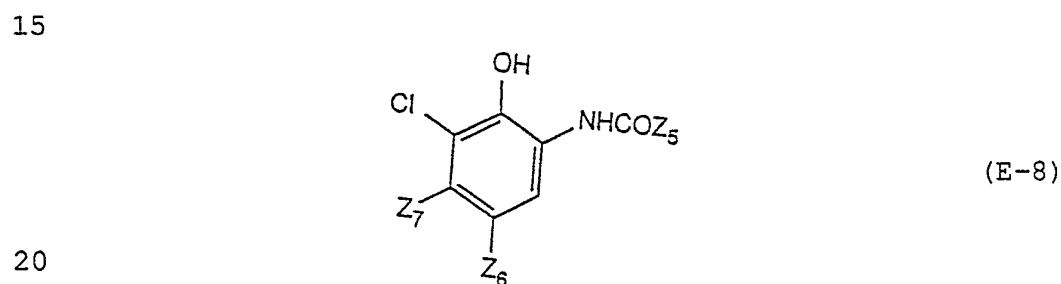
35

3.839.044, 3.880.661, 4.004.929, 4.124.396, 4.333.999, 4.463.086, 4.456.681, 4.873.183 et 4.923.791 et dans les brevets EP-A-354.549 et EP-A-398.664.

Dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent
5 sensible au rouge des matériaux conformes à l'invention, on utilise de préférence des copulants cyan de formule



et/ou de formule



où

Z₁ est un alkyle, un aryle, Z₂ est un alkyle, un cycloalkyle, un aryle, un groupe hétérocyclique, ou un
25 groupe inerte, Z₃ est l'hydrogène ou un halogène, Z₁ et Z₃ ensemble peuvent former un cycle, et Z₄ est l'hydrogène ou un groupe éliminable, et Z₅ est un groupe inerte, Z₆ est l'hydrogène ou un groupe éliminable et Z₇ est un alkyle.

30 Les révélateurs chromogènes utilisés en règle générale pour les matériaux de photographie couleur sont les p-dialkylaminoanilines. Citons à titre d'exemples la 4-amino-N,N-diéthylaniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-diéthylaniline, la 4-amino-N-éthyl-N-α-hydroxyéthyl-
35 aniline, la 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N-α-hydroxyéthyl-aniline, la 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N-α-hydroxyéthyl-

aniline, la 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N- α -méthane-
sulfonamidoéthylaniline, la 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N-
 α -méthoxyéthylaniline, la 3- α -méthanesulfonamidoéthyl-
5 4-amino-N,N-diéthylaniline, la 3-méthoxy-4-amino-N-
éthyl- α -hydroxyéthylaniline, la 3-méthoxy-4-amino-N-
éthyl-N- α -hydroxyéthylaniline, la 3-méthoxy-4-amino-N-
éthyl-N- α -méthoxyéthylaniline, la 3-acétamido-4-amino-
10 N,N-diéthylaniline, la 4-amino-N,N-diméthylaniline, la
N-éthyl-N- α -[α' -(α'' -méthoxyéthoxy)-éthoxy]-éthyl-3-
méthyl-4-aminoaniline, la N-éthyl-N- α -(α' -méthoxy-
éthoxy)-éthyl-3-méthyl-4-aminoaniline, ainsi que les
sels de ces composés, comme par exemple les sulfates,
les chlorhydrates ou les toluènesulfonates.

15 On peut incorporer dans le matériau de
photographie couleur les absorbeurs d'UV de formule (I)
et (III) utilisés conformément à l'invention, seuls ou
ensemble avec le copulant chromogène et éventuellement
avec d'autres adjuvants, en les diluant au préalable
20 dans des solvants organiques à haut point d'ébullition.
On utilise de préférence des solvants qui ont un point
d'ébullition supérieur à 160 °C. Des exemples typiques
de ces solvants sont les esters de l'acide phtalique, de
l'acide phosphorique, de l'acide citrique, de l'acide
25 benzoïque ou des acides gras, ainsi que des alkylamides
et des phénols.

On utilise souvent, de plus, un autre solvant à
bas point d'ébullition pour faciliter l'incorporation
des adjuvants dans le matériau de photographie couleur.
30 Des exemples de ces solvants sont des esters, comme par
exemple l'acétate d'éthyle, des alcools comme par
exemple le butanol, des cétones comme par exemple la
méthylisobutylcétone, des hydrocarbures chlorés comme
par exemple le chlorure de méthylène ou des amides comme
35 par exemple le diméthylformamide. Si les adjuvants sont
liquides eux-mêmes, on peut les incorporer alors dans le
matériau photographique sans avoir recours aux solvants.

On peut disperser dans la couche de gélatine les absorbeurs d'UV conformes à l'invention éventuellement sans huile ; Research Disclosure 88/296017 et 89/303070.

On peut trouver d'autres détails sur les solvants à haut point d'ébullition dans les brevets suivants :

Phosphates : GB-A-791.219, BE-A-755.248, JP-A-76/76739, 78/27449, 78/218.252, 78/97573, 79/148.133, 82/216.177, 82/93322 et 82/216.177 et EP-A-265.296.

Phtalates : GB-A-791.219, JP-A-77/98050, 82/93322, 82/216.176, 82/218.251, 83/24321, 83/45699, 84/79888.

Amides : GB-A-791.129, JP-A-76/105.043, 77/13600, 77/61089, 84/189.556, 87/239.149, US-A-928.741, EP-A-270.341, WO 88/00723.

Phénols : GB-A-820.329, FR-A-1.220.657, JP-A-69/69946, 70/3818, 75/123.026, 75/82078, 78/17914, 78/21166, 82/212.114 et 83/45699.

Autres composés oxygénés : US-A-3.748.141, 3.779.765, JP-A-73/75126, 74/101.114, 74/10115, 75/101.625, 76/76740, 77/61089, EP-A-304.810 et BE-A-826.039.

Autres composés : JP-A-72/115.369, 72/130.258, 73/127.521, 73/76592, 77/13193, 77/36294, 79/95233, 91/2.748, 83/105.147 et la Research Disclosure 82/21918.

La quantité de solvant à haut point d'ébullition est comprise par exemple, entre 50 mg et 2 g par m² de support, de préférence entre 200 mg et 1 g par m².

De plus, les couches photographiques peuvent contenir des inhibiteurs du voile coloré. Ces inhibiteurs empêchent la formation du voile coloré comme par exemple par réaction imprévue du copulant avec le révélateur oxydé ou avec des sous-produits du procédé de formation de la couleur. De tels inhibiteurs du voile coloré sont pour la plupart des dérivés de l'hydroquinine, mais ils peuvent aussi être des dérivés des aminophénols, de l'acide gallique ou de l'acide ascorbique. A ce propos on trouve des exemples typiques

dans les publications ci-après :

US-A-2.360.290, 2.336.327, 2.403.721, 2.418.613,
2.675.314, 2.701.197, 2.704.713, 2.728.659, 2.732.300,
2.735.365 ; EP-A-124.877, EP-A-277.589, EP-A-338.785 ;
5 JP-A-75/92988, 75/92989, 75/93928, 75/110.337; 84/5.247
et 77/146.235.

Les couches photographiques peuvent aussi contenir
des copulants DIR (DIR signifie Development Inhibition
Release) qui forment avec le révélateur oxydé des
10 composés incolores. On les ajoute pour améliorer la
netteté et la granulation des images couleur.

Les couches photographiques dans le matériau
conforme à l'invention peuvent aussi contenir d'autres
absorbants d'UV. Des exemples de tels absorbants d'UV
15 sont les benzotriazoles, les 2-hydroxybenzophénones, les
esters de l'acide salicylique, les dérivés de
l'acrylonitrile ou la thiazoline. On trouve des détails
sur de tels absorbants d'UV par exemple dans les brevets
cités ci-après : US-A-3.314.794, 3.352.681, 3.705.805,
20 3.707.375, 4.045.229, 3.700.455, 3.533.794, 3.698.907,
3.705.805, 3.738.837, 3.762.272, 4.163.671, 4.195.999,
4.309.500, 4.431.726, 4.443.543, 4.576.908, 4.749.643,
GB-A-1.564.089, EP-A-190.003 et JP-A-71/2784,
81/111.826, 81/27.146, 88/53.543 et 88/55.542. Des
25 absorbants d'UV préférés sont les benzotriazoles, plus
particulièrement les 2-(2-hydroxyphényl)-benzotriazoles.

Les couches photographiques peuvent aussi contenir
des composés phénoliques qui agissent en tant qu'agents
protecteurs contre la lumière pour l'image couleur ainsi
30 qu'en tant qu'agents inhibiteurs pour la formation du
voile coloré. Ils peuvent être contenus dans une couche
photosensible (couche colorée) ou dans une couche
intermédiaire seuls ou ensemble avec d'autres adjuvants.
De tels composés sont décrits plus en détail par exemple
35 dans les publications ci-après : US-A-3.700.455,
3.591.381, 3.573.052, 4.030.931, 4.174.220, 4.178.184,

4.228.235, 4.279.990, 4.346.165, 4.366.226, 4.447.523,
4.528.264, 4.581.326, 4.562.146, 4.559.297, GB-A-
1.309.277, 1.547.302, 2.023.862, 2.135.788, 2.139.370,
2.156.091; DE-A-2.301.060, 2.347.708, 2.526.468,
5 2.621.203, 3.323.448 ; DD-A-200.691, 214.468 ; EP-A-
106.799, 113.124, 125.522, 159.912, 161.577, 164.030,
167.762, 176.845, 246.766, 320.776 ; JP-A-74/134.326,
76/127.730, 76/30462, 77/3822, 77/154.632, 78/10842,
79/48535, 79/70830, 79/73032, 79/147.038, 79/154.325,
10 79/155.836, 82/142.638, 82/224.353, 84/5246, 84/72443,
84/87456, 84/192.246, 84/192.247, 84/204.039,
84/204.040, 82/212.837, 84/220.733, 84/222.836,
84/228.249, 86/2540, 86/8843, 86/18835, 86/18836,
87/11456, 87/42245, 87/62157, 86/6652, 89/137.258 ainsi
15 que dans Research Disclosure 79/17804.

Les couches photographiques peuvent aussi contenir
certains composés du phosphore-III, plus
particulièrement des phosphites et des phosphonites. Ces
composés agissent en tant qu'agents protecteurs contre
20 la lumière pour l'image couleur ainsi qu'en tant que
stabilisants des copulants magenta pour stockage à
l'abri de la lumière. On les ajoute de préférence aux
solvants à haut point d'ébullition, ensemble avec le
copulant. De tels composés de phosphore-III sont par
25 exemple décrits dans les brevets ci-après : US-A-
4.407.935, US-A-4.436.811, US-A-4.956.406, EP-A-181.289,
JP-A-73/32728, JP-A-76/1420 et JP-A-55/66741.

Les couches photographiques peuvent aussi contenir
des complexes organométalliques, qui agissent en tant
30 qu'agents protecteurs contre la lumière pour l'image
couleur, plus particulièrement pour les colorants
magenta. De tels composés et leurs combinaisons avec
d'autres adjuvants sont par exemple décrits dans les
brevets ci-après : US-A-4.050.938, 4.239.843, 4.241.154,
35 4.242.429, 4.241.155, 4.242.430, 4.273.854, 4.246.329,
4.271.253, 4.242.431, 4.248.949, 4.245.195,

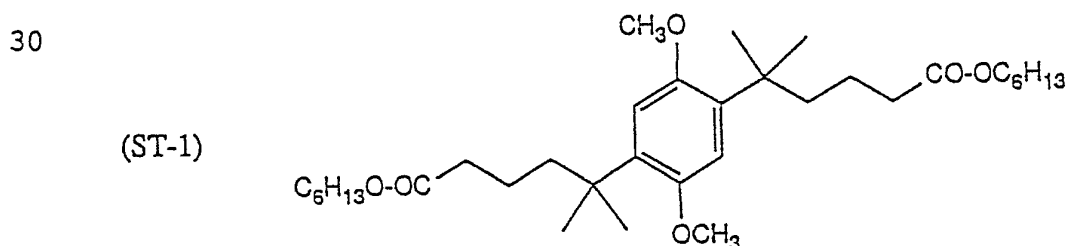
4.268.605, 4.246.330, 4.269.926, 4.245.018, 4.301.223,
4.343.886, 4.346.165, 4.590.153 ; JP-A-81/167.138,
81/168.652, 82/30834, 82/161.744 ; EP-A-137.271,
161.577, 185.506 ; DE-A-2.853.865.

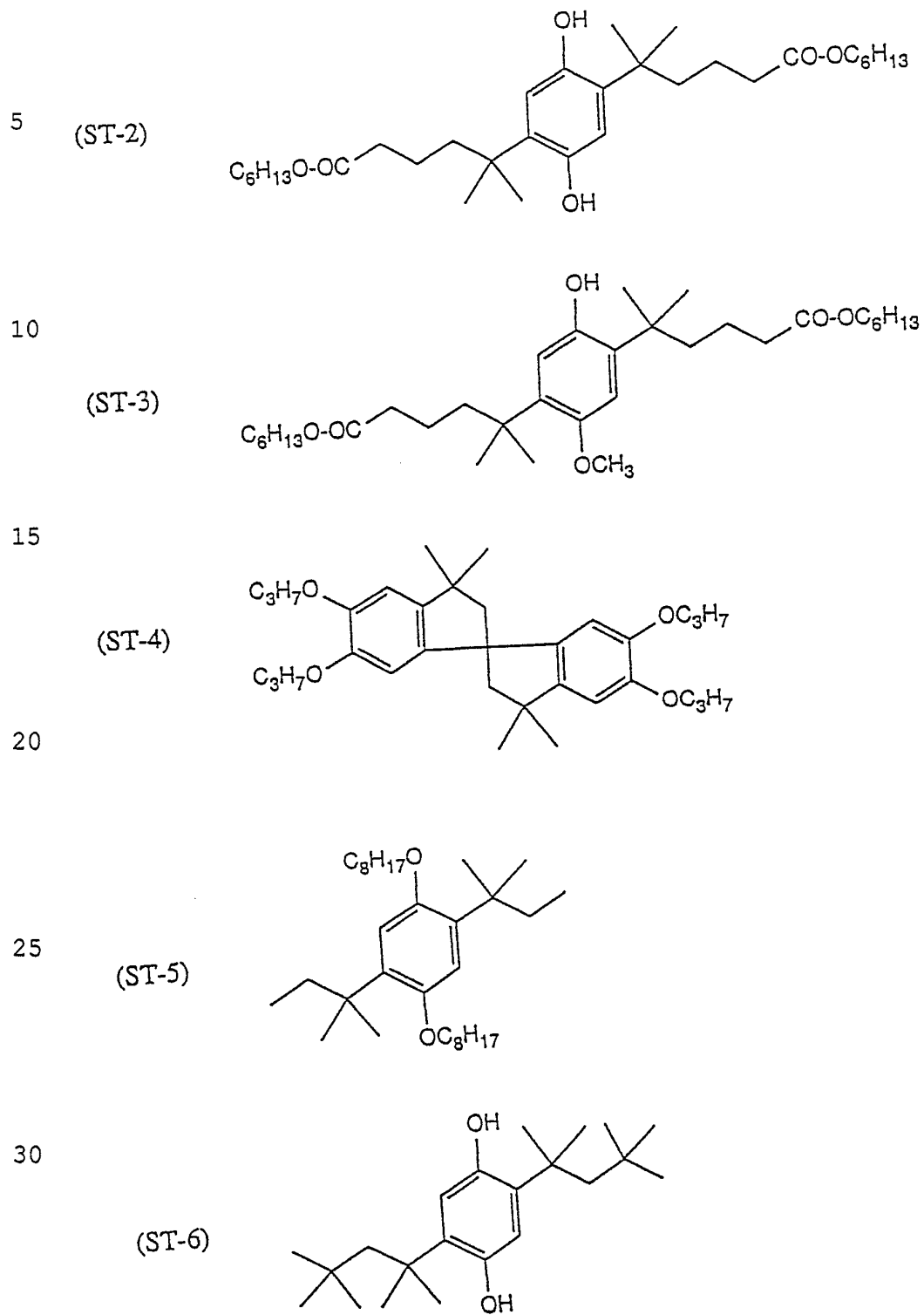
5 Les couches photographiques peuvent aussi contenir
des dérivés de l'hydroquinone. Ils agissent en tant
qu'agents protecteurs contre la lumière pour les
copulants chromogènes et pour l'image couleur et en tant
que pièges du révélateur oxydé dans les couches
10 intermédiaires. On les utilise avant tout dans la couche
magenta. De tels dérivés de l'hydroquinone et leurs
combinaisons avec d'autres adjuvants sont décrits plus
en détail par exemple dans les brevets ci-après : US-A-
2.360.290, 2.336.327, 2.403.721, 2.418.613, 2.675.314,
15 2.701.197, 2.710.801, 2.732.300, 2.728.659, 2.735.765,
2.704.713, 2.937.086, 2.816.028, 3.582.333, 3.637.393,
3.700.453, 3.960.570, 3.935.016, 3.930.866, 4.065.435,
3.982.944, 4.232.114, 4.121.939, 4.175.968, 4.179.293,
3.591.381, 3.573.052, 4.279.990, 4.429.031, 4.346.165,
20 4.360.589, 4.346.167, 4.385.111, 4.416.978, 4.430.425,
4.277.558, 4.489.155, 4.504.572, 4.559.297, FR-A-
885.982 ; GB-A-891.158, 1.156.167, 1.363.921, 2.022.274,
2.066.975, 2.071.348, 2.081.463, 2.117.526, 2.156.091 ;
DE-A-2.408.168, 2.726.283, 2.639.930, 2.901.520,
25 3.308.766, 3.320.483, 3.323.699 ; DD-A-216.476, 214.468,
214.469, EP-A-84290, 110.214, 115.305, 124.915, 124.877,
144.288, 147.747, 178.165, 161.577 ; JP-A-75/33733,
75/21249, 77/128.130, 77/146.234, 79/70036, 79/133.131,
81/83742, 81/87040, 81/109.345, 83/134.628, 82/22237,
30 82/112.749, 83/17431, 83/21249, 84/75249, 84/149.348,
84/182.785, 84/180.557, 84/189.342, 84/228.249,
84/101.650, 79/24019, 79/25823, 86/48856, 86/48857,
86/27539, 86/6652, 86/72040, 87/11455, 87/62157, ainsi
que Research Disclosure 79/17901, 79/17905, 79/18813,
35 83/22827 et 84/24014.

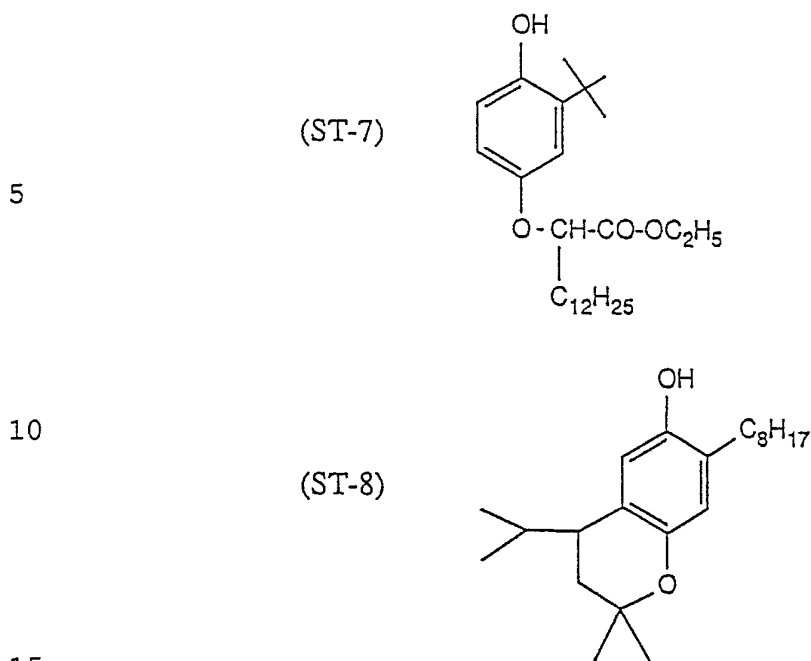
Les couches photographiques peuvent aussi contenir

des dérivés des éthers de l'hydroquinone. Ces composés agissent en tant qu'agents protecteurs contre la lumière et conviennent plus particulièrement à la stabilisation des colorants magenta. Ces composés et leurs
 5 combinaisons avec d'autres adjuvants sont décrits plus en détail par exemple dans les brevets ci-après : US-A-3.285.937, 3.432.300, 3.519.429, 3.476.772, 3.591.381, 3.573.052, 3.574.627, 3.573.050, 3.698.909, 3.764.337, 3.930.866, 4.113.488, 4.015.990, 4.113.495, 4.120.723,
 10 4.155.765, 4.159.910, 4.178.184, 4.138.259, 4.174.220, 4.148.656, 4.207.111, 4.254.216, 4.134.011, 4.273.864, 4.264.720, 4.279.990, 4.332.886, 4.436.165, 4.360.589, 4.416.978, 4.385.111, 4.459.015, 4.559.297 ; GB-A-1.347.556, 1.366.441, 1.547.392, 1.557.237, 2.135.788 ;
 15 DE-A-3.214.567 ; DD-214.469, EP-A-161.577, 167.762, 164.130, 176.845 ; JP-A 76/123.642, 77/35633, 77/147.433, 78/126, 78/10430, 78/53321, 79/24019, 79/25823, 79/48537, 79/44521, 79/56833, 79/70036, 79/70830, 79/73032, 79/95233, 79/145.530, 80/21004,
 20 80/50244, 80/52057, 80/70840, 80/139.383, 81/30125, 81/151.936, 82/34552, 82/68833, 82/204.306, 82/204.037, 83/134.634, 83/207.039, 84/60434, 84/101.650, 84/87450, 84/149.348 84/182.785, 86/72040, 87/11455, 87/62157, 87/63149, 86/2151, 86/6652, 86/48855, 89/309.058 ainsi
 25 que dans Research Disclosure 78/17051.

En tant que stabilisants de copulants magenta on considère par exemple :







En tant qu'émulsions d'halogénures d'argent, on peut utiliser des émulsions usuelles de chlorure d'argent, de bromure d'argent ou d'iode d'argent ou leurs mélanges comme des émulsions de chlorobromure d'argent et de chloriodure d'argent où les halogénures d'argent peuvent avoir toutes les formes cristallines connues. L'utilisation des émulsions de chlorure d'argent dans le matériau conforme à l'invention a une importance particulière. La préparation de telles émulsions ainsi que leur sensibilisation sont décrites dans la publication Research Disclosure, novembre 1989, n° 307.105. De plus, cette publication mentionne toute une série de liants pour lesdites émulsions, que l'on peut utiliser aussi dans les matériaux conformes à l'invention. Les mêmes critères s'appliquent aussi aux supports indiqués dans la publication.

L'émulsion d'halogénure d'argent, que l'on peut utiliser pour la mise en œuvre de cette invention, peut être sensibilisée pour toutes les longueurs d'ondes désirées à l'aide de pigments sensibilisateurs. On peut utiliser cet effet des pigments de la cyanine,

de la mérocyanine, holopolaires, de l'hémicyanine, du styrène ou du hémioxanol.

Le matériau photosensible peut aussi contenir des colorants solubles dans l'eau, afin d'améliorer par exemple la netteté, en empêchant des dégradations par l'actions de certains rayonnements. On peut utiliser à cet effet des colorants de l'oxonol, de l'hémioxonol, styréniques, de la mérocyanine, de la cyanine, de l'antraquinon et azoïques.

On peut utiliser d'autres matériaux avec le matériau conforme à l'invention comme ils sont décrits par exemple dans les brevets JP-A-87/215.272, 92/9.035, 92/21.840 et EP-A-429.240.

L'objet de la présente invention concerne aussi l'utilisation des composés de formule (I) pour la stabilisation d'encre pour l'impression par jet d'encre, les encres stabilisées ainsi que le matériau d'enregistrement contenant des composés de formule (I). Des composés de formule (I) utilisés de préférence sont décrits avec les composés. Des exemples de composés de formule (I) utilisables sont décrits plus en détail avec les matériaux photographiques.

Les encres conformes à l'invention se caractérisent par une bonne stabilité à l'action de la lumière. On peut les utiliser par exemple pour des stylos-feutres, des coussins-tampons, des stylos à encre et des dispositifs appelés "pen plotters" ainsi que dans les procédés d'impression "offset", de typographie, de flexographie et d'héliographie ainsi que dans des rubans couleur pour l'impression avec matrices à point et pour la calligraphie. On les utilise de façon préférentielle dans les procédés d'impression à jet d'encre.

Parmi les imprimantes utilisées de nos jours pour le procédé d'impression à jet d'encre, on distingue des imprimantes à jet d'encre en continu et des imprimantes "Drop-on-demand" et plus particulièrement les imprimantes "Bubble-jet". Dans ces imprimantes, on peut

utiliser l'encre conforme à l'invention. On imprime avant tout sur des pellicules et des papiers d'impression à jet d'encre.

5 Les encres d'impression conformes à l'invention peuvent contenir des solvants solubles dans l'eau, comme par exemple les mono-, di-, triéthylène-glycols ou les éthylène-glycols supérieurs, le polypropylène-glycol, le butane-diol-1,4, ou les éther de ces glycols, le
10 thiodiglycol, la glycérine et ses éthers et esters, la polyglycérine, les mono-, di- et triéthanamines, la propanolamine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, le 1,3-diméthylimidazolidone, le
15 méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol, le diacétonalcool, l'acétone, la méthyléthylcétone ou le carbonate de propylène.

Les encres conformes à l'invention contiennent des colorants, tels que ceux qui sont connus aussi pour la
20 teinture des fibres naturelles. Citons à titre d'exemples des colorants monoazoïques, diazoïques ou polyazoïques, des colorants réactifs, des colorants de triphénylméthane, des colorants du xanthène ou des colorants de la phtalocyanine. Citons à cet effet des
25 exemples spécifiques : Food Black 2, C.I. Direct Black 19, C.I. Sulphur Black 1, Acid Red 35, Acid Red 14, Acid Red 52, Acid Yellow 17, Acid Yellow 23 et le dérivé du cuivre de la phtalocyanine, de plus, Direct Black 38, Direct Black 168, Acid Red 249, Direct Red 227, Direct
30 Yellow 86, Direct Yellow 132, Acid Blue 9, Direct Blue 86 et Direct Blue 199 ainsi que Reactive Red 24, Reactive Red 40 et Reactive Red 159 et les colorants azoïques mentionnés dans le brevet EP-A-366 121.

35 Les encres peuvent en outre contenir d'autres adjuvants usuels, comme par exemple des liants, des agents tensioactifs, des biocides, des inhibiteurs de corrosion, des agents de complexation, des tampons du pH

ou des adjuvants de conductibilité. Ils peuvent aussi
contenir d'autres absorbeurs d'UV ou des agents de
protection contre la lumière, comme par exemple les
5 composés mentionnés dans les brevets US 5.073.448,
US 5.089.050 ou plus particulièrement dans les brevets
US 5.096.489 et US 5.124.723. Cependant, en règle
générale, l'addition conforme à l'invention d'un
stabilisant de formule (I) est suffisante pour la
10 stabilisation de l'encre.

De plus, on connaît des encres d'impression à jet
d'encre qui se composent de plus d'une seule phase. Dans
les brevets japonais JP-A-0 1170 675, 0 1182 379,
0 1182 380, 0 1182 381 et 0 1193 376 sont décrites des
15 encres qui sont composées d'une phase aqueuse dans
laquelle est dissous le colorant, et d'une émulsion de
gouttes d'huile, qui contient l'absorbeur d'UV et le cas
échéant aussi des antioxydants. Dans les brevets
japonais JP-A-0 1170 673 et 0 1182 382 la phase huileuse
20 contenant l'absorbeur d'UV est microencapsulée et le
colorant est dissous dans la phase aqueuse. Par contre,
les colorants solubles dans l'huile peuvent être dissous
ensemble avec l'absorbeur d'UV et, le cas échéant les
anti-oxydants, dans une huile. L'huile est soit
25 émulsionnée, soit dispersée dans une phase aqueuse comme
décrit par exemple dans les brevets japonais JP-A-
0 1170 674 et 0 1170 672. Les composés de formule (I)
sont les plus appropriés pour la stabilisation de ces
encres ; ils sont solubles dans l'eau et on peut les
30 dissoudre dans la phase aqueuse.

Les encres conformes à l'invention contiennent de
préférence de 0,01 à 30 % en poids, plus
particulièrement de 0,1 à 20 % en poids d'au moins un
composé de formule (I).

35 Les encres préférées contiennent des composés de
formule (I), comme il est indiqué à la description des
composés préférés.

On peut facilement incorporer les composés dans les encres et dans les matériaux d'enregistrement.

Les matériaux d'enregistrement conformes à
5 l'invention, que l'on utilise de préférence pour le procédé d'impression par jet d'encre, et qui contiennent un composé de formule (I), se composent d'un support comportant une surface que l'on peut imprimer par un jet
10 d'encre. En règle générale, le support est le papier ou une feuille plastique, normalement enduite sur un côté d'une matière ayant le pouvoir d'absorber des encres. Cette couche contient de préférence du SiO_2 et de l'alcool polyvinylique.

On peut également utiliser du papier non enduit.
15 Dans ce cas, le papier sert en même temps en tant que support et en tant que couche d'absorption de l'encre. De plus, on peut utiliser pour l'impression à jet d'encre aussi les matières en fibres cellulosiques et des matières textiles fibreuses, par exemple des tissus
20 de coton ou des tissus mélangés de coton et le polyacrylamide ou polyester, qui contiennent des composés de formule (I).

Les matériaux d'enregistrement peuvent aussi être
25 transparents comme dans le cas de feuilles pour projection.

On peut, incorporer les composés de formule (I) dans le matériau du support déjà au cours de sa préparation, par exemple lors de la fabrication du papier par addition à la pâte à papier. Une deuxième
30 méthode d'application est la pulvérisation d'une solution du composé de formule (I) sur le matériau support. Il s'agit alors d'une solution aqueuse ou d'une solution dans un solvant organique très volatil. En outre, on peut utiliser des émulsions ou des
35 dispersions.

Cependant, de préférence, on dépose sur le matériau support une couche d'enduit ayant une affinité pour le colorant et dans ce cas, on ajoute le composé de

formule (I) à cette masse d'enduit. En règle générale, les masses d'enduit se composent d'une charge solide, d'un liant ainsi que d'adjuvants usuels.

5 Du point de vue de la quantité, la charge est le composant principal de la masse d'enduit. En tant qu'enduit on considère par exemple SiO_2 , le kaolin, le talc, l'argile, des silicates de calcium, de magnésium ou d'aluminium, le plâtre, des zéolithes, la bentonite,
10 des terres diatomées, la vermiculite, des amidons ou SiO_2 à surface modifiée décrit dans le brevet japonais JP-A-60-260 377. On peut utiliser de petites quantités de pigments blancs, comme par exemple le dioxyde de titane, la baryte, l'oxyde de magnésium, le calcaire, la
15 craie ou le carbonate de magnésium avec la charge dans les masses d'enduit, à condition qu'ils ne réduisent pas très fortement la densité de l'impression à jet d'encre.

Des masses d'enduit destinées aux matériaux d'enregistrement transparents utilisables pour la
20 projection, ne doivent pas contenir de particules dispersant la lumière, comme des pigments et des charges.

Le pigment lie les charges entre elles et au matériau du support. Des exemples de liants usuels sont
25 des polymères solubles dans l'eau, comme par exemple l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé, les éthers de cellulose, la polyvinylpyrrolidone et ses copolymères, l'oxyde de polyéthylène, des sels de l'acide polyacrylique,
30 l'alginate de sodium, des amidons oxydés, la gélatine, la caséine, la gomme végétale, la dextrine, l'albumine, des dispersions et des polyacrylates ou des copolymères de l'acrylate-méthacrylate, des latex de caoutchoucs naturels ou synthétiques, le poly(méth)acrylamide, des
35 éthers de polyvinyle, des esters de polyvinyle, des copolymères de l'acide maléique, des résines mélamine, des résines urée ou des alcools polyvinyliques

chimiquement modifiés, tels que décrits dans les brevets japonais JP-A-61-134 290 ou JP-A-61-134 291.

On peut ajouter aux liants un récepteur de colorant ou un mordant additionnés, qui améliorent la fixation du colorant dans l'enduit. Des récepteurs de colorants pour des colorants acides sont de nature cationique ou amphotère. Des exemples de récepteurs cationiques sont des polymères de composés de l'ammonium comme par exemple le chlorure de polyvinylbenzyl-triméthylammonium, le chlorure de polydiallyldiméthylammonium, le chlorure de polyméthacryloxyéthyl-diméthylhydroxyéthylammonium, le chlorure de polyvinylbenzyl-méthylimidazolium, le chlorure de polyvinylbenzyl-picolinium ou le chlorure de polyvinylbenzyl-ammonium. D'autres exemples de polymères basiques sont par exemple les polyméthacrylates de diméthylaminoéthyle, les polyalkylènepolyamines et leurs produits de condensation avec le dicyandiamide, les polycondensats de l'amine-épichlorhydrine ou les composés décrits dans les brevets JP-A-57-36 692, 57-64 591, 57-187 289, 57-191 084, 58-177 390, 58-208 357, 59-20 696, 59-33 176, 59-96 987, 59-198 188, 60-49 990, 60-71 796, 60-72 785, 60-161 188, 60-187 582, 60-189 481, 60-189 482, 61-14 979, 61-43 593, 61-57 379, 61-57 380, 61-58 788, 61-61 887, 61-63 477, 61-72 581, 61-95 977, 61-134 291, 62-37 181 ou dans les brevets US-A-4 547 405 et 4 554 181 ainsi que le DE-A-3 417 582. Un exemple de récepteurs de couleur amphotères est la gélatine.

L'enduit ayant une affinité pour le colorant peut contenir toute une série d'autres adjuvants, comme par exemple des antioxydants, d'autres agents protecteurs contre la lumière (entre autres aussi des absorbeurs d'UV), des additifs améliorant la viscosité, des azurants optiques, des biocides et/ou des antistatiques.

Des exemples d'anti-oxydants appropriés sont plus

particulièrement des phénols à empêchement stérique, l'hydroquinone et l'éther de l'hydroquinone, comme par exemple des anti-oxydants énumérés dans les GB-A-
5 2 088 777, US 5.073.448, US 5.089.050 ou JP-A-60-72 785, 60-72 786 ou 60-71 796.

Des exemples d'agents protecteurs contre la lumière appropriés sont plus particulièrement des dérivés organiques du nickel et des amines à empêchement
10 stérique, comme par exemple des agents protecteurs contre la lumière, mentionnés dans les JP-A-58-152 072, 61-146 591, 61-163 886, 60-72 785 et 61-146 591 ou dans les GB-1-2 088 777, JP 59-169 883 et 61-177 279.

Des absorbeurs d'UV appropriés que l'on peut
15 ajouter à la masse d'enduit en combinaison avec des composés de formule (I) sont décrits par exemple dans la Research Disclosure n° 24239 (1984) page 284 et les brevets GB-A-2 088 777 et EP-A-0 280 650. En particulier les absorbeurs d'UV de type du 2-hydroxyphényl-
20 benzotriazole et plus particulièrement le 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-amylphényl)-benzotriazole et du 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-polyglycolpropionate-phényl)-benzotriazole sont appropriés pour être utilisés ensemble avec des composés de formules (I) ou (II) dans
25 les matériaux d'enregistrement pour l'impression à jet d'encre. On peut ajouter les absorbeurs d'UV en tant qu'émulsion ou en tant que dispersion à la masse d'enduit.

En règle générale, on dépose la masse d'enduit sur
30 le support, par exemple le papier, et on sèche par chauffage. On peut appliquer les composés de formule (I), sous forme de solutions aqueuses sur le matériau d'enregistrement, comme il a été déjà dit, par une opération séparée, seuls ou ensemble avec d'autres
35 composants déjà décrits. On peut effectuer l'application par pulvérisation, par collage dans une presse à agglomérer, par un procédé séparé de coulée ou par immersion dans une cuve. Après avoir effectué un tel

traitement ultérieur, le matériau d'enregistrement nécessite un processus de séchage additionnel.

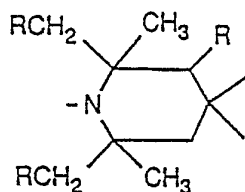
Le matériau d'enregistrement contient de préférence de 1 à 10 000 mg/m², plus particulièrement de
5 50 à 2 000 mg/m² d'au moins un composé de formule (I).

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un composé de formule (I) pour la stabilisation des matières organiques et plus particulièrement des vernis, contre la dégradation avant
10 tout par des rayonnements (rayons UV) ainsi des matières organiques stabilisées ou du vernis lui-même. Des composés de formule (I) utilisés de préférence sont de plus décrits avec la description des composés. Des exemples de composés utilisables de formule (I) sont
15 décrits plus en détail avec les matériaux photographiques.

On préfère plus particulièrement utiliser un composé de formule (I) dans les vernis, comme ils sont décrits dans le brevet US-A-5.106.891 (colonne 6, ligne
20 55, jusqu'à colonne 7, ligne 62). On préfère plus particulièrement utiliser un composé de formule (I) dans les peintures pour automobile.

On peut aussi utiliser un composé de formule (I) pour la stabilisation des matières organiques, plus particulièrement des vernis, ensemble avec des amines à empêchement stérique de type de polyalkylpipéridine. Des
25 composés appropriés du type de dérivés des polyalkylpipéridines contiennent au moins un groupe de formule (HA)

30

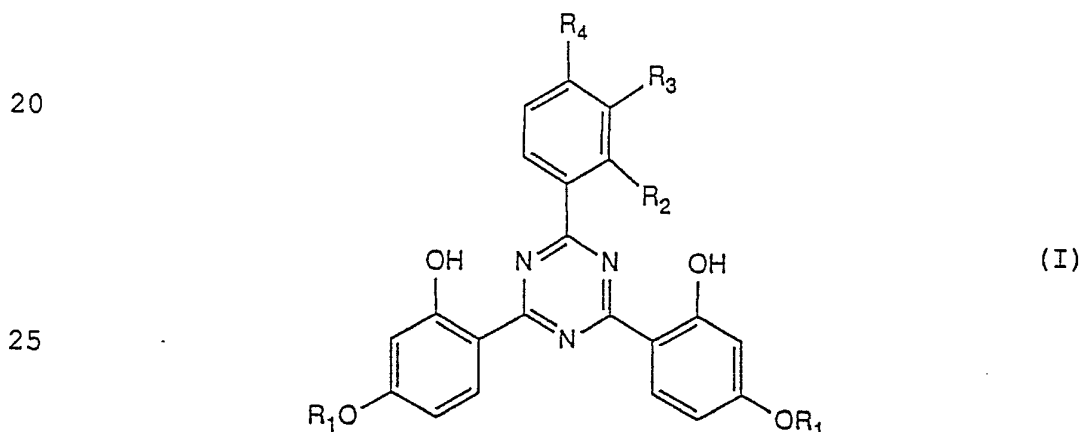


(HA)

35

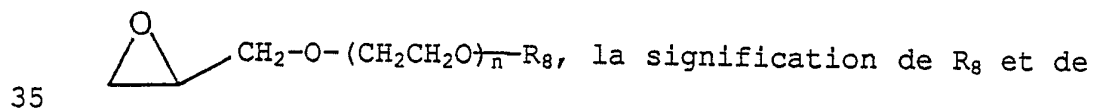
où R est l'hydrogène ou le méthyle. Des exemples de tels composés sont contenus dans le brevet US-A-5.106.891 (colonne 10, ligne 1 jusqu'à colonne 27, page 45). On peut utiliser avantageusement de plus ou au lieu des amines à empêchement stérique, aussi un absorbeur d'UV de type des hydroxyphénylbenzotriazoles, des hydroxyphénylbenzophénones, des oxalanilides ou d'autres hydroxyphényl-S-triazines avec un composé de formule (I). Les matières organiques ou des laques stabilisées conformément à l'invention contiennent de préférence de 0,02 à 5 % en poids, plus particulièrement de préférence de 0,05 à 3 % en poids, d'un composé de formule (I) par rapport au poids du polymère (matières solides).

Un autre objet de la présente invention concerne des procédés pour la préparation des nouveaux composés de formule



30 **Procédés à titre d'exemple pour la préparation des composés de départ :**

aa) Réaction de l'épichlorhydrine sur $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}_8$ en ajoutant une base (par exemple NaOH) à



n étant donnée à la formule (I).

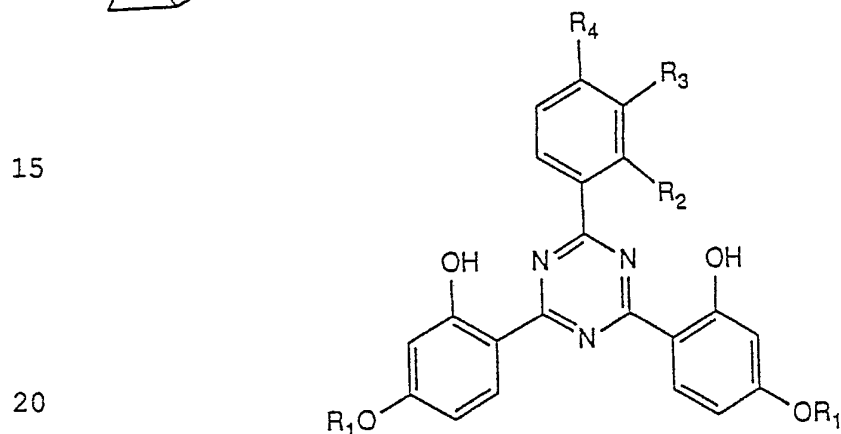
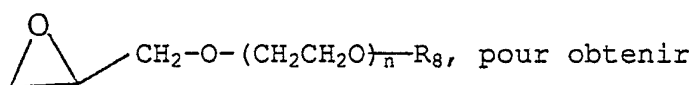
bb) Réaction de $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}_8$ sur COCl_2 pour donner

$\text{Cl}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}_8$, la signification de R_8 et de n étant donnée à la formule (I).

Les autres composés de départ sont connus ou on peut les obtenir selon des procédés connus dans la
5 littérature.

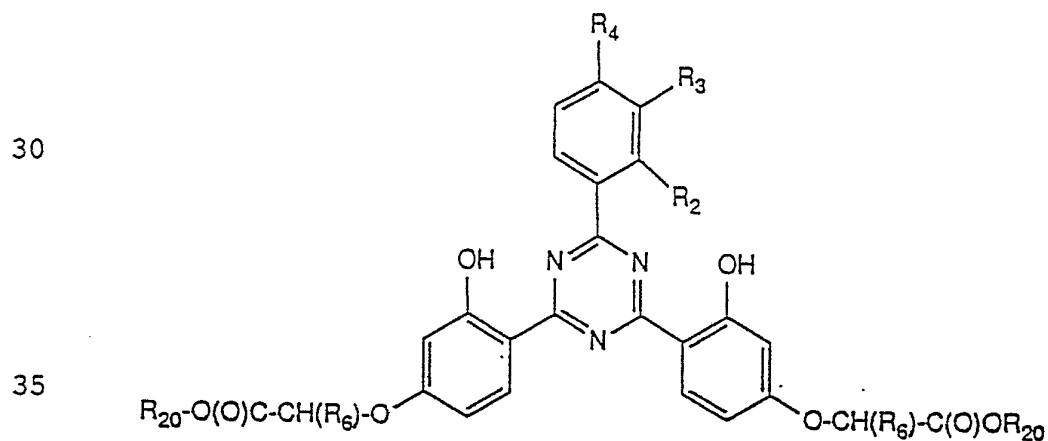
Procédés à titre d'exemples pour la préparation de composés de formule (I) :

a1) Réaction d'une bis-résorcinyltriazine avec
10

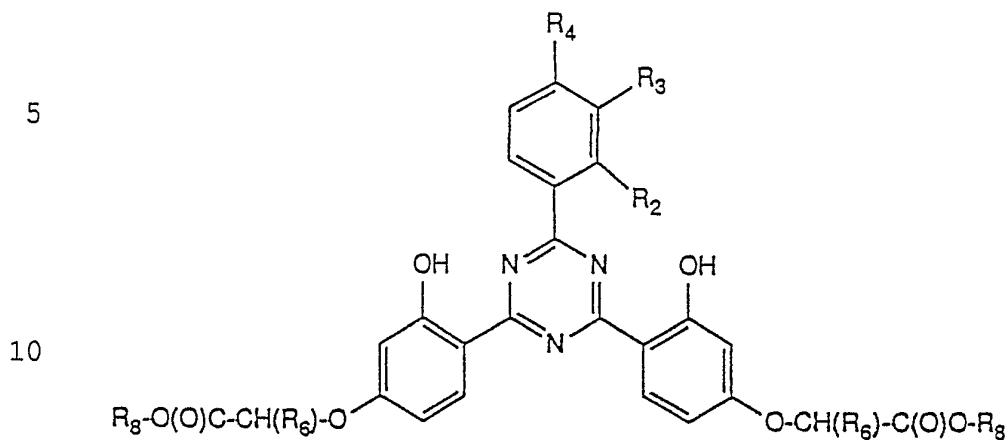


où R_1 représente $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}_8$, et la signification de R_2 , R_3 , R_4 , R_8 et n est donnée à la
formule (I).

a2) Réaction d'une bis-résorcinyl-triazine avec
25 $\text{R}_6-\text{CH}(\text{Br})-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}_{20}$ pour donner

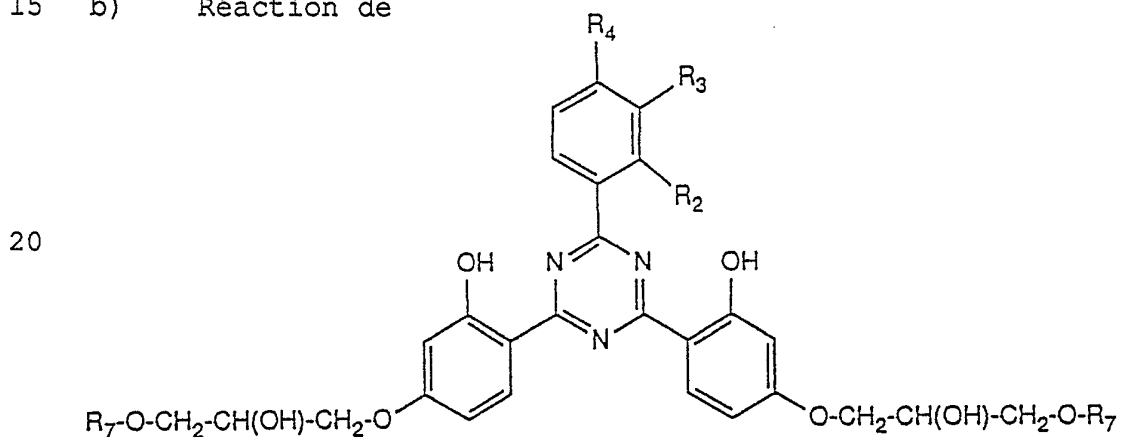


et transesterification consécutive avec $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}_8$
pour donner le composé conforme à l'invention

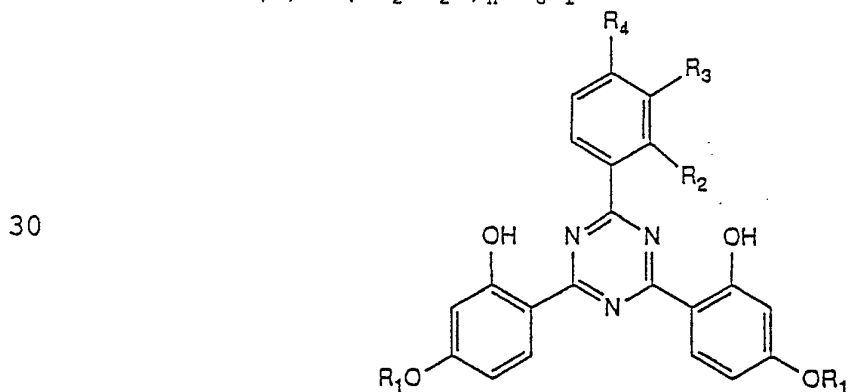


où la signification de R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_8 et de n est
donnée à la formule (I).

15 b) Réaction de



25 avec $\text{Cl-C(O)O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}_8$ pour donner



où R_1 représente $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{OR}_7)\text{-O-C(O)}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}_8$ et la
35 signification de R_2 , R_3 , R_4 , R_7 , R_8 et n est donnée à la
formule (I).


On peut aussi préparer à l'aide de procédés de préparation analogues les composés conformes à l'invention, qui dérivent de la trisrésorcinyl-triazine.

Les exemples ci-après sont destinés à décrire l'invention plus en détail sans toutefois la limiter à ceux-ci.

EXEMPLE 1

Préparation de l'éther de l'heptaéthylène-glycol- α -méthyl- ω -glycidyle

On dissout presque complètement pendant 3 heures à 80 °C sous agitation, 12,0 g (0,30 mole) d'hydroxyde de sodium dans 105,1 g (0,30 mole) de l'éther monométhyllique du polyéthylène-glycol (350). Après refroidissement à 25 °C, on ajoute 83,2 g (0,90 mole) d'épichlorhydrine (Fluka 99,5 %) sous agitation vigoureuse et on maintient la température de la réaction exothermique au-dessous de 40 °C par refroidissement temporaire dans un bain de glace. Après une heure, on rechauffe à 75 °C, on maintient le mélange réactionnel à cette température pendant 2 heures, on refroidit à 50 °C et on filtre le sel formé (NaCl). On élimine l'épichlorhydrine excédentaire à 110 °C/15 mm et ensuite à

110 °C/0,5 mm et on obtient  $\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{7,54}\text{-CH}_3$

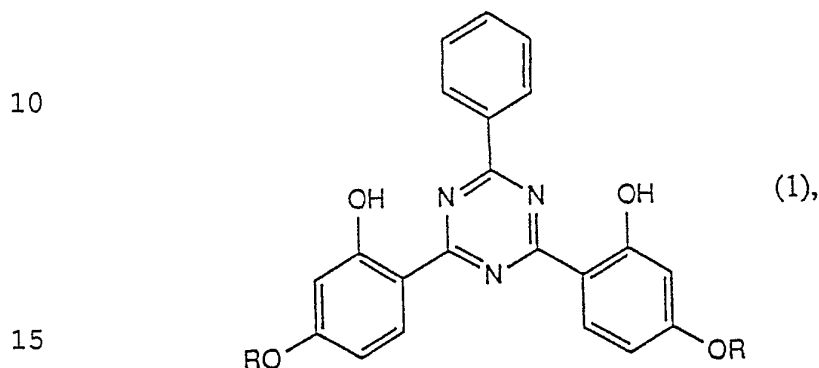
sous forme de liquide légèrement visqueux de couleur jaune clair.

EXEMPLE 2

Préparation de 2-phényl-4,6-bis-[2-hydroxy-4-{3'-(méthoxy-heptaéthoxy)-2'-hydroxy-propoxy}-phényl]-1,3,5-triazine [Composé (1)]

On maintient un mélange de 10,0 g de 2-phényl-4,6-bis-(2,4-dihydroxy)-phényl)-1,3,5-triazine, de 25,8 g d'éther de l'heptaéthylène-glycol- α -méthyl- ω -glycidyle et de 1,10 g de bromure de l'éthyltriphénylphosphonium dans 100 ml de mésitylène pendant 5 heures à 140 °C. On

évapore le mélange dans un évaporateur rotatif et on le
 verse sur une colonne de gel de silice ($\varnothing = 6$ cm,
 h = 35 cm ; Kieselgel 60, 230-400 mesh). On élue avec un
 mélange de chlorure de méthylène/méthanol (95/5). Après
 5 avoir soutiré le solvant (110 °C/ 0,01 mm), on obtient
 en tant que fraction principale 27,7 g (soit 87,9 %) de
 composé répondant à la formule



où R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7,54}-\text{CH}_3$ en tant qu'une
 huile visqueuse de couleur jaune clair.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{59,2}\text{H}_{91,4}\text{N}_3\text{O}_{23,1}$

20 théorique : C 58,53 ; H 7,58 ; N 3,46 %

Mesuré : C 57,29 ; H 7,84 ; N 2,83 %

On peut préparer les composés indiqués dans le
 Tableau 2 ci-après de façon analogue, selon les modes
 opératoires décrits ci-dessus en utilisant des composés
 25 de départ correspondants.

TABLEAU 2

Composé	Formule (PM)		
(2)	$C_{35}H_{43}N_3O_{10}$ (665.75)	Théorique	C 63.15; H 6.51; N 6.31 %
		Mesuré	C 63.23; H 6.77; N 6.07 %
(3)	$C_{39}H_{51}N_3O_{10}$ (721.86)	Théorique	C 64.89; H 7.12; N 5.82 %
		Mesuré	C 65.04; H 7.09; N 5.81 %
(4)	$C_{37}H_{47}N_3O_{12}$ (725.80)	Théorique	C 61.23; H 6.53; N 5.79 %
		Mesuré	C 60.93; H 6.88; N 5.45 %
(6)	$C_{39}H_{51}N_3O_{12}$ (753.85)	Théorique	C 62.14; H 6.82; N 5.57 %
		Mesuré	C 61.89; H 7.04; N 5.37 %
(8)	$C_{43}H_{59}N_3O_{12}$ (809.96)	Théorique	C 63.77; H 7.34; N 5.19 %
		Mesuré	C 63.60; H 7.37; N 5.13 %
(9)	$C_{39}H_{51}N_3O_{13}$ (769.85)	Théorique	C 60.85; H 6.68; N 5.46 %
		Mesuré	C 60.58; H 6.79; N 5.15 %
(10)	$C_{41}H_{55}N_3O_{14}$ (813.90)	Théorique	C 60.51; H 6.81; N 5.16 %
		Mesuré	C 60.30; H 6.78; N 5.65 %
(11)	$C_{43}H_{59}N_3O_{14}$ (841.96)	Théorique	C 61.34; H 7.06; N 4.99 %
		Mesuré	C 60.82; H 7.13; N 4.72 %
(12)	$C_{47}H_{67}N_3O_{14}$ (898.07)	Théorique	C 62.86; H 7.52; N 4.68 %
		Mesuré	C 63.02; H 7.64; N 4.43 %
(13)	$C_{77}H_{127}N_3O_{32}$ (1606.87)	Théorique	C 57.56; H 7.97; N 2.62 %
		Mesuré	C 56.87; H 8.25; N 2.33 %
(15)	$C_{43}H_{55}N_3O_{14}$ (837.93)	Théorique	C 61.64; H 6.62; N 5.01 %
		Mesuré	C 61.35; H 6.69; N 4.99 %
(16)	$C_{43}H_{55}N_3O_{10}$ (773.93)	Théorique	C 66.73; H 7.16; N 5.43 %
		Mesuré	C 66.67; H 7.20; N 5.24 %
(17)	$C_{81}H_{135}N_3O_{36}$ (1726.97)	Théorique	C 56.33; H 7.88; N 2.43 %
		Mesuré	C 55.64; H 8.03; N 2.12 %
(18)	$C_{42}H_{57}N_3O_{15}$ (843.93)	Théorique	C 59.78; H 6.81; N 4.98 %
		Mesuré	C 59.73; H 6.89; N 5.05 %
(19)	$C_{48}H_{69}N_3O_{15}$ (928.10)	Théorique	C 62.12; H 7.49; N 4.53 %
		Mesuré	C 62.13; H 7.49; N 4.53 %
(20)	$C_{45}H_{63}N_3O_{18}$ (934.01)	Théorique	C 57.87; H 6.80; N 4.50 %
		Mesuré	C 57.93; H 6.79; N 4.44 %

TABLEAU 2 (suite)

	Composé	Formule (PM)		
5	(21)	$C_{48}H_{69}N_3O_{18}$ (976.09)	Théorique	C 59.07; H 7.13; N 4.30 %
			Mesuré	C 58.88; H 7.07; N 4.29 %
	(23)	$C_{54}H_{81}N_3O_{18}$ (1060.26)	Théorique	C 61.17; H 7.70; N 3.96 %
			Mesuré	C 60.95; H 7.63; N 4.00 %
10	(24)	$C_{48}H_{69}N_3O_{19.5}$ (1000.09)	Théorique	C 57.65; H 6.95; N 4.20 %
			Mesuré	C 57.55; H 6.82; N 4.24 %
	(25)	$C_{51}H_{75}N_3O_{21}$ (1066.17)	Théorique	C 57.45; H 7.09; N 3.94 %
			Mesuré	C 57.17; H 7.16; N 3.75 %
15	(26)	$C_{60}H_{93}N_3O_{21}$ (1192.42)	Théorique	C 60.44; H 7.86; N 3.52 %
			Mesuré	C 60.38; H 7.87; N 3.62 %
	(27)	$C_{105}H_{183}N_3O_{48}$ (2255.62)	Théorique	C 55.91; H 8.18; N 1.86 %
			Mesuré	C 54.84; H 8.38; N 1.37 %
	(28)	$C_{45}H_{57}N_3O_{18}$ (927.97)	Théorique	C 58.25; H 6.19; N 4.53 %
			Mesuré	C 58.13; H 6.21; N 4.33 %
20	(29)	$C_{51}H_{69}N_3O_{21}$ (1060.12)	Théorique	C 57.78; H 6.56; N 3.96 %
			Mesuré	C 57.49; H 6.84; N 3.28 %

EXEMPLE 3

On incorpore les absorbeurs d'UV conformes à l'invention sous agitation dans un vernis clair aqueux de composition suivante :

Bayhydrol® VPLS 2986 E (45 %) ¹⁾	72,0
Cymel® 327 (90 %) ²⁾	15,4
Butyldiglycol	10,44
Fluorad® FC 170 (10 % dans l'eau) ³⁾	0,72
Lanco-Thix PUR 21 ⁴⁾	0,72
Byk 301 ⁵⁾	<u>0,72</u>
	100,0

1) Résine acrylate (Sté Bayer, D)

2) Résine de mélamine (Sté American Cyanamid, USA)

3) Agent mouillant (Sté 3M, D)

4) Epaississant (Sté Langer & Co., D.)

5) Agent de fluidification (Sté Byk-Chemie, D.)

On dilue le vernis clair ainsi préparé avec de l'eau pour le rendre apte à la pulvérisation et on l'applique sur un substrat préparé (tôle d'aluminium revêtue par "coil coat", charge pour automobile, vernis de base aqueux à métal argenté).

Après désaération pendant environ 20 minutes à température ambiante on sèche pendant 20 minutes à 70 °C et ensuite on fait cuire pendant 20 minutes à 140 °C. Il se forme une pellicule sèche d'une épaisseur d'environ 35-40 µm.

A des fins de comparaison, on utilise un vernis clair préparé de façon identique, qui ne contient pas d'absorbants d'UV.

On expose les échantillons aux intempéries dans un Xenon-Weatherometer® (Sté Atlas Corp.) (ZyklusCAM 180).

On mesure la brillance (selon la norme allemande DIN 67530) et la formation de fissures (échelle TNO).

TABLEAU 3

Stabilisation*	20 ° Brillance après ... heures			
	0	400	800	1200
non stabilisée	90	33	28	10
1,5 % composé (4)	92	88	83	76
1,5 % composé (11)	88	82	77	72
1,5 % composé (12)	92	88	83	76
1,5 % composé (21)	92	90	88	83
1,5 % composé (25)	91	85	78	73
1,5 % composé (26)	86	82	73	70

* % par rapport à la matière solide

Les formulations stabilisées présentent une meilleure tenue de brillance et une absence de fissures par rapport à l'échantillon comparatif qui a présenté des fissures après 1200 heures.

EXEMPLE 4

On incorpore les absorbeur d'UV conformes à l'invention dissous au préalable dans environ 5 à 10 g de xylène dans un vernis clair de composition suivante :

5

Unacron® 2263 XB (50 %) ¹⁾	54,5
Cymel® 327 (90 %) ²⁾	16,3
Acétate de butyl-glycol	5,5
Xylène	19,4
n-butanol	3,3
Baysilon® A (1 % dans xylène) ³⁾	<u>1</u>
	100,0

¹⁾ Résine acrylique (Sté DSM, NL)

²⁾ Résine de mélamine (Sté American Cyanamid, USA)

³⁾ Agent de fluidification (Sté Bayer, D)

On dilue le vernis ainsi préparé avec un mélange d'acétate de butyl-glycol/n-butanol/xylène (1/6/13) pour le rendre apte à la pulvérisation et on l'applique sur un substrat préparé (tôle d'aluminium revêtue par coil coat, charge pour automobile, vernis de base à métal argenté). Après un temps d'aération d'une quinzaine de minutes environ, on fait cuire pendant 30 minutes à 130 °C. Il en résulte une pellicule sèche d'une épaisseur d'environ 40 à 45 µm.

A des fins de comparaison, on utilise un vernis clair préparé de façon identique, qui ne contient pas d'absorbeur d'UV.

On expose les échantillons aux intempéries dans un appareil UVCON® (Sté Atlas Corp.). (Lampes UVB-313 ; cycle : 8 h UV, 70 °C ; 4 h cond., 50 °C)

On enregistre une brillance de 20 ° (selon la norme allemande DIN 67530). Les échantillons stabilisés présentent une meilleure tenue de brillance que l'échantillon de comparaison non stabilisé.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.

30

TABLEAU 4

Stabilisation*	20 ° Brillance après ... heures UVCON®				
	0	800	1200	1600	2000
non stabilisée	87	55	15		
1,5 % composé (1)	88	74	80	79	51
1,5 % composé (17)	87	71	73	52	39
1,5 % composé (1)	87	84	84	85	83
0,7 % Tinuvin 292**					
1,5 % composé (17)	87	83	79	83	82
0,7 % Tinuvin 292					

* % par rapport au vernis clair solide

5 ** amine à empêchement stérique (Sté Ciba-Geigy, CH)

EXEMPLE 5

On dépose sur un support de polyester, des couches de gélatine de composition suivante (chaque fois par 10 m²).

Composant	Quantité
Gélatine	1200 mg
Durcisseur	40 mg
Agent mouillant	100 mg
15 Composé de formule (I)	400 mg

Le durcisseur est la 2-hydroxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine.

L'agent mouillant est le 4,8-diisobutyl-naphtalène-2-sulfonate de sodium.

20 On sèche les couches de gélatine à 20 °C pendant 7 jours.

Lorsqu'on utilise les composés (1), (15) ou (17), on obtient des couches photographiques claires et transparentes.

25

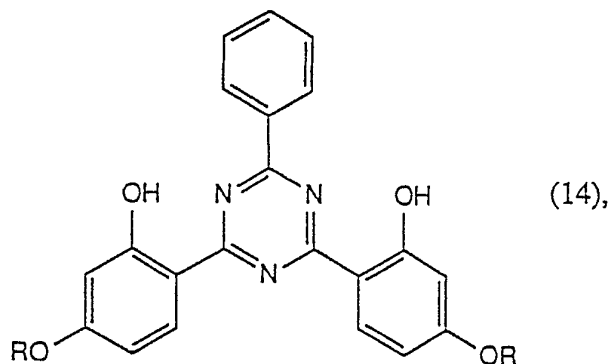
EXEMPLE 6

Préparation de 2-phényl-4,6-bis-[2-hydroxy-4-(méthoxy-triéthyloxy-carbonyl)-2-éthoxy]-phényl]-1,3,5-triazine [Composé (14)]

On maintient un mélange de 10,0 g (17 mmoles) de 2-phényl-4,6-bis-[2-hydroxy-4-(éthoxy-carbonyl)-2-éthoxy]-phényl)-1,3,5-triazine, de 18,1 g (110 mmoles) de monométhyléther du triéthylène-glycol et de 0,4 g (1,6 mmole) d'oxyde de dibutylétain pendant 16 heures à 120 °C, tout en soutirant l'éthanol à l'aide d'un condenseur de Hickmann. On évapore le mélange dans un évaporateur rotatif et on le verse sur une colonne de gel de silice ($\varnothing = 6$ cm, $h = 35$ cm ; Kieselgel 60, 230-400 mesh). On élue avec de l'acétate d'éthyle. Après avoir soutiré le solvant (150 °C/ 0,1 mm), on obtient en tant que fraction principale 11,8 g (soit un rendement de 84 %) du composé répondant à la formule

15

20



où R est $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$, sous forme d'une huile visqueuse jaune clair.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{14}$

Calculé : C 60,81 ; H 6,35 ; N 5,19 %

Mesuré : C 60,75 ; H 6,36 ; N 5,03 %

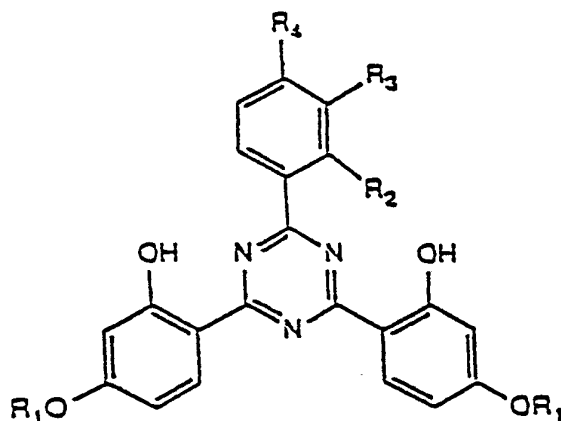
REVENDEICATIONS

1. Composés de formule :

5

10

15



(I)

20 où les radicaux signifient

R_1 , indépendamment l'un de l'autre, $-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$, $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$,

$-(CH_2)_1-CHR_6-C(O)-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$ ou

$-CH_2CH(CH_2-OR_7)-O-C(O)-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$;

25 R_2 H, OH, un alkyle en C_1-C_{12} , F ou Cl;

R_3 H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_{12} , F ou Cl;

R_4 H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_{12} , F, Cl ou lorsque R_2 est OH, aussi OR_1 ;

R_5 H ou CH_3 ;

30 R_6 un alkyle en C_1-C_{16} ou lorsque l n'est pas l, aussi H;

R_7 un alkyle en C_1-C_{14} ou un phényle;

R_8 H, un alkyle en C_1-C_{14} , un phényle ou un (alkyle en C_1-C_4) phényle;

35 R_9 , un alkyle en C_1-C_4 ;

l est un nombre de 0 à 16, et

n est un nombre de 1 à 16,

à l'exception des composés où R_1 est $-(CH_2CHR_5O)_n-R_8$ et n est 1.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que les radicaux de la formule (I) signifient
- 5 R_1 , indépendamment l'un de l'autre, $-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$,
 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$,
 $-(CH_2)_1-CHR_6-C(O)-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$, ou
 $-CH_2CH(CH_2-OR_7)-O-C(O)-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$;
- 10 R_2 H, OH, un alkyle en C_1-C_8 , F ou Cl;
 R_3 H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_8 , F ou Cl;
 R_4 H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_8 , F, Cl ou, lorsque R_2 est OH aussi OR_1 ;
 R_5 H;
- 15 R_6 un alkyle en C_1-C_{12} ou lorsque l n'est pas 1, aussi H;
 R_7 un alkyle en C_1-C_8 ;
 R_8 H ou un alkyle en C_1-C_{10} ;
 R_9 , un alkyle en C_1-C_4 ;
- 20 l un nombre de 0 à 12, et
 n un nombre de 1 à 12,
à l'exception des composés où R_1 est $-(CH_2CHR_5O)_n-R_8$ et n est 1.
- 25 3. Composés selon la revendication 2, caractérisés en ce que les radicaux dans la formule (I) signifient
- R_1 , indépendamment l'un de l'autre,
 $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$ ou
 $-(CH_2)_1-CHR_6-C(O)-O-(CH_2CHR_5-O)_n-R_8$;
- 30 R_2 représente H, OH ou un alkyle en C_1-C_4 ;
 R_3 H, OR_9 ou un alkyle en C_1-C_4 ;
 R_4 H, OR_9 , un alkyle en C_1-C_4 , F, Cl ou, lorsque R_2 est OH, aussi OR_1 ;
 R_5 H;
- 35 R_6 un alkyle en C_1-C_6 ;
 R_8 un alkyle en C_1-C_4 ;
 R_9 un alkyle en C_1-C_4 ;
 l est 0, et

n est un nombre de 1 à 12.

4. Matériau photographique contenant un composé de formule (I).

5

5. Matériau photographique selon la revendication 4, contenant sur un support une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au bleu, une couche sensible au vert et/ou une couche sensible au rouge, ainsi que, le cas échéant, une couche de protection, une couche avec un absorbeur d'UV étant disposée sur la couche supérieure de l'émulsion d'halogénure d'argent, caractérisé en ce que l'absorbeur d'UV correspond à la formule (I).

15

6. Matériau photographique selon la revendication 4, contenant une couche avec un absorbeur d'UV de formule (I) qui est disposée entre la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert et la couche sensible au rouge, une autre couche contenant l'absorbeur d'UV répondant à la formule (I) pouvant être disposée sur la couche supérieure d'émulsion d'halogénure d'argent.

20

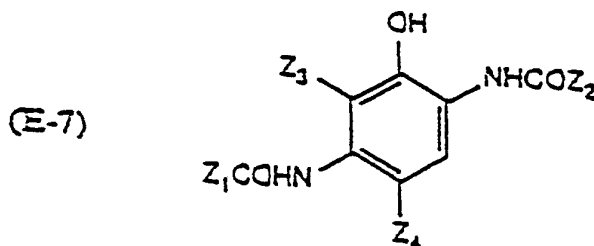
7. Matériau photographique selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'un absorbeur d'UV de formule (I) est contenu de plus dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au rouge.

25

8. Matériau photographique selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la couche d'halogénure d'argent sensible au rouge contient un copulant cyan de formule

30

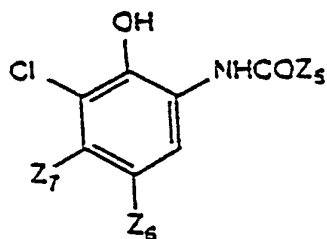
35



et/ou de formule

5

(E-8)

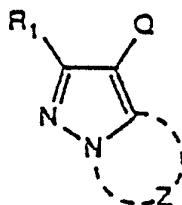


où Z₁ est un alkyle, un aryle, Z₂ est un alkyle, un
 10 cycloalkyle, un aryle, un groupe hétérocyclique, ou un
 groupe inerte, Z₃ est l'hydrogène ou un halogène, Z₁ et
 Z₃ ensemble peuvent former un cycle, et Z₄ est
 l'hydrogène ou un groupe éliminable, et Z₅ est un groupe
 15 inerte, Z₆ est l'hydrogène ou un groupe éliminable et Z₇
 est un alkyle.

9. Matériau photographique selon la revendication 5 ou
 6, caractérisé en ce que la couche d'émulsion
 d'halogénure d'argent sensible au vert contient un
 20 copulant magenta de formule

25

(M-7)

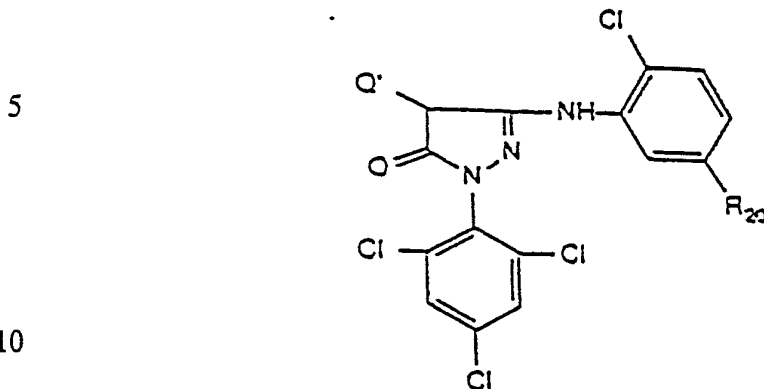


30

où R₁ est l'hydrogène ou un substituant, Z représente
 des atomes non métalliques nécessaires pour compléter un
 cycle à 5 chaînons avec 2 ou 3 atomes d'azote, ce cycle
 pouvant être substitué, et Q est l'hydrogène ou un
 35 groupe éliminable.

10. Matériau photographique selon la revendication 5 ou
 6, caractérisé en ce que la couche d'émulsion

d'halogénure d'argent sensible au vert contient un copulant magenta de formule



dans laquelle R_{20} est l'hydrogène, un alkyle, un acylamino, un carbamoyle, un sulfamoyle, un sulfonamido, un alcoxycarbone, un acyloxy ou un groupe uréthane et

15 Q' est un groupe éliminable.

11. Encres pour impression à jet d'encre stabilisée contenant au moins un composé de formule (I) tel que défini dans la revendication 1.

20

12. Matériau d'enregistrement pour le procédé d'impression à jet d'encre contenant au moins un composé de formule (I) tel que défini dans la revendication 1.

25 13. Matière organique stabilisée contenant au moins un composé de formule (I) défini dans la revendication 1.

14. Matière organique stabilisée selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un vernis.

30

15. Matière organique stabilisée selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un vernis pour automobile.

35 16. Matière organique stabilisée selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient, outre un composé de formule (I), une amine à empêchement stérique.

17. Matière organique stabilisée selon la revendication
13, caractérisée en ce qu'elle contient, outre un
composé de formule (I), une amine à empêchement stérique
et/ou un absorbeur d'UV du type des
5 hydroxyphénylbenzotriazoles, des hydroxybenzophénones,
des oxanilides ou d'autres hydroxyphényl-S-triazianes.



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 4842
BE 9301318

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)
X	EP-A-0 442 847 (CIBA-GEIGY) * page 10, ligne 26 * * page 14, ligne 42 - ligne 49; revendications 10-13 * ---	1,2, 13-17	G03C1/815 G03C7/30 C08K5/3492 C07D251/24 C09D11/00 C09D7/12
X Y	CH-A-484 695 (CIBA) * colonne 7, ligne 29 - ligne 61 * * colonne 15; exemple 14 * * colonne 25; exemple 24 * ---	1,2,4,13 11,12	
X	US-A-4 826 978 (MIGDAL ET AL.) * colonne 1, ligne 25 - ligne 47; revendication 1 * ---	1,2, 13-15	
Y	EP-A-0 374 751 (CIBA-GEIGY) * page 10, ligne 55 - page 11, ligne 11; revendication 11 * ---	11,12	
P,X	EP-A-0 520 938 (CIBA-GEIGY) * page 2, ligne 30 - page 6, ligne 54 * * page 8, ligne 1 - page 9, ligne 7; revendications 9-11 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) G03C C08K C07D C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 Mai 1994		Magrizos, S	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 01.82 (F04C48)

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

BO 4842
BE 9301318

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.

25-05-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0442847	21-08-91	JP-A- 4214785	05-08-92
CH-A-484695	31-01-70	AUCUN	
US-A-4826978	02-05-89	US-A- 4962142	09-10-90
EP-A-0374751	27-06-90	CA-A- 2005651 JP-A- 2222457 US-A- 5096781	19-06-90 05-09-90 17-03-92
EP-A-0520938	30-12-92	AUCUN	

EPO FORM P0463

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