

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013960A3

NUMERO DE DÉPOT : 2001/0087

Classif. Internat. : C07F C08F G03F

Date de délivrance le : 14 Janvier 2003

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 06 Février 2001 à 15H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MONOACYLARYLPHOSPHINES ORGANOMETALLIQUES, LEUR PRÉPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA PRÉPARATION D'ACYLPHOSPHINES ASYMETRIQUES UTILES COMME PHOTOAMORCEURS.

INVENTEUR(S) : Wolf Jean-Pierre, Chilmetweg 6, CH-4464 Maisprach (CH); Hug Gebhard, Buchenweg 30, CH-4310 Rheinfelden (CH); Aebli Beat Michael, Lothringerstrasse 1, CH-4056 Basel (CH)

PRIORITE(S) 08.02.00 CH CHA 255/00

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) demandeur(s).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 14 Janvier 2003
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

Monoacylarylphosphines organométalliques, leur préparation et leur utilisation pour la préparation d'acylphosphines asymétriques utiles comme photoamorceurs

5 La présente demande concerne des monoacylarylphosphines organométalliques, leur préparation, et leur utilisation comme produits de départ pour la préparation d'acylphosphines, d'oxydes d'acylphosphines ou de sulfures d'acylphosphines.

10 Diverses phosphines métallées sont connues comme intermédiaires dans la préparation d'oxydes d'acylphosphines. Ainsi, par exemple, dans le document de brevet EP 40721, on obtient des acylphosphines en faisant réagir des halogénures d'acyle avec des diorganophosphines métallées, des phosphines silylées ou des diorganophosphines.

15 L'oxydation d'acyldiorganophosphines permet de préparer les photoamorceurs de type oxyde d'acylphosphine correspondants. La demande de brevet suisse n° 2376/98 décrit un procédé en un seul récipient pour la préparation d'oxydes de bisacylphosphines dans lequel on soumet des dichloroorganophosphines à une métallation, puis on les fait réagir avec des halogénures d'acyle pour obtenir les acylphosphines correspondantes et on obtient ensuite les oxydes de bisacylphosphine 20 ou les sulfures de bisacylphosphine par oxydation ou sulfuration.

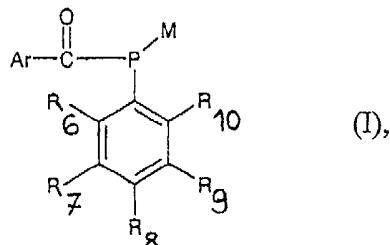
Les arylacylphosphines et les composés métallés correspondants ne sont pas connus dans l'art antérieur.

25 Le document de brevet US 5 399 770 décrit un oxyde de bisacylphosphine ayant deux groupes acyle différents, et le document de brevet US 5 218 009 décrit de façon spécifique un oxyde de monoacylphosphine ayant deux substituants non acyle différents sur l'atome de phosphore.

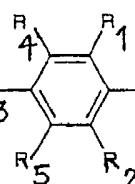
30 Des produits de départ faciles d'accès pour la préparation d'oxydes d'acylphosphines et de sulfures d'acylphosphines ont une grande importance technologique. Les produits de départ permettant de préparer de manière simple des oxydes de bisacylphosphines et des sulfures de bisacylphosphines "asymétriques", c'est-à-dire contenant deux groupes acyle différents, sont particulièrement intéressants.

35 On a trouvé un procédé de préparation d'arylacylphosphines métallées appropriées comme produits de départ pour la préparation de photoamorceurs de type oxyde d'acylphosphine ou sulfure d'acylphosphine. Les phosphines, oxydes de phosphines et sulfures de phosphines obtenus sont nouveaux.

L'invention propose des composés de formule I



dans laquelle



5 Ar est un radical ; ou Ar est un radical cyclopentyle, cyclohexyle,

naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

10 R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène;

R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁ ou halogène, ou deux des radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et/ou R₅ forment dans chaque cas un radical alkylène en C₁-C₂₀ pouvant être interrompu par O, S ou NR₁₄;

15 R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₂₀; un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs, et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un radical OR₁₁, phényle ou halogène;

20 R₁₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH;

25 R₁₄ est un atome d'hydrogène ou un radical phényle, alkyle en C₁-C₁₂ ou alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH; et

M est un atome d'hydrogène, de Li, de Na ou de K.

Les explications relatives aux substituants qui figurent ci-après

concernent les composés de formule I mais également ceux de formules II et III qui apparaissent plus loin.

Un radical alkyle en C_1-C_{24} est linéaire ou ramifié et est par exemple un groupe alkyle en C_2-C_{24} , alkyle en C_1-C_{20} , alkyle en C_1-C_{18} , alkyle en C_1-C_{12} , alkyle en C_1-C_8 , alkyle en C_1-C_6 ou alkyle en C_1-C_4 . Des exemples sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle, eicosyle ou tétraicosyle.

10 Par exemple, R_1 , R_2 , R_3 , R'_1 , R'_2 et R'_3 sont des radicaux alkyle en C_1-C_8 , en particulier alkyle en C_1-C_6 , de préférence alkyle en C_1-C_4 , de façon particulièrement préférée méthyle.

15 Les radicaux alkyle en C_1-C_{20} , alkyle en C_1-C_{18} , alkyle en C_1-C_{12} , alkyle en C_1-C_6 et alkyle en C_1-C_4 sont de même linéaires ou ramifiés et ont par exemple les significations données ci-dessus, pour le nombre correspondant d'atomes de carbone.

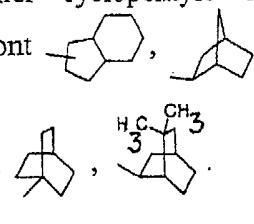
R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} et R_{23} sont, par exemple, des radicaux alkyle en C_1-C_8 , en particulier alkyle en C_1-C_6 , de préférence alkyle en C_1-C_4 , par exemple méthyle ou butyle.

20 Un radical alkyle en C_2-C_{24} interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR_{14} est par exemple interrompu 1 à 9 fois, par exemple 1 à 7 fois ou 1 ou 2 fois par O, S ou NR_{14} . Si les radicaux sont interrompus par deux ou plusieurs O, S ou NR_{14} , les atomes de O, les atomes de S ou les groupes NR_{14} sont dans chaque cas séparés les uns des autres par au moins un groupe méthylène. Les atomes de O, les atomes de S ou les groupes NR_{14} ne sont donc pas directement consécutifs. Le radical alkyle peut être linéaire ou ramifié. Il se forme par exemple des unités de structure telles que $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_z-CH_3$ où $z = 1$ à 9, $-(CH_2CH_2O)_zCH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2SCH_3$ ou $-CH_2-N(CH_3)_2$.

30 Les radicaux alkyle en C_2-C_{20} , alkyle en C_2-C_{18} et alkyle en C_2-C_{12} interrompus par O et éventuellement par S sont de même linéaires ou ramifiés et peuvent avoir par exemple les significations données ci-dessus pour le nombre correspondant d'atomes de carbone. Dans ce cas aussi, les atomes de O ne sont pas consécutifs.

35 Un radical halogénoalkyle en C_1-C_{18} est un radical alkyle en C_1-C_{18} tel que décrit ci-dessus, substitué une ou plusieurs fois par des atomes d'halogène. Il s'agit par exemple d'un radical alkyle en C_1-C_{18} perfluoré. Des exemples sont les

radicaux chlorométhyle, trichlorométhyle, trifluorométhyle ou 2-bromopropyle, en particulier trifluorométhyle ou trichlorométhyle.

Un radical cycloalkyle en $C_3\text{-}C_{24}$, par exemple cycloalkyle en $C_5\text{-}C_{12}$, cycloalkyle en $C_3\text{-}C_{12}$ ou cycloalkyle en $C_3\text{-}C_8$, représente aussi bien des systèmes de cycles alkyliques individuels que des systèmes de cycles alkyliques pontés. De plus, les radicaux peuvent aussi contenir des groupes alkyle linéaires ou ramifiés (tels que décrits ci-dessus pour le nombre correspondant d'atomes de carbone). Des exemples sont les radicaux cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclododécyle, cycloicosyle ou adamantyle, en particulier cyclopentyle et cyclohexyle, de préférence cyclohexyle. D'autres exemples sont .

Un radical cycloalkyle en $C_3\text{-}C_8$, par exemple cycloalkyle en $C_3\text{-}C_6$, peut avoir les significations données ci-dessus pour le nombre correspondant d'atomes de carbone.

Un radical cycloalkyle en $C_3\text{-}C_{18}$ substitué par des groupes alkyle en $C_1\text{-}C_{20}$, OR_{11} , CF_3 ou halogène est de préférence tri- ou disubstitué en les positions respectives 2,4,6 ou 2,6 du cycle cycloalkyle. On préfère les radicaux 2,4,6-triméthylcyclohexyle et 2,6-diméthoxycyclohexyle.

Les radicaux alcényle en $C_2\text{-}C_{24}$ sont mono- ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés, et sont par exemple des radicaux alcényle en $C_2\text{-}C_{18}$, alcényle en $C_2\text{-}C_8$, alcényle en $C_2\text{-}C_6$ ou alcényle en $C_2\text{-}C_4$. Des exemples sont les radicaux vinyle, allyle, méthallyle, 1,1-diméthallyle, 1-butényle, 2-butényle, 1,3-pentadiényle, 1-hexényle, 1-octényle, décényle ou dodécényle, en particulier allyle. Le radical alcényle en $C_2\text{-}C_{18}$ a les mêmes significations que celles données ci-dessus, pour le nombre correspondant d'atomes de carbone.

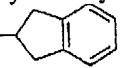
Si des radicaux alcényle en $C_2\text{-}C_{24}$ sont interrompus par exemple par O, on peut avoir par exemple les structures suivantes: $-(CH_2)_y\text{-}O\text{-}(CH_2)_x\text{-}CH=CH_2$, $-(CH_2)_y\text{-}O\text{-}(CH_2)_x\text{-}C(CH_3)=CH_2$ ou $-(CH_2)_y\text{-}O\text{-}CH=CH_2$, où x et y sont indépendamment l'un de l'autre un nombre de 1 à 21.

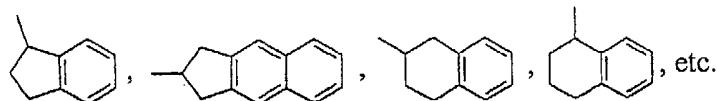
Les radicaux cycloalcényle en $C_3\text{-}C_{24}$, par exemple cycloalcényle en $C_5\text{-}C_{12}$, cycloalcényle en $C_3\text{-}C_{12}$ ou cycloalcényle en $C_3\text{-}C_8$, représentent des systèmes de cycles alkyliques individuels, ainsi que des systèmes de cycles alkyliques pontés et peuvent être mono- ou polyinsaturés, par exemple mono- ou di-insaturés. De plus, les radicaux peuvent aussi contenir des groupes alkyle linéaires ou ramifiés (de la

manière décrite ci-dessus, pour le nombre correspondant d'atomes de carbone). Des exemples sont les radicaux cyclopropényle, cyclopentényle, cyclohexényle, cyclooctényle, cyclododécényle, cycloecosényle, en particulier cyclopentényle et cyclohexényle, de préférence cyclohexényle.

5 Un radical aryle en C₆-C₁₄ est par exemple un radical aryle en C₆-C₁₀. Des exemples sont les radicaux phényle, naphtyle, biphenylyle, anthracyle ou phénanthryle, de préférence phényle ou naphtyle, en particulier phényle.

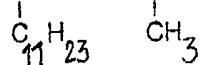
10 Un groupe arylalkyle en C₇-C₂₄ est, par exemple, un groupe arylalkyle en C₇-C₁₆ ou arylalkyle en C₇-C₁₁. Le radical alkyle dans ce groupe peut être linéaire ou ramifié. Des exemples sont les groupes benzyle, phényléthyle, α-méthylbenzyle, phénylpentyle, phénylhexyle, α,α-diméthylbenzyle, naphtylméthyle, naphtyléthyle, naphtyléth-1-yile ou naphtyl-1-méthyléth-1-yile, en particulier benzyle. Un groupe arylalkyle en C₇-C₂₄ substitué est substitué 1 à 4 fois, par exemple 1, 2 ou 3 fois, en particulier 1 ou 2 fois sur le cycle aryle.

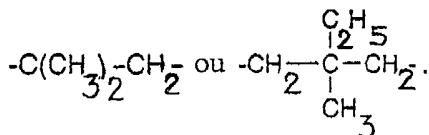
15 Un groupe arylcycloalkyle en C₈-C₂₄ est par exemple un groupe arylcycloalkyle en C₉-C₁₆ ou arylcycloalkyle en C₉-C₁₃, et est un cycloalkyle condensé avec un ou plusieurs cycles aryle. Des exemples sont 



20 Un radical alkylthio désigne un radical linéaire ou ramifié et est par exemple un radical alkylthio en C₁-C₈, alkylthio en C₁-C₆ ou alkylthio en C₁-C₄. Des exemples sont les radicaux méthylthio, éthylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, sec-butylthio, isobutylthio, tert-butylthio, pentylthio, hexylthio, heptylthio, 2,4,4-triméthylpentylthio, 2-éthylhexylthio, octylthio, nonylthio, décylthio ou dodécylthio, en particulier méthylthio, éthylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, sec-butylthio, isobutylthio ou tert-butylthio, de préférence méthylthio.

25 Un radical alkylène en C₁-C₂₄ est linéaire ou ramifié et est par exemple un radical alkylène en C₁-C₂₀, alkylène en C₁-C₁₂, alkylène en C₁-C₈, alkylène en C₂-C₈ ou alkylène en C₁-C₄, par exemple un radical méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, n-butylène, sec-butylène, isobutylène, tert-butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène, décylène, dodécylène, tétradécylène, heptadécylène, octadécylène, eicosylène ou, par exemple, alkylène en C₁-C₁₂, par exemple éthylène, décylène, —CH—, —CH-CH₂—, —CH-(CH₂)₂—, —CH-(CH₂)₃—, —CH₂-(CH₂)₂—, —CH₂-(CH₂)₃—

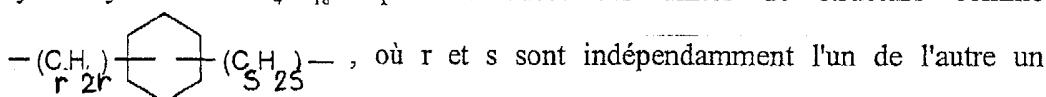




Un radical alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, par exemple un radical alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_8$ ou alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_4$, est aussi linéaire ou ramifié, et a les significations données ci-dessus pour le nombre correspondant d'atomes de carbone.

- 5 Si un radical alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ est interrompu un ou plusieurs fois par O, S ou NR_{14} , il est par exemple interrompu 1 à 9 fois, par exemple 1 à 7 fois ou 1 ou 2 fois par O, S ou NR_{14} . Il se forme par exemple des unités de structure telles que $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_z-$ où $z = 1$ à 9, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$,
- 10 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-S-(CH}_2)_3\text{-S-(CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2\text{-}(\text{NR}_{14})\text{-CH}_2-$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}(\text{NR}_{14})\text{-CH}_2\text{CH}_2-$. Les radicaux alkylène peuvent être linéaires ou ramifiés et, si les radicaux alkylène sont interrompus par deux ou plusieurs groupes O, S ou NR_{14} , les O, S et NR_{14} ne sont pas consécutifs, mais sont dans chaque cas séparés les uns des autres par au moins un groupe méthylène.
- 15 Un radical alcénylène en $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ est mono- ou polyinsaturé et linéaire ou ramifié, et est par exemple un radical alcénylène en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ ou alcénylène en $\text{C}_2\text{-C}_8$. Des exemples sont les radicaux éthénylène, propénylène, buténylène, penténylène, hexénylène, octénylène, par exemple 1-propénylène, 1-buténylène, 3-buténylène, 2-buténylène, 1,3-pentadiénylène, 5-hexénylène ou 7-octénylène.
- 20 Un radical alcénylène en $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR_{14} , est mono- ou polyinsaturé et linéaire ou ramifié, et est par exemple interrompu 1 à 9 fois, par exemple 1 à 7 fois ou 1 ou 2 fois par O, S ou NR_{14} , et, dans le cas de 2 ou plusieurs O, S ou NR_{14} , ceux-ci sont dans chaque cas séparés les uns des autres par au moins un groupe méthylène. Les significations du radical alcénylène en $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ sont celles définies ci-dessus.
- 25

- 30 Un radical cycloalkylène en $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ est linéaire ou ramifié et peut être un cycle individuel ou un alkyle cyclique ponté. Il s'agit par exemple d'un radical cycloalkylène en $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ ou cycloalkylène en $\text{C}_4\text{-C}_8$, par exemple d'un radical cyclopentylène, cyclohexylène, cyclooctylène, cyclododécylène, en particulier cyclopentylène et cyclohexylène, de préférence cyclohexylène. Cependant, un radical cycloalkylène en $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ représente aussi des unités de structure comme



nombre de 0 à 12 et la somme $r+s$ est ≤ 12 , ou $-(C_{r+s})-$ où r et s

sont indépendamment l'un de l'autre un nombre de 0 à 13 et la somme $r+s$ est ≤ 13 .

Un radical cycloalkylène en C_4-C_{18} interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄ représente une unité cycloalkylène telle que décrite ci-dessus, qui peut être interrompue dans le cycle ou dans la chaîne latérale par exemple 1 à 9 fois, 1 à 7 fois ou 1 ou 2 fois par O, S ou NR₁₄.

Un radical cycloalcényle en C_3-C_{24} est linéaire ou ramifié, peut être un simple cycle ou un cycle ponté et est mono- ou polyinsaturé. Il s'agit par exemple d'un radical cycloalcényle en C_3-C_{12} ou cycloalcényle en C_3-C_8 , par exemple d'un radical cyclopentényle, cyclohexényle, cyclooctényle, cyclododécényle, en particulier cyclopentényle et cyclohexényle, de préférence cyclohexényle. Un radical cycloalcényle en C_3-C_{24} peut cependant aussi représenter des unités de structure comme $-(C_{r+s})-$ où r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre de 0 à 12 et

la somme $r+s$ est ≤ 12 , ou $-(C_{r+s})-$ où r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre de 0 à 13 et la somme $r+s$ est ≤ 13 .

Un radical cycloalcényle en C_5-C_{18} a les significations données ci-dessus pour un radical cycloalcényle en C_3-C_{24} , pour le nombre correspondant d'atomes de carbone.

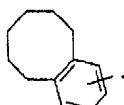
Un radical cycloalcényle en C_3-C_{24} interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄ représente une unité cycloalcényle telle que décrite ci-dessus qui peut être interrompue dans le cycle ou dans une chaîne latérale, par exemple 1 à 9 fois, 1 à 7 fois ou 1 ou 2 fois par O, S ou NR₁₄. Des exemples sont

$-(C_{r+s})-$ et $-(C_{r+s})-$ où r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre de 0 à 12 et la somme $r+s$ est ≤ 12 , ou $-(C_{r+s})-$ où r et s représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre de 0 à 13 et la somme $r+s$ est ≤ 13 .

Un atome d'halogène est un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, en particulier de fluor, de chlore ou de brome, de préférence de chlore. En tant qu'halogènes, R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₃ et R'₃ sont en particulier des atomes de chlore.

Dans le cas où deux des radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, ou deux des radicaux R'₁, R'₂, R'₃, R'₄ et R'₅ forment un radical alcényle en C_1-C_{12} , on peut avoir

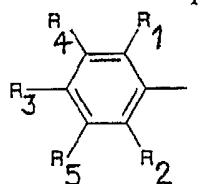
par exemple les structures suivantes  ,  ,  ,  ,



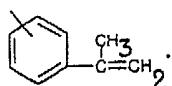
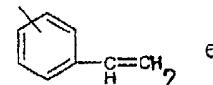
Comme radical hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, Ar est par exemple un radical furyle, thiényle, pyrrolyle, oxinyle, dioxinyle ou pyridyle. Ces radicaux hétérocycliques peuvent être mono- ou polysubstitués, par exemple mono- ou disubstitués, par des groupes halogène, alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, et/ou alcoxy en C₁-C₄. Des exemples en sont les radicaux diméthylpyridyle, diméthylpyrrolyle ou méthylfuryle.

Ar est, par exemple, un radical 2-méthynapht-2-yle, 2-méthoxynapht-2-yle, 1,3-diméthynapht-2-yle, 2,8-diméthynapht-1-yle, 1,3-diméthoxynapht-2-yle, 1,3-dichloronapht-2-yle, 2,8-diméthoxynapht-1-yle, 2,4,6-triméthylpyrid-3-yle, 2,4-diméthoxyfurane-3-yle ou 2,4,5-triméthylthién-3-yle.

On préfère les composés de formule I dans lesquels Ar est un radical



Les radicaux "styrule" et "méthylstyrule" sont



"N=C=A" est un groupe -NCO ou -NCS.

Un groupe cycloalkyle substitué par -N=C=A et par alkyle en C₁-C₄ est par exemple l'isocyanate d'isophorone.

Dans le cadre de la présente demande, l'expression "et/ou" signifie qu'il peut y avoir non seulement l'une des possibilités (substituants) définies, mais aussi deux ou plusieurs possibilités (substituants) différentes définies, par exemple des mélanges de différentes possibilités (substituants). L'expression "au moins un" est censée vouloir dire un ou plus d'un, par exemple un ou deux ou trois, de préférence un ou deux.

Des composés de formule I particulièrement intéressants sont ceux dans lesquels R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, Cl ou CF₃, en particulier méthyle ou méthoxy.

R₁ et R₂ sont de préférence identiques.

R₁ et R₂ sont de préférence un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄.

R_3 , R_4 et R_5 dans les composés de formule I sont en particulier, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 , Cl ou alcoxy en C_1 - C_4 , en particulier un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou méthoxy.

5 R_3 est de préférence un radical alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 , en particulier méthyle ou méthoxy, ou un atome d'hydrogène, et R_4 et R_5 représentent de préférence un atome d'hydrogène.

10 R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} , dans les composés de formule I, sont en particulier, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{12} , OR₁₁, phényle ou halogène, de préférence alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 , phényle ou halogène. R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} , dans les composés de formule I, sont de préférence un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 , en particulier un atome d'hydrogène.

15 Dans les composés de formule I, R₁₁ est par exemple un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{12} , cyclopentyle, cyclohexyle, phényle, benzyle ou alkyle en C_2 - C_{12} interrompu une ou plusieurs fois par O ou S, de préférence un radical alkyle en C_1 - C_4 , cyclopentyle, cyclohexyle, phényle ou benzyle.

20 Les composés dans lesquels R₁₂ et R₁₃ sont par exemple un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , phényle ou benzyle, ou un radical alkyle en C_2 - C_{12} interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH, ou R₁₂ et R₁₃ forment ensemble un groupe pipéridino, morpholino ou pipérazino, sont également intéressants. R₁₂ et R₁₃ sont de préférence des radicaux alkyle en C_1 - C_4 , ou R₁₂ et R₁₃ ensemble forment un groupe morpholino.

25 Dans les composés de formule I, R₁₄ est en particulier un atome d'hydrogène, un radical phényle ou alkyle en C_1 - C_4 ou un radical alkyle en C_2 - C_4 interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH, de préférence un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 .

30 Dans les composés de formule I, M est de préférence un atome d'hydrogène ou de Li, en particulier de Li.

Des composés de formule I particulièrement intéressants sont ceux dans lesquels

R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C_1 - C_{12} , OR₁₁, CF₃ ou halogène;

35 R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{12} , OR₁₁ ou halogène;

- R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, phényle ou halogène;
- R₁₁ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, cyclohexyle, cyclopentyle, phényle ou benzyle;
- 5 R₁₄ est un atome d'hydrogène ou de Li.
- Des exemples de composés de formule I sont: le 2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-trisopropylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine-lithium; le 2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)-benzoylphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dibromobenzoylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-

diméthyl-4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,5-diisopropylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-amyoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-benzyl oxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-phényloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-dipentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-di hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-dibenzyl oxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tripropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tributoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-

trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-trisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tribenzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-isopentyl-oxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,5-diisopropylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-propoxyphénylphosphine-

lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 5 2,6-diméthylbenzoyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-amyoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 10 2,6-diméthylbenzoyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diméthoxyphénylphosphine-lithium; le 15 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-dipentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-dihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 20 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-dibenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 25 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-tripropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-tributoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 30 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-35 2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triisopentyloxy-

phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-tribenzylxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-amyoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,5-diisopropylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-pentyloxy-phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phényl-

phosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-benzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-dipentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-dihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-dibenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-tripropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-tributoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-trisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-tribenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-éthoxy-

phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isopentyl-oxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-benzyl oxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,5-diisopropylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-isopentylloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-benzyl oxyphénylphosphine-lithium;

lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)-benzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-di-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-dibenzyl oxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tripropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tributoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triamyl oxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tribenzyl oxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium;

éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-propoxypheénolphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-
5 butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-
10 tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)-benzoyl-2-méthyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)-benzoyl-2-méthyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluoro-
15 méthyl)benzoyl-2-méthyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluoro-méthyl)benzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluoro-méthyl)benzoyl-2-méthyl-4méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-
20 méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diméthylphényl-phosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,5-diisopropylphényl-
25 phosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-propoxypheénolphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-
30 pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-hexyloxyphényl-phosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)-
35 phénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phényl-phosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichloro-

benzoyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-dipentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-dihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-dibenzylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tripropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tributoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-trisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tribenzylphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-méthyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-méthyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-dichlorobenzoyl-2-

phénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-
5 amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2-méthyl-4-
10 éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,5-diisopropylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-dipentyloxyphénylphosphine-lithium;

lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-dihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diisopropoxypheénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-dibenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tripropoxypheénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tributoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triisopropoxypheénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tribenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isopropoxypheénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-

méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triméthylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,5-diisopropylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-

butylbenzoyl-2-méthyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2,6-
5 diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-
lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-amyoxyphénylphosphine-
lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-isopentyloxyphényl-
phosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-benzyloxy-
phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-phénoxy-
10 phénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxy-
éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthyl-4-
éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-méthyl-
phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthylphénylphosphine-
lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2-
15 chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-
méthylbenzoyl-2,5-diméthylphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-
2,4,6-triméthylphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthyl-
4-tert-butylphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,5-diisopropyl-
phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-phénylphénylphosphine-
20 lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-phénylphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-
6-méthylbenzoyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-
4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-propoxyphényl-
phosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le
25 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-
méthylbenzoyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-
isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-isobutoxy-
phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-tert-butoxyphényl-
phosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phényl-
30 phosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phényl-
phosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-amyoxyphénylphosphine-
lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-
chloro-6-méthylbenzoyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthyl-
benzoyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-4-méthoxy-
35 éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diméthoxyphényl-
phosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diéthoxyphénylphosphine-

lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-dipentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-dihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-dibenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-tripropanoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-tribenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium;

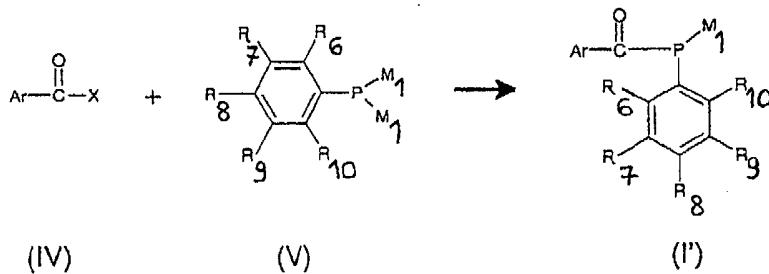
phosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-amyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-isopentyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-benzyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyéthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyéthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-méthylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diméthylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,5-diméthylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triméthylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,5-diisopropylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-phénlyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-phénylphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-méthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-éthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-propoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-butoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-pentyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-hexyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-isopropoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-isobutoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-tert-butoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-(1-méthylpropoxy)phénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-amyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-isopentyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-benzyloxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-phénoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-méthoxyéthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-4-éthoxyéthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diméthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diéthoxyphénlyphosphine-lithium; le 2-chloro-6-

méthoxybenzoyl-2,4-dipropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-dibutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-dipentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-dihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-di-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-di(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-di(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-dibenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diéthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tripropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tributoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tripentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-trihexyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triisopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triisobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tri(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tri(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triamyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-trisopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tribenzylloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triphénoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tri(2-méthyl-4-méthoxyphényl)phosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-propoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-pentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-hexyloxyphénylphosphine-lithium;

méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isopropoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isobutoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-tert-butoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-(2-éthylhexyloxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-(1-méthylpropoxy)phénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-amyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-isopentyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-benzyloxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-phénoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-méthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium; le 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthyl-4-éthoxyéthoxyphénylphosphine-lithium, le 1,3-diméthyl-naphtoylephénylphosphine-lithium, le 2,8-diméthylnaphtoylephénylphosphine-lithium, le 1,3-diméthoxynaphtoylephénylphosphine-lithium, le 1,3-dichloronaphtoylephénylphosphine-lithium, le 2,8-diméthoxynaphtoylephénylphosphine-lithium, le 2,4,6-triméthylpyridoylephénylphosphine-lithium, le 2,4-diméthoxyfuranoylephénylphosphine-lithium, le 1,3-diméthylnaphtoylephénylphosphine-lithium, le 2,4,5-triméthylthienoylephénylphosphine-lithium.

Les composés de formule I sont obtenus de façon sélective par exemple par réaction d'halogénures d'acyle (IV) avec des arylphosphines dimétallées (V):

20



Ar , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} ont les significations données ci-dessus. X est Cl ou Br et M_1 est Na, Li ou K.

25

On fait avantageusement réagir les produits de départ dans un rapport molaire de 1:1. Un léger excès de l'un ou l'autre des constituants, par exemple jusqu'à 20 %, n'est cependant pas critique. Dans ce cas aussi, il se forme le produit désiré, bien qu'il puisse avoir un effet sur la proportion de produit secondaire indésirable.

30

La réaction s'effectue avantageusement dans un solvant. On peut utiliser en particulier comme solvants des éthers liquides sous la pression atmosphérique et à la température ambiante. Des exemples sont l'éther diméthylelique, l'éther diéthylique,

l'éther de méthyle et de propyle, le 1,2-diméthoxyéthane, l'éther de bis(2-méthoxyéthyle), le dioxane ou le tétrahydrofurane. On utilise de préférence le tétrahydrofurane.

Les températures de réaction sont avantageusement comprises entre 5 -60°C et $+120^{\circ}\text{C}$, par exemple entre -40°C et $+100^{\circ}\text{C}$, par exemple entre -20°C et $+80^{\circ}\text{C}$.

Il est judicieux d'agiter le mélange réactionnel.

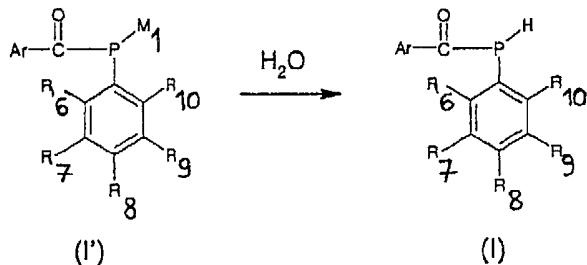
Il est avantageux d'introduire d'abord le composé de formule V, et 10 d'ajouter goutte à goutte le composé de formule IV aux températures indiquées ci-dessus.

On peut ici ajouter le composé de formule IV sans diluant, ou sinon l'ajouter dilué avec le solvant de la réaction.

Si désiré, on peut suivre l'évolution de la réaction à l'aide de procédés courants dans la technique, par exemple par RMN, par exemple par RMN de ^{31}P , par 15 chromatographie (en couche mince, CLHP, chromatographie gazeuse), etc.

Pour les réactions décrites ci-dessus, il est essentiel de travailler sous une atmosphère de gaz inerte, par exemple avec un gaz protecteur comme l'argon ou l'azote, pour être à l'abri de l'oxygène atmosphérique.

Pour préparer des composés de formule I dans lesquels M est un atome 20 d'hydrogène, on fait suivre la réaction décrite ci-dessus par une étape d'hydrolyse:



La technique utilisée pour ces réactions d'hydrolyse est connue de 25 l'homme de l'art et s'effectue en général dans les conditions habituelles. L'hydrolyse de phosphines primaires et secondaires métallées est décrite par exemple dans *Houben-Weyl, XII/1*, pages 56-57.

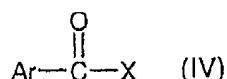
On peut concevoir également la préparation de composés de formule (I) par réaction entre un composé de formule (IV) et une alkylphosphine en présence 30 d'un agent fixateur d'acides comme le carbonate de baryum, le carbonate de calcium ou le carbonate de potassium, de la manière décrite par exemple dans *Houben-Weyl*,

XII/1, pages 73-74, ou par K. Issleib et R. Kümmel, *Z. Naturf. B* (1967) 22, 784.

Les composés de formule I selon l'invention sont identifiés par spectroscopie RMN de ^{31}P et sont stables en solution sous gaz inerte à la température ambiante pendant plusieurs semaines.

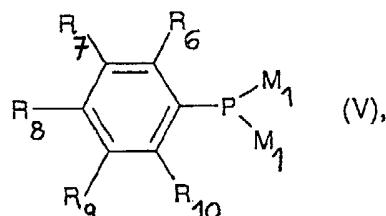
5 L'invention propose aussi un procédé de préparation sélective de composés de formule I selon lequel

(1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV



10

dans laquelle Ar a la définition donnée pour la formule I, et X est Cl ou Br; avec une arylphosphine dimétallée de formule V



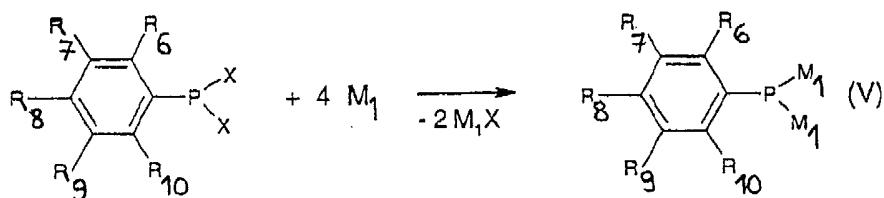
15

dans laquelle R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} ont la définition donnée pour la formule I; et M_1 est Na, Li ou K; dans le rapport molaire 1:1; et

20 (2) dans le cas approprié, on effectue ensuite une hydrolyse pour obtenir des composés de formule I dans lesquels M est un atome d'hydrogène.

Les halogénures d'acyle (IV) utilisés comme produits de départ sont des substances connues, dont certaines sont disponibles dans le commerce, ou peuvent être préparées par analogie avec des composés connus.

25 La préparation des arylphosphines métallées (V) peut s'effectuer par exemple par réaction d'halogénures de phosphore appropriés (dont la préparation est connue et décrite par exemple par W. Davies dans *J. Chem. Soc.* (1935), 462 et *J. Chem. Soc.* (1944), 276) avec le métal alcalin correspondant:



où les R_6 à R_{10} ont la signification indiquée précédemment.

Des métaux (M_1) appropriés sont le lithium, le sodium ou le potassium.

- 5 On peut aussi utiliser des mélanges de ces métaux. On utilise avantageusement 4 à 8 équivalents molaires de métal alcalin. La réaction s'effectue avantageusement dans un solvant. On peut utiliser comme solvants en particulier des éthers liquides sous la pression atmosphérique et à la température ambiante. Des exemples sont l'éther diméthylique, l'éther diéthylique, l'éther de méthyle et de propyle, le 1,2-diméthoxyéthane, l'éther de bis(2-méthoxyéthyle), le dioxane ou le tétrahydrofurane.
- 10 On utilise de préférence le tétrahydrofurane. Les températures de réaction sont avantageusement comprises entre -60°C et $+120^\circ\text{C}$. La réaction s'effectue dans le cas approprié en présence d'un catalyseur. Des catalyseurs appropriés sont des hydrocarbures aromatiques avec ou sans hétéroatomes, par exemple le naphtalène,
- 15 l'anthracène, le phénanthrène, le biphenyle, le terphényle, le quaterphényle, le triphénylène, le trans-1,2-diphényléthène, le pyrène, le pérylène, l'acénaphthalène, le décacyclène, la quinoléine, le N-éthylcarbazole, le dibenzothiophène ou le dibenzofurane.

- On peut utiliser les composés de formule (V) ainsi obtenus sans les isoler pour la préparation des composés de formule I selon l'invention dans le procédé selon l'invention.

- Un autre procédé envisageable pour la préparation d'arylphosphines métallées est, par exemple, la réaction d'arylphosphines appropriées avec l'hydrure de métal alcalin correspondant ou un composé d'alkyllithium à l'abri de l'air dans un solvant inerte, à des températures comprises par exemple entre -80°C et $+120^\circ\text{C}$. On utilise avantageusement 2 à 4 équivalents molaires des hydrures de métaux alcalins ou de composé d'alkyllithium. Des solvants appropriés sont par exemple des éthers tels que décrits ci-dessus, ou des solvants inertes comme des alcanes, des cycloalcanes ou des solvants aromatiques comme le toluène, le xylène ou le mésitylène.

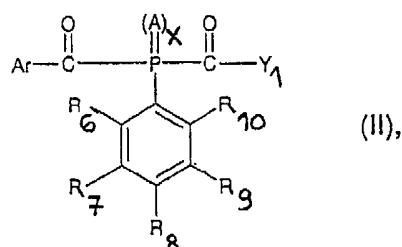
On peut préparer des arylphosphines appropriées par réduction des aryldichlorophosphines [Ar-P-Cl_2], des esters arylphosphoniques [Ar-P-O(OR')_2] et des esters arylphosphoneux [Ar-P(OR')_2] correspondants à l'aide de LiAlH_4 ; de

SiHCl_3 ; de Ph_2SiH_2 (Ph = phényle); de a) LiH et b) H_2O ; de a) $\text{Li/tétrahydrofurane}$ et b) H_2O ; ou de a) Na/toluène et b) H_2O . Ces procédés sont décrits par exemple dans le document de brevet US 6 020 528 (colonnes 5-6). Des hydrogénations à l'aide de LiAlH_4 sont décrites par exemple dans *Helv. Chim. Acta* 1966, 96, 842.

5 Les composés de formule I sont particulièrement appropriés à la préparation de mono- et bisacylphosphines, d'oxydes de mono- et bisacylphosphines et de sulfures de mono- et bisacylphosphines asymétriques. Le terme "asymétrique" signifie dans ce contexte que, dans les bisacylphosphines, les oxydes de bisacylphosphine et les sulfures de bisacylphosphine, il y a deux groupes acyle différents, et que, dans les monoacylphosphines, les oxydes de monoacylphosphine et les sulfures de monoacylphosphine, en plus du groupe acyle, deux radicaux différents sont liés à l'atome de phosphore.

10 10 Ces mono- et bisacylphosphines, ces oxydes de mono- et bisacylphosphines et ces sulfures de mono- et bisacylphosphines "asymétriques" sont nouveaux à quelques exceptions près.

15 En conséquence, l'invention concerne aussi des composés de formule II



dans laquelle

20 A est O ou S;

x est 0 ou 1;

Ar est un radical

ou Ar est un radical cyclopentyle, cyclohexyle,

25 naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

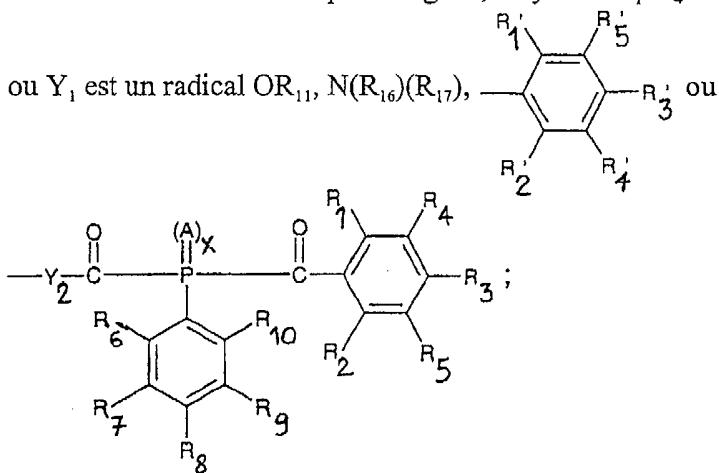
R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène;

R_3 , R_4 et R_5 sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{20} , OR_{11} ou halogène; ou deux des radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et/ou R_5 forment dans chaque cas un radical alkylène en C_1-C_{20} pouvant être interrompu par O, S ou NR_{14} ;

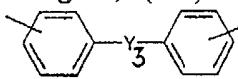
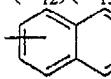
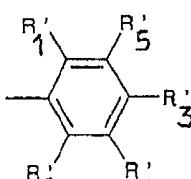
- 5 R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₂₀; un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs, et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un radical OR₁₁, phényle ou halogène;

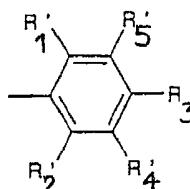
10 R₁₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH;

15 Y₁ est un radical alkyle en C₁-C₁₈ éventuellement par un ou plusieurs radicaux phényle; un radical halogénoalkyle en C₁-C₁₈; un radical alkyle en C₂-C₁₈ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et pouvant être substitué par OH et/ou SH; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₈ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène; un radical alcényle en C₂-C₁₈; un radical naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux naphtyle, biphenylyle, anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;



- Y₂ est une liaison directe; un radical alkylène en C₁-C₁₈ éventuellement substitué par phényle; un radical cycloalkylène en C₄-C₁₈ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène et/ou phényle; un radical cycloalcénylène en C₅-C₁₈ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène et/ou phényle; un

- radical phényle éventuellement substitué une à quatre fois par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène, -(CO)OR₁₄, -(CO)N(R₁₂)(R₁₃) et/ou phényle; ou Y₂ est un radical  ou , ces radicaux étant éventuellement substitués une à quatre fois sur l'un des cycles aromatiques ou sur les deux par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène et/ou phényle;
- Y₃ est O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) ou une liaison directe; R₁₂ et R₁₃ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle ou benzyle, ou un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₁₂ et R₁₃ forment ensemble un radical alkylène en C₃-C₅ qui peut être interrompu par O, S ou NR₁₄;
- R₁₄ est un atome d'hydrogène ou un radical phényle, alkyle en C₁-C₁₂ ou alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH;
- 15 R₁' et R₂' ont indépendamment l'un de l'autre les mêmes significations que celles données pour R₁ et R₂; et R₃', R₄' et R₅' ont indépendamment les uns des autres les mêmes significations que celles données pour R₃, R₄ et R₅;
- à condition que
- 20 si Y₁ est un radical 
- hétérocycle de 5 ou 6 chaînons contenant O, S, ou N, celui-ci ne soit pas identique à Ar de l'autre groupe benzoyle se trouvant sur l'atome de phosphore.
- Dans les composés de formule II, les significations préférées des radicaux R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ sont analogues à celles données précédemment pour les composés de formule I. De même, les significations préférées de R₁', R₂', R₃', R₄' et R₅' correspondent à celles données pour les radicaux R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀.
- Dans les composés de formule II, x est de préférence égal à 1. A est en particulier l'oxygène.
- 30 Les composés de formule II dans lesquels Y₁ est un radical alkyle en C₁-C₁₂, en particulier alkyle en C₁-C₁₂ ramifié; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₈ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène; ou un radical



, sont particulièrement importants. Y₁ en tant que radical alkyle en C₁-C₁₂ est de préférence ramifié en position α par rapport à la liaison au groupe CO. L'atome de carbone en position α par rapport au groupe CO est de préférence un atome de carbone tertiaire.

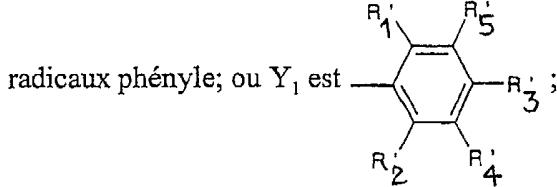
- 5 Les significations préférées pour R₁', R₂', R₃', R₄' et R₅' sont analogues aux significations préférées de R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅ données ci-dessus pour la formule I.

- 10 D'autres composés de formule II intéressants sont ceux dans lesquels R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux alkyle en C₁-C₄, en particulier méthyle; R₁' et R₂' sont des radicaux alcoxy en C₁-C₄, en particulier méthoxy ou chloro; et R₄, R₅, R₃', R₄' et R₅' sont des atomes d'hydrogène.

Dans des composés préférés de formule II:

- A est un oxygène et x est 1;
- R₁ et R₂ sont des radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, Cl ou CF₃;
- 15 R₃ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄;
- R₄ et R₅ sont des atomes d'hydrogène;
- R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ sont indépendamment les uns des autres des atomes d'hydrogène ou des radicaux alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, phényle ou halogène;
- 20 R₁₁ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, cyclohexyle, cyclopentyle, phényle ou benzyle;

Y₁ est un radical alkyle en C₁-C₁₂ éventuellement substitué par un ou plusieurs



- radicaux phényle; ou Y₁ est
- 25 R₁₂ et R₁₃ sont indépendamment l'un de l'autre des radicaux alkyle en C₁-C₁₂, cyclopentyle, cyclohexyle, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs, et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₁₂ et R₁₃ forment ensemble un groupe pipéridino, morpholino ou pipérazino.

- R₁₄ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂;
- R₁' et R₂' ont les mêmes significations que celles données ci-dessus pour R₁ et R₂; et
- 30 R₃', R₄' et R₅' ont indépendamment les uns des autres les mêmes significations que

celles données pour R₃, R₄ et R₅.

Des exemples de composés préférés de formule II sont l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,5,6-tetrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,3,4,5,6-penta-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-méthoxy-6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-2,6-

dibromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-trisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2-méthoxy-6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)-benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoyl-2,6-dibromobenzoyl-

phénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2-méthoxy-6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoyl-2,6-dibromobenzoylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-

bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylephosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromo-benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-méthoxy-6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoyl-2,6-dibromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-

diméthylbenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-trisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diphénoxy-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2-méthoxy-6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoyl-2,6-dibromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de

2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de
2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de
2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de
2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de
5 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de
2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de
2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine;
l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphényl-
10 phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2phényl-6-méthylbenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-
15 phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthyl-
20 benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-4-
méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-
3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
25 2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
2,6-diméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
30 2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphényl-
phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoyl-
35 phénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,6-dichloro-3-méthyl-
benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2-chloro-6-méthyl-
benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2-méthoxy-3,6-
dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2-méthoxy-
6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-2,6-
bis(trifluorométhyl)benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoyl-
2,6-dibromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-

2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-méthoxy-6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-2,6-dibromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-

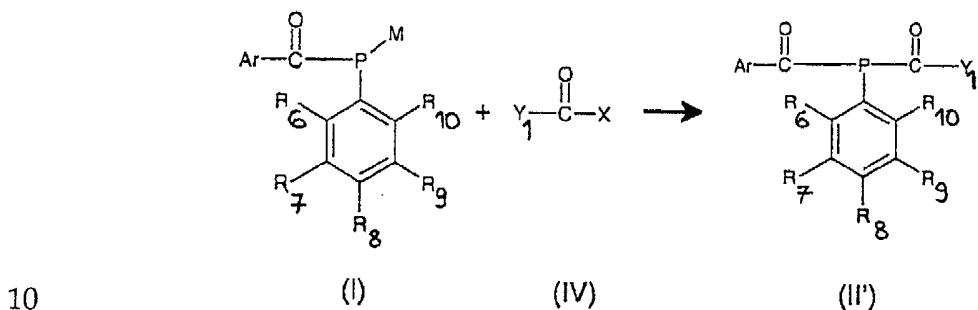
diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-méthoxy-6-chlorobenzoylphényl-

phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)-benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoyl-2,6-dibromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthyl-

benzoyl-2-méhoxy-6-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoyl-2,6-dibromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diéthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentaméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triisopropylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,5,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-tri-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diphénoxyméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,6-triméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-phényl-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4-diméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,6-triméthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diéthoxybenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-4-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-bromo-benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3-chloro-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-diméthoxy-3,5-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,6-triméthoxy-5-bromobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,4,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,6-trichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,3,4,5,6-pentachlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-dichloro-3-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-chloro-6-méthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde

de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2-chloro-6-méthylthiobenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoyl-2,6-dibromobenzoylphénylphosphine.

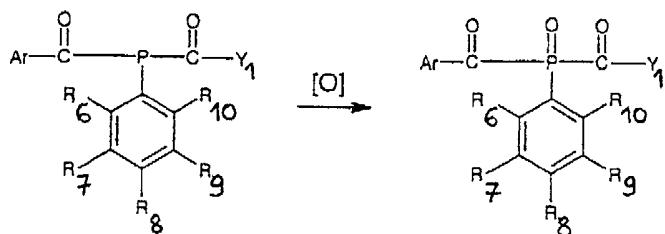
Les composés de formule II dans lesquels $x = 0$ (formule II') sont obtenus par réaction d'une arylacylphosphine de formule I avec un halogénure d'acide de formule (IV)

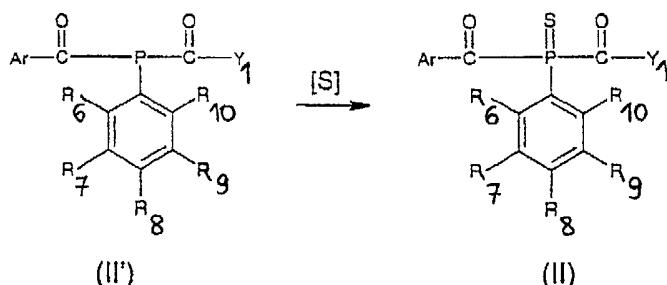


Les significations des radicaux Ar, R₆ à R₁₀, M, X et Y₁ sont celles décrites précédemment.

On fait avantageusement réagir les produits de départ en un rapport molaire de 1:1. Un léger excès de l'un ou l'autre des constituants, par exemple jusqu'à 20 %, n'est cependant pas critique. Le produit désiré se forme aussi dans ce cas, bien qu'il puisse y avoir un effet sur la portion de produit secondaire indésirable. Les conditions réactionnelles pour cette réaction correspondent à celles indiquées ci-dessus en ce qui concerne la préparation des composés de formule I.

On prépare les composés de formule II dans lesquels x = 1 et A est l'oxygène par oxydation des composés de formule (II'), et les composés de formule II dans lesquels A est le soufre par sulfuration des composés de formule II':





Avant l'oxydation ou la sulfuration, on peut isoler la phosphine II' par des procédés de séparation courants bien connus de l'homme de l'art, bien que l'on puisse aussi effectuer la réaction tout de suite après l'étape de réaction précédente, sans isoler la phosphine.

Pour préparer l'oxyde, on effectue l'oxydation de la phosphine à l'aide d'agents oxydants courants dans la technique. Des agents oxydants appropriés sont principalement le peroxyde d'hydrogène et des composés peroxy organiques, par exemple l'acide peracétique ou l'hydroperoxyde de t-butyle, l'air ou l'oxygène pur.

L'oxydation s'effectue avantageusement en solution. Des solvants appropriés sont des hydrocarbures aromatiques, par exemple le benzène, le toluène, le m-xylène, le p-xylène, l'éthylbenzène ou le mésitylène, ou des hydrocarbures aliphatiques, par exemple des alcanes et des mélanges d' alcanes comme l'éther de pétrole, l'hexane ou le cyclohexane. D'autres exemples appropriés sont l'éther diméthyle, l'éther diéthyle, l'éther de méthyle et propyle, le 1,2-diméthoxyéthane, l'éther de bis(2-méthoxyéthyle), le dioxane ou le tétrahydrofurane. On utilise de préférence le toluène.

On maintient avantageusement la température de la réaction entre 0°C et 20 120°C pendant l'oxydation, de préférence entre 20°C et 80°C.

On peut isoler et purifier les produits réactionnels de formule (II) par des traitements classiques bien connus de l'homme de l'art.

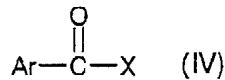
La préparation du sulfure correspondant s'effectue par réaction avec du soufre. On fait réagir les bisacylphosphines (II') avec une quantité équimolaire à 2 fois molaire de soufre élémentaire, par exemple sans diluant, ou éventuellement dans un solvant organique inerte approprié. Des exemples de solvants appropriés sont ceux décrits pour la réaction d'oxydation. On peut cependant aussi utiliser, par exemple, des éthers aliphatiques ou aromatiques, par exemple l'éther dibutylique, le dioxane, l'éther diméthyle ou diéthyléneglycol ou l'éther de diphenyle à des températures de 20°C à 250°C, de préférence de 60°C à 120°C. On sépare avantageusement par filtration le soufre élémentaire pouvant être encore présent du

sulfure de bisacylphosphine obtenu ou de sa solution. Après avoir éliminé le solvant, on peut isoler le sulfure de bisacylphosphine sous forme pure par distillation, par recristallisation ou par des procédés de séparation chromatographiques.

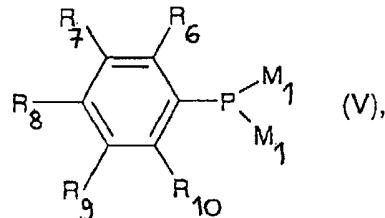
Toutes les réactions décrites ci-dessus s'effectuent avantageusement à 5 l'abri de l'air sous une atmosphère de gaz inerte, par exemple sous azote ou sous argon. De plus, il est approprié d'agiter les mélanges réactionnels respectifs.

L'invention concerne de même un procédé de préparation des composés de formule II à partir de composés de formule I comme produits de départ, selon lequel

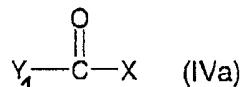
10 (1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV



15 dans laquelle Ar a la définition donnée précédemment, et X est Cl ou Br,
avec une arylphosphine dimétallée de formule V



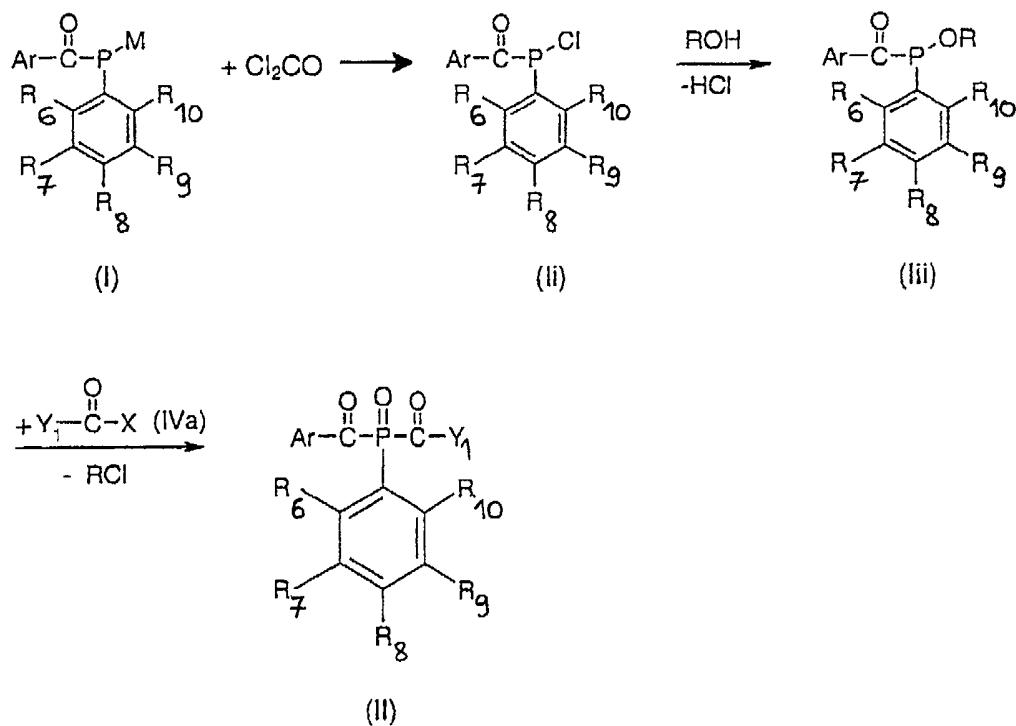
20 dans laquelle R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ ont la définition donnée précédemment; et M₁ est Na, Li ou K;
dans un rapport molaire d'environ 1:1; et
(2) on fait ensuite réagir le produit avec un halogénure d'acyle de formule IVa



25 dans laquelle
Y₁ a la définition donnée précédemment; et
X a la définition donnée précédemment;
à condition que l'halogénure d'acyle de formule IV ne soit pas identique à
30 l'halogénure de l'acyle de formule IVa;
dans un rapport molaire d'environ 1:1; et

- (3) si on veut obtenir des composés de formule II dans lesquels A est l'oxygène ou le soufre, on effectue ensuite une oxydation ou une sulfuration des phosphines obtenues.

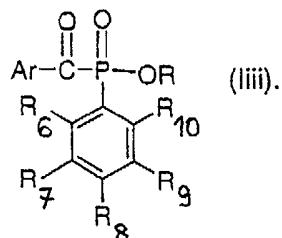
De plus, on peut aussi préparer les composés de formule II par réaction du composé de formule I avec du phosgène, de manière analogue à celle décrite dans W.A. Henderson et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 5794, dans le document de brevet GB 904 086, dans *Organic Phosphorous Compounds*, Ed.: R.M. Kosolapoff et L. Maier, Wiley-Interscience 1972, vol. 1, page 28, ou Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vol. XII/1, page 201, pour obtenir le chlorure de phosphine correspondant (ii). De la manière décrite dans *Organic Phosphorous Compounds*, Ed.: R.M. Kosolapoff et L. Maier, Wiley-Interscience 1972, vol. 4, pages 268-269, on peut faire réagir les composés de formule (ii) avec des alcools pour obtenir des composés de formule (iii), que l'on fait ensuite réagir directement avec un halogénure d'acyle de formule IVa, de manière analogue à celle décrite dans le document de brevet US 4 324 744 (par la réaction de Michaelis-Arbuzov) pour obtenir des composés de formule II. Dans ce cas, l'étape d'oxydation est superflue.



- 20 Ar et Y₁ ont les définitions données précédemment pour la formule I et la formule II, mais Ar et Y₁ ne représentent pas le même radical; X est Cl ou Br; M, R₆, R₇, R₈, R₉

et R₁₀ ont également les définitions données pour la formule I, et R est un radical dérivé d'un alcool quelconque, par exemple un radical alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle en C₅-C₈, par exemple cyclopentyle ou cyclohexyle, ou benzyle.

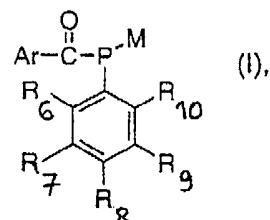
On peut oxyder les composés de formule (Iii) à l'aide d'agents oxydants appropriés, comme des peroxyoacides, le peroxyde d'hydrogène ou le système peroxyde d'hydrogène/urée, pour obtenir les esters phosphiniques correspondants (Iiii)



Ce procédé de préparation est nouveau.

10 L'invention concerne donc aussi un procédé de préparation de composés de formule II dans lesquels A est l'oxygène et x est 1, selon lequel

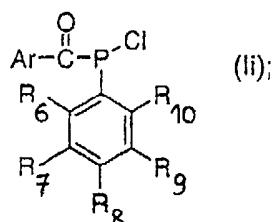
(1) on fait réagir des composés de formule (I)



15

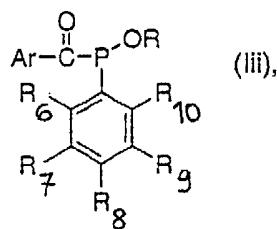
dans laquelle Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ ont la définition indiquée précédemment,

avec du phosgène pour obtenir le chlorure de phosphine correspondant (II)



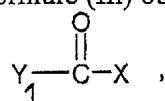
20

(2) on fait ensuite réagir ce composé avec un alcool pour obtenir le composé de formule (Iii)



dans laquelle R est le radical d'un alcool, en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle en C₅-C₈ ou benzyle; et

- 5 (3) on fait réagir le composé de formule (iii) obtenu avec un halogénure d'acyle



dans lequel

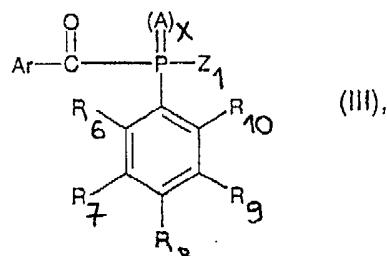
Y₁ a la définition donnée précédemment, mais n'est pas identique à Ar de la formule (I), et

X est Cl ou Br,

pour obtenir le composé de formule II.

Comme on l'a déjà évoqué, on peut aussi obtenir des monoacylphosphines, des oxydes de monoacylphosphine ou des sulfures de monoacylphosphine à partir des composés de formule I.

L'invention concerne donc aussi des composés de formule III



dans laquelle

20 A est O ou S;

x est 0 ou 1;

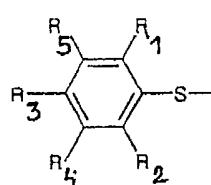
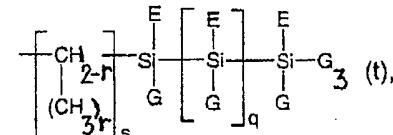
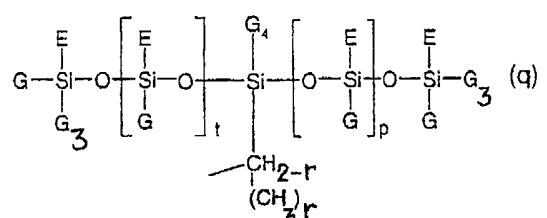
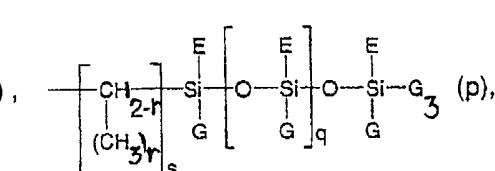
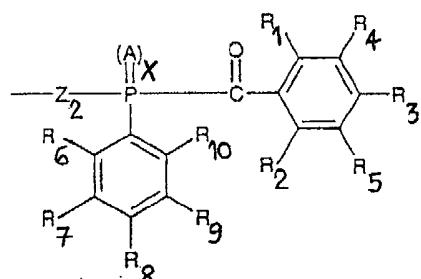
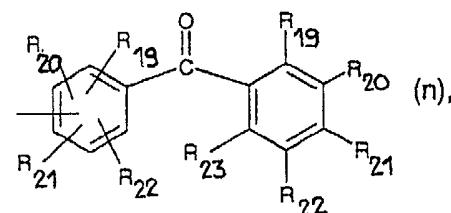
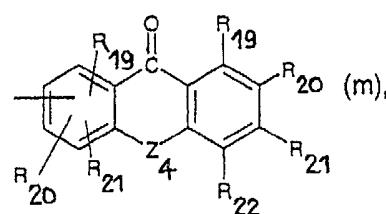
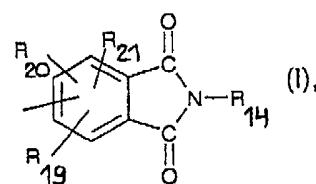
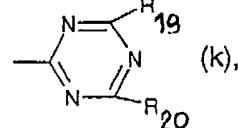
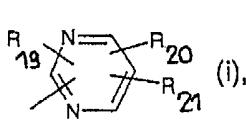
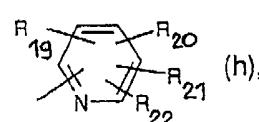
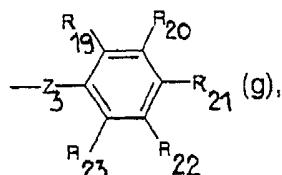
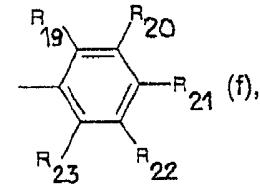
Ar est un radical ; ou Ar est un radical cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle,

biphénylyle ou anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

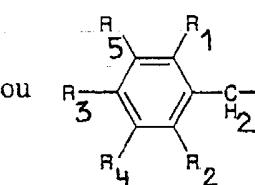
- R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène;
- 5 R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁ ou halogène; ou deux des radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et/ou R₅ forment dans chaque cas un radical alkylène en C₁-C₂₀ pouvant être interrompu par O, S ou NR₁₄;
- 10 R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₂₀; un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs, et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un radical OR₁₁, halogène ou phényle éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux alkyle en C₁-C₄;
- 15 R₁₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH;
- 20 Z₁ est un radical alkyle en C₁-C₂₄ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), phényle, halogène, CN, NCO, $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---CH}_2$,
- $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---R}}}\text{---R}_{18}$, $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---OR}}}\text{---R}_{18}$ et/ou $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---N(R)}}}\text{---R}_{18}\text{---R}_2$; ou Z₁ est un radical alkyle en C₂-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄ et éventuellement substitué par OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), phényle, halogène, $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---CH}_2$,
- 25 $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---R}}}\text{---R}_{18}$, $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---OR}}}\text{---R}_{18}$ et/ou $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---N(R)}}}\text{---R}_{18}\text{---R}_2$; ou Z₁ est un radical alcoxy en C₁-C₂₄ substitué une ou plusieurs fois par phényle, CN, NCO, $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---CH}_2$,
- $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---R}}}\text{---R}_{18}$, $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---OR}}}\text{---R}_{18}$ et/ou $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---N(R)}}}\text{---R}_{18}\text{---R}_2$; ou Z₁ est un radical
- $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---OR}}}\text{---R}_{11}$, $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---N(R)}}}\text{---R}_{16}\text{---R}_{17}$, $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---OR}}}\text{---R}_{11a}$ ou $\text{---}\overset{\text{A}}{\underset{\text{C}}{\text{---N(R)}}}\text{---R}_{18a}\text{---R}_{18b}$; ou Z₁ est un radical cycloalkyle en C₃-C₂₄ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène; un radical alcényle en C₂-C₂₄ éventuellement substitué

par aryle en C₆-C₁₂, CN, (CO)OR₁₅ ou (CO)N(R₁₈)₂; ou Z₁ est un radical

cycloalcényle en C₃-C₂₄ ou l'un des radicaux

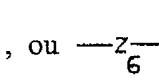
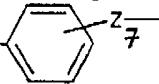
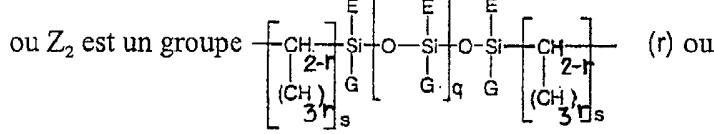
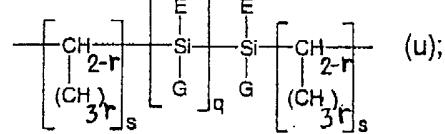


(v) ou



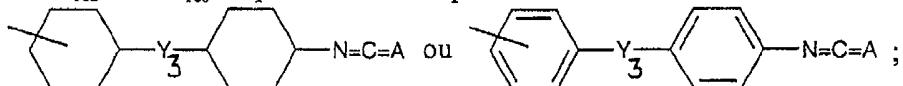
(w); ou Z₁ est un radical

alkylthio en C₁-C₂₄ dans lequel le radical alkyle est non interrompu ou interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O ou S non consécutifs, et est éventuellement substitué par OR₁₅, SR₁₅ et/ou halogène;

- A₁ est O, S ou NR_{18a};
- 5 Z₂ est un radical alkylène en C₁-C₂₄; alkylène en C₂-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; alcényle en C₂-C₂₄; alcényle en C₂-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; cycloalkylène en C₃-C₂₄; cycloalkylène en C₃-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; cycloalcényle en C₃-C₂₄; cycloalcényle en C₃-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; les radicaux alkylène en C₁-C₂₄, alkylène en C₂-C₂₄, alcényle en C₂-C₂₄, cycloalkylène en C₃-C₂₄ et cycloalcényle en C₃-C₂₄ étant éventuellement substitués par OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) et/ou halogène; ou Z₂ est l'un des radicaux , , ou , ces radicaux étant éventuellement substitués sur le cycle aromatique par des radicaux alkyle en C₁-C₂₀; alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH; OR₁₁; SR₁₁; N(R₁₂)(R₁₃); phényle; halogène; NO₂; CN; (CO)-OR₁₈; (CO)-R₁₈; (CO)-N(R₁₈)₂; SO₂R₂₄; OSO₂R₂₄; CF₃ et/ou CCl₃;
- 15 ou Z₂ est un groupe  (r) ou  (u);
- 20 Z₃ est CH₂, CHCH₃ ou C(CH₃)₂;
- Z₄ est S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ ou une liaison directe;
- Z₅ est S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO, SO ou SO₂;
- Z₆ et Z₇ sont indépendamment l'un de l'autre CH₂, CHCH₃ ou C(CH₃)₂;
- 25 r est 0, 1 ou 2;
- s est un nombre de 1 à 12;
- q est un nombre de 0 à 50;
- t et p sont chacun un nombre de 0 à 20;
- E, G, G₃ et G₄ représentent indépendamment les uns des autres un radical alkyle en C₁-C₁₂ non substitué ou alkyle en C₁-C₁₂ halogéné, ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄;

- R_{11a} est un radical alkyle en C_1-C_{20} substitué une ou plusieurs fois par OR_{15} , halogène ou $-\overset{O}{\underset{H}{C}}-CH_2$; ou un radical alkyle en C_2-C_{20} interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué une ou plusieurs fois par OR_{15} , halogène ou $-\overset{O}{\underset{H}{C}}-CH_2$; ou un radical alcényle en C_2-C_{20} ou
- 5 alcynyle en C_3-C_{12} ; ou un radical cycloalkyle en C_3-C_{12} substitué une ou plusieurs fois par des radicaux alkyle en C_1-C_6 ou halogène; ou un radical aryle en C_6-C_{12} éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux halogène, NO_2 , alkyle en C_1-C_6 , OR_{11} ou $C(O)OR_{18}$; ou un radical alkylaryle en C_7-C_{16} ou arylcycloalkyle en C_8-C_{16} ;
- 10 R_{14} est un atome d'hydrogène ou un radical phényle, alcoxy en C_1-C_{12} , alkyle en C_1-C_{12} ou alkyle en C_2-C_{12} interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH;
- R_{15} a l'une des significations données pour R_{11} ou est un radical $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-R_{18} \end{array}$,
- 15 $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-OR_{18} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-N(R_{18})_2 \end{array}$;
- 15 R_{16} et R_{17} , indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour R_{12} ou représentent des radicaux $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-R_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-OR_{18} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-N(R_{18})_2 \end{array}$;
- 15 R_{18} est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{24} , alcényle en C_2-C_{12} , cycloalkyle en C_3-C_8 , phényle ou benzyle, ou un radical alkyle en C_2-C_{20} interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH;
- 20 R_{18a} et R_{18b} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{20} substitué une ou plusieurs fois par des radicaux OR_{15} , halogène, styryle, méthylstyryle, $-N=C=A$ ou $-\overset{O}{\underset{H}{C}}-CH_2$; ou un radical alkyle en C_2-C_{20} interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux OR_{15} , halogène,
- 25 styryle, méthylstyryle, ou $-\overset{O}{\underset{H}{C}}-CH_2$; ou un radical alcényle en C_2-C_{12} ; ou un radical cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par $-N=C=A$ ou $-CH_2-N=C=A$ et éventuellement substitué en outre une ou plusieurs fois par des radicaux alkyle en C_1-C_4 ; ou un radical aryle en C_6-C_{12} éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux halogène, NO_2 , alkyle en C_1-C_6 , alcényle en C_2-C_4 , OR_{11} , $-N=C=A$, $-CH_2-N=C=A$ ou $C(O)OR_{18}$; ou un radical arylalkyle en C_7-C_{16} ; ou les deux groupes R_{18a} et R_{18b} forment ensemble un radical arylcycloalkyle en C_8-C_{16} ;

ou R_{18a} et R_{18b} représentent indépendamment l'un de l'autre un radical



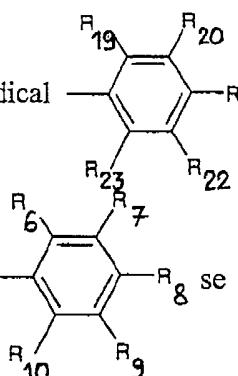
Y_3 est O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) ou une liaison directe;

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} et R_{23} ont la signification donnée pour R_6 ou représentent un radical

5 NO₂, CN, SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃, CCl₃ ou halogène;

R_{24} est un radical alkyle en C₁-C₁₂, alkyle en C₁-C₁₂ halogéné, phényle ou phényle substitué par OR₁₅ et/ou SR₁₅;

à condition que, lorsque Z_1 est un radical —————, celui-ci ne soit pas



identique à l'autre radical aromatique ————— se trouvant sur l'atome de

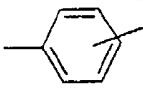
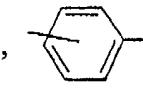
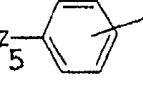
10 phosphore.

Dans les composés de formule III, les significations préférées des radicaux R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} sont analogues à celles données ci-dessus pour les composés de formule I.

Les radicaux R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} et R_{23} préférés sont définis de la même manière que les radicaux R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} préférés dans la formule I.

Dans la formule III, A est en particulier l'oxygène et x est de préférence égal à 1.

On préfère les composés de formule III dans lesquels A est O; x est 1; R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C₁-C₁₂, 20 alcoxy en C₁-C₁₂, CF₃ ou halogène; R_3 , R_4 et R_5 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂ ou halogène; R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₂; alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} représentent des radicaux OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), phényle ou halogène; R_{11} est un radical alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH; R_{12} et R_{13} sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène

- ou un radical alkyle en C₁-C₄, cycloalkyle en C₃-C₆, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₁₂ et R₁₃ forment ensemble un groupe pipéridino, morpholino ou pipérazino; Z₁ est un radical alkyle en C₁-C₁₈ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), phényle, halogène, CN, NCO,
- 5 $\text{---C}(\text{O})\text{---CH}_2$, $\text{---C}(=\text{A})\text{---R}_{18}$, $\text{---C}(=\text{A})\text{---OR}_{18}$ et/ou $\text{---C}(=\text{A})\text{---N}(\text{R}_{18})_2$; ou Z₁ est un radical alkyle en C₂-C₁₈ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄ et éventuellement substitué par des radicaux OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), phényle, halogène, $\text{---C}(\text{O})\text{---CH}_2$,
- 10 $\text{---C}(=\text{A})\text{---R}_{18}$, $\text{---C}(=\text{A})\text{---OR}_{18}$ et/ou $\text{---C}(=\text{A})\text{---N}(\text{R}_{18})_2$; ou Z₁ est un radical alcoxy en C₁-C₁₈ substitué une ou plusieurs fois par des radicaux phényle, CN, NCO, $\text{---C}(\text{O})\text{---CH}_2$,
- 15 $\text{---C}(=\text{A})\text{---R}_{18}$, $\text{---C}(=\text{A})\text{---OR}_{18}$ et/ou $\text{---C}(=\text{A})\text{---N}(\text{R}_{18})_2$; ou Z₁ est un radical $\text{---C}(=\text{A})\text{---OR}_{11}$ ou $\text{---C}(=\text{A})\text{---N}(\text{R}_{16})(\text{R}_{17})$; ou Z₁ est un radical cycloalkyle en C₃-C₁₂ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène; un radical alcényle en C₂-C₁₂ éventuellement substitué par phényle, naphtyle ou biphénylène; ou un radical cycloalcényle en C₃-C₁₂; ou Z₁ est l'un des radicaux (f), (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q) ou (t); Z₂ est un radical alkylène en C₁-C₁₈; alkylène en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; alcényle en C₂-C₁₂; alcényle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; cycloalkylène en C₃-C₁₂; cycloalkylène en C₃-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; cycloalcénylène en C₃-C₁₂; cycloalcénylène en C₃-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; les radicaux alkylène en C₁-C₁₈, alkylène en C₂-C₁₂, alcényle en C₂-C₁₂, cycloalkylène en C₃-C₁₂ et cycloalcénylène en C₃-C₁₂ étant éventuellement substitués par OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) et/ou halogène; ou Z₂ est l'un des radicaux
- 20 , , ou , ces radicaux étant
- 25 éventuellement substitués sur le cycle aromatique par des radicaux alkyle en C₁-C₁₂; alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH; OR₁₁; SR₁₁; N(R₁₂)(R₁₃); phényle; halogène; NO₂; CN; (CO)-OR₁₈; (CO)-R₁₈; (CO)-N(R₁₈)₂; SO₂R₂₄ et/ou CF₃; ou Z₂ est un groupe (r); Z₃ est CH₂, CHCH₃ ou C(CH₃)₂; Z₄ est S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ ou une liaison directe; Z₅ est S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, CO, SO ou SO₂;

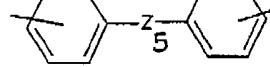
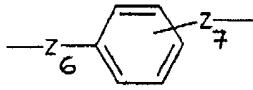
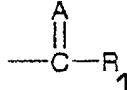
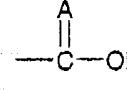
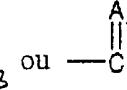
Z₆ et Z₇ sont indépendamment l'un de l'autre CH₂, CHCH₃ ou C(CH₃)₂; r est 0, 1 ou 2; s est un nombre de 1 à 12; q est un nombre de 0 à 50; t et p sont chacun un nombre de 0 à 20; E, G, G₃ et G₄ représentent indépendamment les uns des autres un radical alkyle en C₁-C₁₂ non substitué ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄; R₁₄ est un atome d'hydrogène ou un radical phényle, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄; R₁₅ a l'une des significations données pour R₁₁ ou est un radical $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-R_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-OR_{18} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-N(R_{18})_2 \end{array}$; R₁₆ et R₁₇, indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour R₁₂ ou 5
représentent des radicaux $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-R_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-OR_{18} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-N(R_{18})_2 \end{array}$; R₁₈ est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₄, alcényle en C₂-C₁₂, cycloalkyle en 10
C₃-C₈, phényle ou benzyle, ou un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH; R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ et R₂₃ ont l'une des significations données pour R₆ ou représentent un radical NO₂, CN, SO₂R₂₄, CF₃ ou halogène; R₂₄ est un radical alkyle en C₁-C₁₂, alkyle en C₁-C₁₂ 15
halogéné, phényle ou phényle substitué par OR₁₅ et/ou SR₁₅.

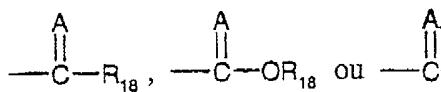
Dans les composés de formule III, R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ sont de préférence un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈, alcoxy en C₁-C₈ ou chloro, en particulier un atome d'hydrogène.

Dans les composés de formule III, R₁₂ et R₁₃ sont de préférence chacun 20
un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, ou R₁₂ et R₁₃ forment ensemble un cycle morpholino.

D'autres composés intéressants de formule III sont ceux dans lesquels A est O; x est 1; R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, CF₃ ou halogène; R₃, R₄ et R₅ représentent, 25
indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou chloro; R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alcoxy en C₁-C₈ ou alkyle en C₁-C₆; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent des radicaux phényle ou halogène; R₁₁ est 30
un radical alkyle en C₁-C₈, cyclopentyle, cyclohexyle, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₆ interrompu une ou deux fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH; Z₁ est un radical alkyle en C₁-C₁₂ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), phényle,

halogène, CN, NCO, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-H-CH_2 \end{array}$, $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-R_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-OR_{18} \end{array}$ et/ou $\begin{array}{c} A \\ || \\ -C-N(R_{18})_2 \end{array}$;

ou Z_1 est un radical alkyle en C_2-C_{12} interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR_{14} et éventuellement substitué par des radicaux OR_{15} , SR_{15} , $N(R_{16})(R_{17})$, phényle, halogène, ——, —C(A)=R₁₈—, —C(A)—OR₁₈— et/ou —C(A)N(R₁₈)₂—; ou Z_1 est un radical alcoxy en C_1-C_{12} substitué une ou plusieurs fois par des radicaux phényle, 5 CN, NCO, ——, —C(A)=R₁₈—, —C(A)—OR₁₈— et/ou —C(A)N(R₁₈)₂—; ou Z_1 est un radical —C(A)—OR₁₁— ou —C(A)N(R₁₆)(R₁₇)—; ou Z_1 est un radical cyclopentyle ou cyclohexyle éventuellement substitué chacun par alkyle en C_1-C_{20} , OR_{11} , CF_3 ou halogène; ou Z_1 est un radical alcényle en C_2-C_{12} éventuellement substitué par phényle, naphtyle ou biphenylyle; ou Z_1 est un radical cycloalcényle en C_5-C_{12} ; ou Z_1 est l'un des radicaux (f), (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q) ou (t); Z_2 est un radical alkylène en C_1-C_{12} , alkylène en C_2-C_{12} interrompu une ou plusieurs fois par O; alcénylène en C_2-C_{12} ; alcénylène en C_2-C_{12} interrompu une ou plusieurs fois par O; cycloalkylène en C_5-C_8 ; cycloalkylène en C_3-C_5 interrompu par O, S ou NR_{14} ; cycloalcénylène en C_5-C_8 ; cycloalcénylène en C_3-C_5 interrompu par O, S ou NR_{14} ; les 10 radicaux alkylène en C_1-C_{12} , alkylène en C_2-C_{12} , alcénylène en C_2-C_{12} , cycloalkylène en C_5-C_8 et cycloalcénylène en C_3-C_8 étant éventuellement substitués par OR_{11} ; ou Z_2 est 15 l'un des radicaux ——, ——, ou ——, ces radicaux étant éventuellement substitués sur le cycle aromatique par des radicaux alkyle en C_1-C_4 , OR_{11} , phényle, $(CO)-OR_{18}$, $(CO)-R_{18}$, et/ou $(CO)-N(R_{18})_2$; ou Z_2 est un groupe (r); Z_3 est CH_2 , $CHCH_3$ ou $C(CH_3)_2$; Z_4 est S, 20 O, CH_2 , $C=O$, NR_{14} ou une liaison directe; Z_5 est O, CH_2 , $CHCH_3$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$; Z_6 et Z_7 sont indépendamment l'un de l'autre CH_2 , $CHCH_3$ ou $C(CH_3)_2$; r est 0, 1 ou 2; s est un nombre de 1 à 12; q est un nombre de 0 à 50; t et p sont chacun un nombre de 0 à 20; E, G, G_3 et G_4 représentent indépendamment les uns des autres un radical 25 alkyle en C_1-C_{12} ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 ; R_{14} est un atome d'hydrogène ou un radical phényle ou alkyle en C_1-C_4 ; R_{15} a l'une des significations données pour R_{11} ou est un radical ——, —— ou ——; R_{16} et R_{17} , indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour R_{12} ou représentent des radicaux 30



R_{18} est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{24} , alcényle en C_2-C_{12} , cycloalkyle en C_3-C_8 , phényle ou benzyle, ou un radical alkyle en C_2-C_{20} interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH; R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} et R_{23} ont l'une des significations données pour R_6 ou représentent un radical NO_2 , CN , CF_3 ou halogène.

- Des exemples de composés de formule III selon l'invention sont l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylethylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylbutylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylethylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényleptylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylloctylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylododécylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylisopentylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphénylméthoxyéthoxyphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(1-tert-butoxycarbonyléthyl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-((1-

méthylpropoxy)carbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-
5 triméthylbenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-
10 triméthylbenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-
15 triméthylbenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-
20 triméthylbenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-
25 triméthylbenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-
30 triméthylbenzoylphényl-isopropyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-isobutyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-
35 triméthylbenzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylbutylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylheptylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényloctylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-dodécylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylisopentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylméthoxy-

éthoxyphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(isopropyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(isobutyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(tert-butyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-((1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(benyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-isopropoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-isobutoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de

2,6-diméthylbenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthylbenzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde
5 de 2,6-diméthoxybenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylethylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylbutylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylheptylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényloctylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylethyldodécylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine;
10 l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-isopentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylméthoxyéthoxyphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(méthoxy-
15 carbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-
20 (hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-
25 (isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(tert-butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-
30 ((1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxy-

benzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphénylméthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-
5 diméthoxybenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-
10 diméthoxybenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-isopropoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-isobutyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-
15 diméthoxybenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-
20 diméthoxybenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthoxybenzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényléthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)-
25 benzoylphénylethylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylheptylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényloctylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényldodécylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)-
30 benzoylphénylesopropylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylesobutylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-
35 bis(trifluorométhyl)benzoylphénylesopentylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphénylméthoxyéthoxyphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)-

benzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)-5 benzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)-10 phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(dodécyloxy carbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)-15 benzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(tert-butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-((1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(isopentyloxy carbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)-20 benzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentylloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-hexyloxycarbonylméthyl-25 phosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-isopropoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)-30 benzoylphényl-isobutoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-35

bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(2-éthylhexyloxy)carbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxygenocarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-bis(trifluorométhyl)benzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxygenocarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényléthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylbutilphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylheptylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényloctylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényldodécylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylisopentylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylméthoxyéthoxy-phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(pentylloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxygenocarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(tert-butyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-((1-

méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-isopropoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-isobutyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-dichlorobenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphényléthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylbutylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylhexylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylheptylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphényloctylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphényldodécylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphényl-tert-butyl-phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-téraméthylbenzoylphénylisopentyl-

phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-méthoxyéthoxyphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(amyloxy carbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(tert-butyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-((1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoyl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-isopropyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-isobutyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-amyloxy carbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(2-

éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 5 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,3,4,6-tétraméthylbenzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 10 2,4,6-triméthoxybenzoylphényléthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylethylpropylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylethylbutylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylethylpentylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylethylhexylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylethylheptylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylethyloctylphosphine; l'oxyde de 15 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylodécylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 20 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-isopentylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényméthoxyéthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 25 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 30 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 35 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(tert-butyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de

2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-((1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)-phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyl)-oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-isopropyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-isobutyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoyl-phényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,4,6-triméthoxybenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényléthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylbutylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylhexylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylheptylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényloctylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényldodécylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-2-éthylhexyl-

phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylisopentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylméthoxyéthoxyphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tertbutylbenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(tert-butyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-((1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-

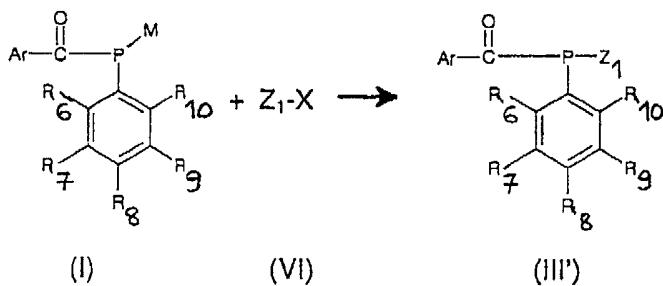
diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-isopropoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-isobutoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-amyoxy carbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2,6-diméthyl-4-tert-butylbenzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylethylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylbutylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylethylhexylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényleheptylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényloctylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylodécyphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-isopropylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylisopentylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphénylméthoxyéthoxyporphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-benzylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-

méthylbenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(isopropoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(isobutoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine;
5 l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(tert-butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-((1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(méthoxyéthoxy-
10 carbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-
15 méthylbenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-
20 méthylbenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-isopropoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-isobutoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-
25 méthylbenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthyl-
30 phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthylbenzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényléthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxy-
35 benzoylphénylpropylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylpentylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylhexylphosphine;

l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylheptylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényleoctylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényledécylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylisopropylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylisobutylphosphine; l'oxyde
5 de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylamylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-2-éthylhexylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-tert-butylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-1-méthylpropylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylisopentylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényméthoxyéthoxyphosphine;
10 l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphénylbenzylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-2,4,4-triméthylpentylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(méthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(éthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(propoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(butoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(pentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(hexyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(octyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(décyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(dodécyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(isopropyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine;
15 l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(isobutyloxycarbonyléth-1-yl)-phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(amyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-((2-éthylhexyl)oxy carbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(tert-butyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(isopentyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(méthoxyéthoxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(benzyloxycarbonyléth-1-yl)phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-((2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonyléth-1-yl)-phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-méthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-éthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-propoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-butoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-pentyloxycarbonylméthyl-

phosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-hexyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-octyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-décyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-dodécyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-isopropoxy carbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-isobutyl oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-amyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(2-éthylhexyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-tert-butyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(1-méthylpropyl)oxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-isopentyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-méthoxyéthoxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-benzyloxycarbonylméthylphosphine; l'oxyde de 2-chloro-6-méthoxybenzoylphényl-(2,4,4-triméthylpentyl)oxycarbonylméthylphosphine.

On obtient les composés de formule III par réaction d'un composé correspondant de formule I avec un composé $Z_1\text{-}X$ (VI), en préparant d'abord un composé de formule III dans lequel $x = 0$ (III'):



Ar, M, X et R₆ à R₁₀ ont la définition donnée précédemment. Z₁ a la définition donnée pour la formule (III), à l'exception des groupes (v), (w) et alkylthio en C₁-C₂₄ (la préparation des composés dans lesquels Z₁ est un groupe (v), (w) ou alkylthio en C₁-C₂₄ est décrite plus loin).

Si on veut préparer des composés de formule III dans lesquels A = O ou S, on effectue ensuite une oxydation ou une sulfuration du composé de formule (III'), soit après avoir séparé le composé de formule (III') par des procédés classiques, soit sans l'isoler. Les conditions pour ces réactions sont analogues à celles décrites pour la préparation des composés de formule II.

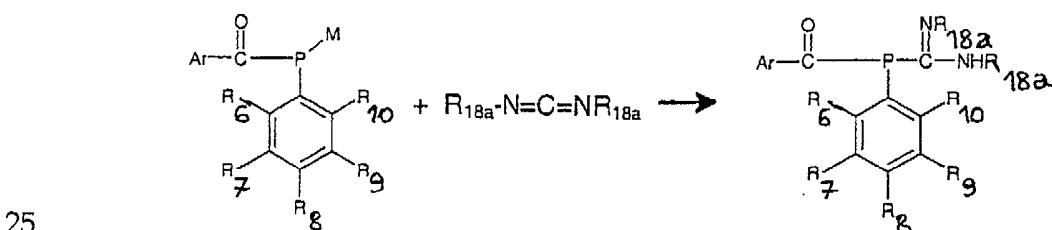
Si on souhaite un composé de formule (III) dans lequel Z_1 est un radical

(v), (w) ou alkylthio en C₁-C₂₄, on fait réagir le composé de formule (I) avec un composé de formule Z₁-SO₂-X en obtenant directement, sans stade intermédiaire, un composé de formule (III) dans lequel A = O et x est 1 (Z₁ a la définition indiquée ci-dessus, X est Cl ou Br). Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer l'étape d'oxydation.

5 Des réactions similaires sont décrites par exemple dans Houben-Weyl, E2, *Methoden der Organischen Chemie*, 4ème édition, pages 222-225.

Si l'on veut préparer des composés de formule (III) dans lesquels Z₁ est un radical (v), (w) ou alkylthio en C₁-C₂₄ et A représente le soufre, on peut par exemple transformer l'oxyde correspondant, tel que décrit ci-dessus, en le sulfure. 10 Cela peut se faire par exemple par réaction de l'oxyde de phosphine correspondant avec un excès de P₂S₅ ou de soufre élémentaire dans un solvant de point d'ébullition élevé. Des réactions de ce type, c'est-à-dire des réactions dans lesquelles une liaison P=O est transformée en une liaison P=S, sont décrites par exemple par L. Horner et coll., *Chem. Ber.* 92, 2088 (1959) et dans le document de brevet US 2 642 461. On 15 peut aussi en principe réduire d'abord l'oxyde de phosphine correspondant pour obtenir la phosphine correspondante, puis sulfurer la phosphine. On réduit ainsi la liaison P=O pour obtenir la phosphine à l'aide d'un agent réducteur approprié, puis on sulfure avec du soufre élémentaire pour obtenir la liaison P=S. Des agents réducteurs pouvant être utilisés sont, par exemple, LiAlH₄, Ca(AlH₄)₂, CaH₂ AlH₃, SiHCl₃, 20 PhSiH₃ et les agents décrits dans *Organic Phosphorous Compounds*, Wiley-Interscience 1972, vol. 1, pages 45-46 et vol. 3, pages 408-413.

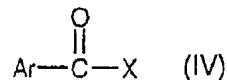
On prépare des composés de formule III dans lesquels A₁ est NR_{18a} par exemple par réaction de composés de formule I avec des carbodiimides:



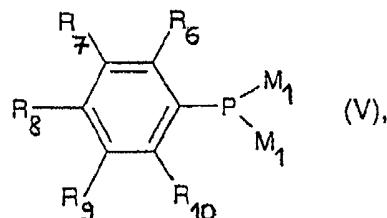
L'invention propose un procédé de préparation de composés de formule III à partir des nouveaux produits de départ de formule I, selon lequel

(1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV

30



dans laquelle Ar a la définition donnée précédemment, et
 X est Cl ou Br,
 avec une arylphosphine dimétallée de formule V



5

dans laquelle R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} ont la définition donnée précédemment; et
 M_1 est Na, Li ou K;

dans un rapport molaire d'environ 1:1; et

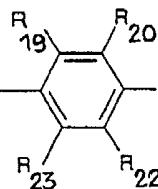
- (2) on fait ensuite réagir le produit avec un composé de formule VI

10

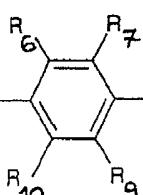


dans laquelle Z_1 a la définition donnée ci-dessus, à l'exception des groupes (v),
 (w) et alkylthio en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$; et

X a la définition donnée ci-dessus;



à condition que, si Z_1 est un radical



15

identique au radical de la formule V;

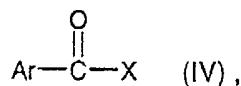
dans un rapport molaire d'environ 1:1; et

- (3) si on veut obtenir des composés de formule III dans lesquels A représente l'oxygène ou le soufre, on effectue ensuite une oxydation ou une sulfuration des phosphines obtenues.

20

On peut en outre obtenir des composés de formule III dans lesquels Z_1 est un radical alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ par un procédé selon lequel

- (1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV

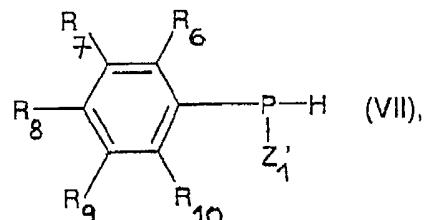


25

dans laquelle

Ar a la définition donnée ci-dessus, et

X est Cl ou Br;
avec une phosphine asymétrique de formule VII

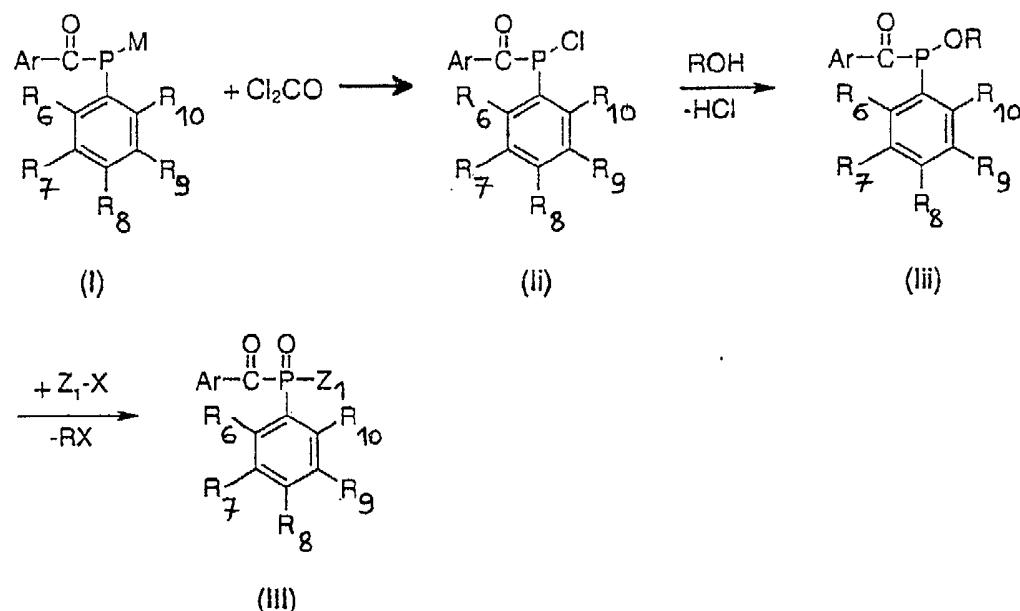


- 5 dans laquelle
R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ ont la définition indiquée ci-dessus, et
Z₁' est un radical alkyle en C₁-C₂₄;
dans un rapport molaire d'environ 1,1, en présence d'une base, pour obtenir
l'acylphosphine correspondante; et
10 (2) on soumet ensuite l'acylphosphine ainsi obtenue à une oxydation ou à une
sulfuration.

Ce procédé de préparation est nouveau et est également fourni par
l'invention.

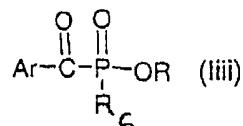
Des bases appropriées pour ce procédé sont, par exemple, des
15 organolithiens comme le butyllithium, ou des bases azotées organiques, par exemple
des amines tertiaires ou la pyridine.

De plus, on peut aussi préparer les composés de formule III par réaction
du composé de formule I avec du phosgène, de manière analogue à celle décrite dans
20 W.A. Henderson et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 5794, dans le document de
brevet GB 904 086, dans *Organic Phosphorous Compounds*, Ed.: R.M. Kosolapoff
et L. Maier, Wiley-Interscience 1972, vol. 1, page 28, ou Houben-Weyl, *Methoden
der Organischen Chemie*, vol. XII/1, page 201, pour obtenir le chlorure de phosphine
correspondant (Ii). De la manière décrite dans *Organic Phosphorous Compounds*,
Ed.: R.M. Kosolapoff et L. Maier, Wiley-Interscience 1972, vol. 4, pages 268-269,
25 on peut faire réagir les composés de formule (Ii) avec des alcools pour obtenir des
composés de formule (Iii), que l'on fait ensuite réagir directement avec un
organohalogénure de formule VI, de manière analogue à celle décrite par K. Sasse
dans Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vol. XII/1, page 433 (par la
réaction de Michaelis-Arbuzov) pour obtenir des composés de formule III. Dans ce
cas, l'étape d'oxydation est superflue.



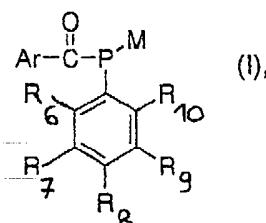
Ar a la définition donnée pour la formule I et Z₁ la définition donnée pour la formule III; X est Cl ou Br; R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ et M ont également la signification donnée pour la formule I, et R est un radical d'alcool quelconque, par exemple un radical alkyle en C₁-C₁₂, cycloalkyle en C₅-C₈, par exemple cyclopentyle ou cyclohexyle, ou benzyle.

On peut oxyder les composés de formule (iii) à l'aide d'agents oxydants appropriés, comme des peroxyacides, le peroxyde d'hydrogène ou le système peroxyde d'hydrogène/urée, pour obtenir les esters phosphiniques correspondants (Iii).

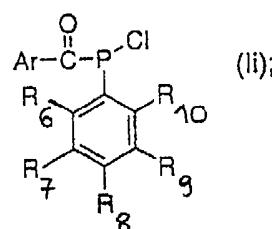


L'invention concerne donc aussi un procédé de préparation de composés de formule III dans lesquels A est l'oxygène et x est 1, selon lequel

15 (1) on fait réagir un composé de formule (I)

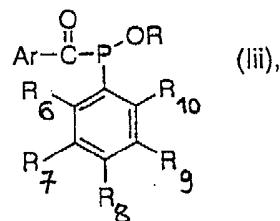


dans laquelle Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ ont la définition indiquée précédemment,
avec du phosgène pour obtenir le chlorure de phosphine correspondant (II)



5

- (2) on fait ensuite réagir ce composé avec un alcool pour obtenir le composé de formule (III)



10 dans laquelle R est le radical d'un alcool; et

- (3) on fait réagir le composé de formule (III) obtenu avec un organohalogénure Z₁-X, dans lequel

Z₁ a la définition donnée ci-dessus, mais n'est pas identique à Ar de la formule (I), et

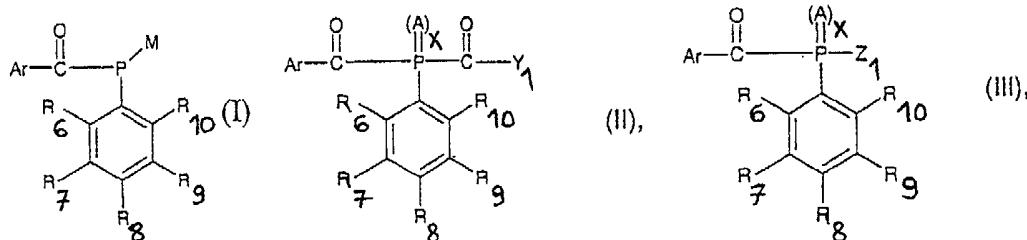
15 X est Cl ou Br,

pour obtenir le composé de formule III.

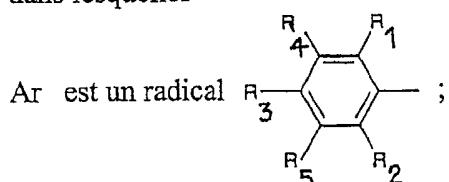
On peut aussi envisager d'obtenir les composés de formule III selon l'invention par un autre procédé. On pourrait utiliser par exemple des procédés analogues à ceux décrits dans les documents de brevet US 4 298 738 ou US 20 4 324 744.

L'invention concerne l'utilisation de composés de formule I comme produits de départ pour la préparation de mono- ou bisacylphosphines, d'oxydes de mono- ou bisacylphosphines ou de sulfures de mono- ou bisacylphosphines.

On préfère aussi les composés ayant les formules I, II et III



dans lesquelles



- 5 R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou halogène;

R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄;

R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

10 OR₁₁ ou phényle;

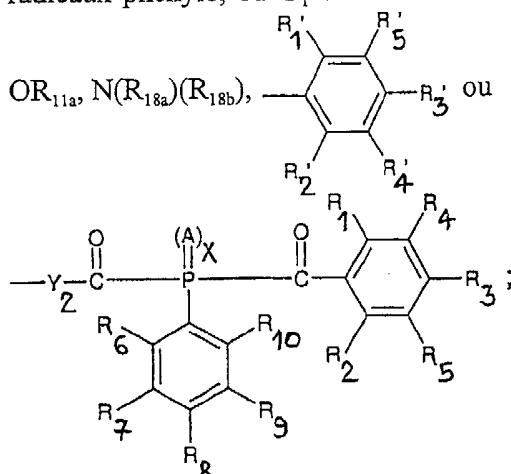
R₁₁ représente un radical alkyle en C₁-C₄, alcényle en C₂-C₈ ou benzyle;

M est un atome d'hydrogène ou de Li;

A est O ou S;

x est 1;

15 Y₁ est un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux phényle; ou Y₁ est un radical naphtyle, anthracyle, OR₁₁, N(R₁₆)(R₁₇),

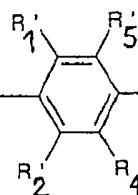


- Y_2 est un radical phénylène éventuellement substitué une à quatre fois par alkyle en
 20 C_1-C_4 ; R_1' et R_2' ont indépendamment l'un de l'autre les mêmes significations que celles

données pour R_1 et R_2 ; et

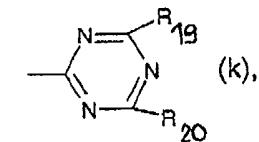
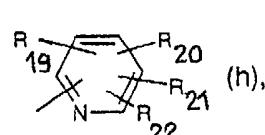
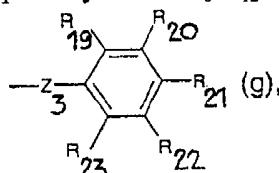
R_3' , R_4' et R_5' ont indépendamment les uns des autres les mêmes significations que celles données pour R_3 , R_4 et R_5 ;

à condition que

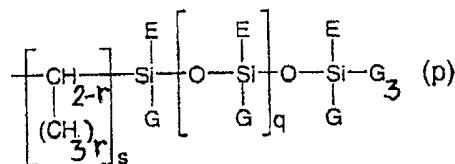
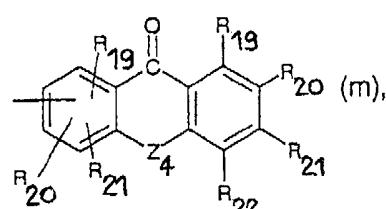


5 si Y_1 est un radical , naphtyle ou anthracyle, celui-ci ne soit pas

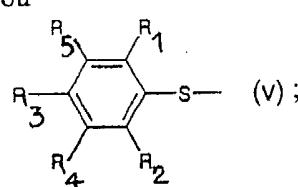
identique à Ar de l'autre groupe benzoyle se trouvant sur l'atome de phosphore; Z_1 est un radical alkyle en C_1-C_{12} ; alkyle en C_1-C_4 substitué par phényle, halogène ou $\text{---C}(\text{A})\text{---OR}_{18}$; ou Z_1 est un radical alcényle en C_2-C_8 éventuellement substitué par aryle en C_6-C_{12} , CN, $(\text{CO})\text{OR}_{15}$ ou $(\text{CO})\text{N}(\text{R}_{18})_2$; ou Z_1 est un radical



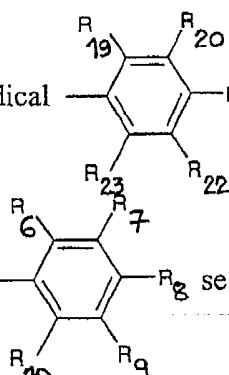
10



ou



15 à condition que, lorsque Z_1 est un radical , celui-ci ne soit pas



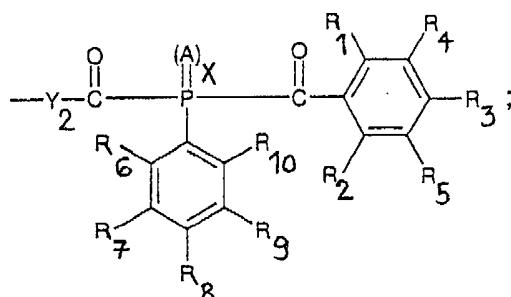
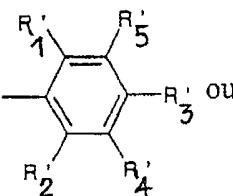
identique à l'autre radical aromatique se trouvant sur l'atome de

phosphore;

Z_3 est CH_2 ;

- Z₄ est S;
r est 0;
s est un nombre de 1 à 4;
q est un nombre de 0 à 4;
- 5 E, G, G₃ et G₄ représentent indépendamment les uns des autres un substituant alkyle en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ chloré;
- R_{11a} est un radical alkyle en C₁-C₄ substitué par OR₁₅, halogène ou —C—O—CH₂; ou un radical alcényle en C₂-C₆, cycloalkyle en C₃-C₆ ou arylalkyle en C₇-C₁₂; ou un radical aryle en C₆-C₁₀ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par alkyle en C₁-C₄;
- 10 R₁₅ est un radical alkyle en C₁-C₈ ou (CO)R₁₈;
- R₁₆ et R₁₇, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈, alcényle en C₂-C₆, cycloalkyle en C₃-C₆, phényle ou benzyle; ou R₁₆ et R₁₇ forment ensemble un radical alkylène en C₃-C₅ éventuellement interrompu par O, S ou NR₁₈;
- 15 R₁₈ est un radical alkyle en C₁-C₈ ou alcényle en C₂-C₈;
- R_{18a} et R_{18b}, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle en C₁-C₈ substitué par OR₁₅, halogène, -N=C=A ou —C—O—CH₂; ou un radical alcényle en H C₂-C₈; ou un radical cycloalkyle en C₅-C₁₂ substitué par -N=C=A ou -CH₂-N=C=A et éventuellement substitué en outre une ou plusieurs fois par méthyle; ou un radical aryle en C₆-C₁₀ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₄ et/ou -N=C=A; ou un radical arylalkyle en C₇-C₁₂;
- 20 R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ et R₂₃ représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux CF₃, CCl₃ ou halogène.
- 25 D'autres composés intéressants sont ceux ayant les formules I, II et III dans lesquelles
- R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical méthyle, méthoxy ou chloro; R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;
- 30 R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent des atomes d'hydrogène;
- M est un atome de Li;
- A est O;
- x est 1;

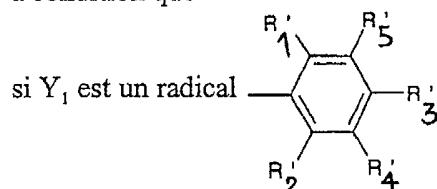
Y_1 est un radical alkyle en C₁-C₄; ou Y_1 est l'un des radicaux



Y_2 est un radical phénylène;

R_1' et R_2' ont indépendamment l'un de l'autre les mêmes significations que celles données pour R_1 et R_2 ; et

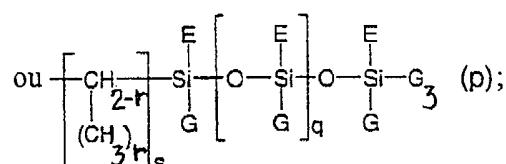
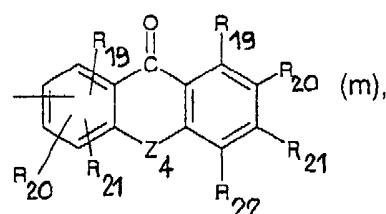
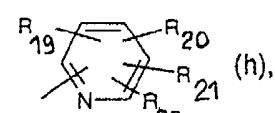
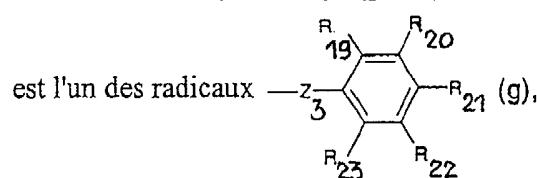
R_3' , R_4' et R_5' ont indépendamment les uns des autres les mêmes significations que celles données pour R_3 , R_4 et R_5 ;
à condition que



si Y_1 est un radical —

10 groupe benzoyle se trouvant sur l'atome de phosphore;

Z_1 est un radical alkyle en C₁-C₁₂; alkyle en C₁-C₄ substitué par —C(=A)—OR₁₈; ou Z_1



15

Z_3 est CH₂;

Z_4 est S;

r est 0;

- s est un nombre de 1 à 4;
q est 0;
E, G, G₃ et G₄ représentent indépendamment les uns des autres un substituant alkyle en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ chloré;
- 5 R₁₈ est un radical alkyle en C₁-C₈;
R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ et R₂₃ représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux CF₃, CCl₃ ou halogène.

Selon l'invention, on peut utiliser les composés ayant les formules II et III comme photoamorceurs pour la photopolymérisation de composés à insaturation éthylénique ou de mélanges comprenant des composés de ce type.

Cette utilisation peut aussi avoir lieu en combinaison avec un autre photoamorceur et/ou d'autres additifs.

L'invention concerne donc aussi des compositions photopolymérisables comprenant

- 15 (a) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique;
(b) comme photoamorceur, au moins un composé de formule II et/ou III,
les compositions pouvant aussi contenir, en plus du constituant (b), d'autres photoamorceurs (c) et/ou d'autres additifs (d).

On préfère utiliser dans ces compositions des composés de formule II ou III dans lesquels x est 1, en particulier les composés dans lesquels x est 1 et A est un oxygène.

Les composés insaturés peuvent contenir une ou plusieurs doubles liaisons oléfiniques. Ils peuvent avoir une masse molaire faible (monomères) ou une masse molaire relativement élevée (oligomères). Des exemples de monomères contenant une double liaison sont des acrylates ou des méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle ou l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de méthyle ou le méthacrylate d'éthyle. Des résines modifiées par du silicium ou du fluor, par exemple des acrylates de silicone, sont aussi intéressantes. D'autres exemples sont l'acrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, des (méth)acrylamides N-substitués, des esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, des éthers vinyliques comme l'éther d'isobutyle et de vinyle, le styrène, des alkyl- et halogénostyrènes, la N-vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

35 Des exemples de monomères ayant au moins deux doubles liaisons sont le diacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de propylèneglycol, le diacrylate de

néopentylglycol, le diacrylate d'hexaméthyléneglycol ou le diacrylate de bisphénol A, le 4,4'-bis(2-acryloyloxyéthoxy)diphénylpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate ou le tétraacrylate de pentaérythritol, l'acrylate de vinyle, le divinylbenzène, le succinate de divinyle, le phtalate de diallyle, le phosphate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle ou l'isocyanurate de tris(2-acryloyléthyle).

Des exemples de composés polyinsaturés de masse molaire plus élevée (oligomères) sont des résines époxy acrylées, des polyuréthanes, des polyéthers et des polyesters acrylés ou contenant des groupes éther de vinyle ou époxy. D'autres 10 exemples d'oligomères insaturés sont des résines polyester insaturées qui sont le plus souvent préparées à partir d'acide maléique, d'acide phtalique et d'un ou plusieurs diols, et qui ont des masses molaires d'environ 500 à 3 000. De plus, on peut aussi utiliser des monomères et des oligomères d'éthers vinyliques, et des oligomères à terminaison maléate et ayant des chaînes principales polyester, polyuréthane, 15 polyéther, poly(éther de vinyle) et époxy. En particulier, des combinaisons d'oligomères portant des groupes éther de vinyle et de polymères comme ceux décrits dans le document de brevet WO 90/01512, sont très appropriées. Mais des copolymères d'éther de vinyle et de monomères à fonction acide maléique conviennent aussi. Ces oligomères insaturés peuvent aussi être appelés prépolymères.

20 Des exemples de composés particulièrement appropriés sont des esters d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique et de polyols ou de polyépoxydes, et des polymères contenant des groupes à insaturation éthylénique dans la chaîne ou dans les groupes latéraux, par exemple des polyesters, polyamides et polyuréthanes insaturés et leurs copolymères, des résines alkydes, du polybutadiène et des 25 copolymères de butadiène, du polyisoprène et des copolymères d'isoprène, des polymères et des copolymères contenant des groupes (méth)acryliques dans les chaînes latérales, et des mélanges de deux ou plusieurs de ces polymères.

Des exemples d'acides carboxyliques insaturés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide cinnamique, des 30 acides gras insaturés comme l'acide linolénique ou l'acide oléique. On préfère l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

Des polyols appropriés sont des polyols aromatiques et, en particulier, des polyols aliphatiques et cycloaliphatiques. Des exemples de polyols aromatiques sont l'hydroquinone, le 4,4'-dihydroxydiphényle, le 2,2-di(4-hydroxyphényl)propane, 35 ainsi que des novolakes et des résols. Des exemples de polyépoxydes sont ceux dérivés de ces polyols, en particulier de polyols aromatiques et d'épichlorhydrines.

De plus, des polymères et des copolymères qui contiennent des groupes hydroxyle dans la chaîne du polymère ou dans des groupes latéraux, par exemple du poly(alcool vinylique) et ses copolymères ou des poly(méthacrylates d'hydroxyalkyle) ou leurs copolymères, conviennent aussi comme polyols. D'autres polyols appropriés sont des oligoesters contenant des groupes hydroxyle terminaux.

Des exemples de polyols aliphatiques et cycloaliphatiques sont des alkylènediols ayant de préférence 2 à 12 atomes de carbone, comme l'éthylèneglycol, le 1,2- ou 1,3-propanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, l'octanediol, le dodécanediol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, des polyéthylèneglycols ayant des masses molaires comprises de préférence entre 200 et 1500, le 1,3-cyclopentanediol, le 1,2, 1,3 ou 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane, le glycérol, la tris(β -hydroxyéthyl)amine, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le sorbitol.

Les polyols peuvent être partiellement ou totalement estérifiés à l'aide d'un ou plusieurs acides carboxyliques insaturés, les groupes hydroxyle libres dans les esters partiels pouvant être modifiés, par exemple éthérifiés ou estérifiés avec d'autres acides carboxyliques.

Des exemples d'esters sont: le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthyloléthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthyloléthane, le diméthacrylate de tétraméthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, le diacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de pentaérythritol, le tétraacrylate de pentaérythritol, le diacrylate de dipentaérythritol, le triacrylate de dipentaérythritol, le téraacrylate de dipentaérythritol, le pentaacrylate de dipentaérythritol, l'hexaacrylate de dipentaérythritol, l'octaacrylate de tripentaérythritol, le diméthacrylate de pentaérythritol, le triméthacrylate de pentaérythritol, le diméthacrylate de dipentaérythritol, le téraméthacrylate de dipentaérythritol, l'octaméthacrylate de tripentaérythritol, le diitaconate de pentaérythritol, le trisitaconate de dipentaérythritol, le penta-itaconate de dipentaérythritol, l'hexa-itaconate de dipentaérythritol, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de 1,3-butanediol, le diméthacrylate de 1,3-butanediol, le diitaconate de 1,4-butanediol, le triacrylate de sorbitol, le téraacrylate de sorbitol, un triacrylate de pentaérythritol modifié, le téraméthacrylate de sorbitol, le pentaacrylate de sorbitol, l'hexaacrylate de sorbitol, des acrylates et méthacrylates d'oligoesters, le di- et le triacrylate de glycérol, le diacrylate de 1,4-cyclohexane, des bisacrylates et des bisméthacrylates de

polyéthylèneglycol ayant des masses molaires comprises entre 200 et 1 500, ou des mélanges de ces esters.

Les amides d'acides carboxyliques insaturés identiques ou différents avec des polyamines aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques ayant de préférence 2 à 6, en particulier 2 à 4 groupes amino, conviennent aussi comme constituant (a). Des exemples de telles polyamines sont l'éthylènediamine, la 1,2- ou 1,3-propylènediamine, la 1,2-, 1,3- ou 1,4-butylènediamine, la 1,5-pentylènediamine, la 1,6-hexylènediamine, l'octylènediamine, la dodécylènediamine, le 1,4-diaminocyclohexane, l'isophoronediamine, la phénylènediamine, la bisphénylènediamine, l'éther de di(β -diaminoéthyle), la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, le di(β -aminoéthoxy)éthane ou le di(β -aminopropoxy)éthane. D'autres polyamines appropriées sont des polymères et des copolymères avec ou sans groupes amino supplémentaires dans la chaîne latérale, et des oligoamides contenant des groupes amino terminaux. Des exemples de tels amides insaturés sont: le méthylènebisacrylamide, le 1,6-hexaméthylènebisacrylamide, le diéthylènetriamine-trisméthacrylamide, le bis(méthacrylamidopropoxy)éthane, le méthacrylate de β -méthacrylamidoéthyle, le N-[$(\beta$ -hydroxyéthoxy)éthyl]acrylamide.

Des polyesters et polyamides insaturés appropriés sont dérivés par exemple de l'acide maléique et de diols ou de diamines. L'acide maléique peut être remplacé en partie par d'autres acides dicarboxyliques. On peut les utiliser avec des comonomères à insaturation éthylénique, par exemple le styrène. Les polyesters et les polyamides peuvent aussi dériver d'acides dicarboxyliques et de diols ou diamines à insaturation éthylénique, en particulier de composés à chaîne relativement longue contenant, par exemple, 6 à 20 atomes de carbone. Des exemples de polyuréthanes sont ceux qui sont synthétisés à partir de diisocyanates saturés ou insaturés et de diols insaturés ou saturés.

Le polybutadiène et le polyisoprène et leurs copolymères sont connus. Des comonomères appropriés sont par exemple des oléfines comme l'éthylène, le propène, le butène, l'hexène, des (méth)acrylates, l'acrylonitrile, le styrène ou le chlorure de vinyle. Des polymères contenant des groupes (méth)acrylate dans les chaînes latérales sont connus aussi. Il peut s'agir par exemple de produits de la réaction de résines époxy à base de novolaques avec de l'acide (méth)acrylique, d'homo- ou copolymères d'alcool vinylique ou de leurs dérivés d'hydroxyalkyle qui ont été estérifiés avec de l'acide (méth)acrylique, ou d'homopolymères ou de copolymères de (méth)acrylates ayant été estérifiés avec des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle.

Les composés photopolymérisables peuvent être utilisés tels quels ou sous forme de mélanges quelconques. On préfère utiliser des mélanges de (méth)acrylates de polyols.

On peut aussi ajouter des liants aux compositions selon l'invention; cela est particulièrement avantageux lorsque les composés photopolymérisables sont des substances liquides ou visqueuses. La quantité de liant peut être par exemple de 5 à 95 % en masse, de préférence de 10 à 90 % en masse et en particulier de 40 à 90 % en masse par rapport à la matière solide totale. On choisit le liant en fonction du domaine d'application et des propriétés exigées à cet effet, comme la facilité du développement dans des systèmes de solvants aqueux ou organiques, l'adhérence aux substrats et la sensibilité à l'oxygène.

Des exemples de liants appropriés sont des polymères ayant une masse molaire d'environ 5 000 à 2 000 000, de préférence de 10 000 à 1 000 000. Des exemples sont: des acrylates et méthacrylates homopolymères et copolymères, par exemple des copolymères de méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique, des poly(méthacrylates d'alkyle), des poly(acrylates d'alkyle); des esters de cellulose et des éthers de cellulose comme l'acétate de cellulose, l'acétate et butyrate de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose; du polyvinylbutyral, du polyvinylformal, du caoutchouc cyclisé, des polyéthers comme du poly(oxyde d'éthylène), du poly(oxyde de propylène), du polytétrahydrofurane; du polystyrène, du polycarbonate, du polyuréthane, des polyoléfines chlorées, du poly(chlorure de vinyle), des copolymères de chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, des copolymères de chlorure de vinylidène avec de l'acrylonitrile, du méthacrylate de méthyle et de l'acétate de vinyle, du poly(acétate de vinyle), des copolymères éthylène/acétate de vinyle, des polymères comme le polycaprolactame et le poly(hexaméthylène-adipamide), et des polyesters comme du poly(téréphthalate d'éthylèneglycol) et du poly(succinate d'hexaméthylèneglycol).

On peut aussi utiliser les composés insaturés dans des mélanges avec des constituants filmogènes non photopolymérisables. Il peut s'agir par exemple de polymères séchant par voie physique ou de leurs solutions dans des solvants organiques, par exemple la nitrocellulose ou l'acétobutyrate de cellulose. Il peut cependant aussi s'agir de résines durcissant par voie chimique ou thermique, par exemple des polyisocyanates, des polyépoxydes ou des résines mélamine. L'utilisation conjointe de résines thermodurcissables est importante pour l'utilisation dans des systèmes dits hybrides, qui sont photopolymérisés dans une première étape et réticulés par post-traitement thermique dans une seconde étape.

Les photoamorceurs selon l'invention conviennent aussi comme amorceurs pour le durcissement de systèmes séchant par voie oxydante, comme ceux qui sont décrits par exemple dans le *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, volume III, 296-328, Editions W.A. Colombe in Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976).

En plus du photoamorceur, les mélanges photopolymérisables peuvent aussi contenir différents additifs (d). Des exemples en sont des inhibiteurs thermiques qui sont destinés à éviter une polymérisation prématuée, par exemple l'hydroquinone, des dérivés d'hydroquinone, le p-méthoxyphénol, le β-naphtol ou des phénols à encombrement stérique, par exemple le 2,6-di(tert-butyl)-p-crésol. Pour augmenter la stabilité au stockage à l'abri de la lumière, on peut par exemple utiliser des composés du cuivre comme le naphténate, le stéarate ou l'octoate de cuivre, des composés du phosphore, par exemple la triphénylphosphine, la tributylphosphine, le phosphite de triéthyle, le phosphite de triphényle ou le phosphite de tribenzyle, des composés d'ammonium quaternaire, par exemple le chlorure de tétraméthylammonium ou le chlorure de triméthylbenzylammonium, ou des dérivés de l'hydroxylamine, par exemple la N-diéthylhydroxylamine. Pour effectuer la polymérisation à l'abri de l'oxygène atmosphérique, on peut ajouter de la paraffine ou des substances cireuses similaires qui migrent à la surface au début de la polymérisation à cause de leur manque de solubilité dans les polymères, et forment une couche superficielle transparente qui empêche la pénétration de l'air. On peut également appliquer une couche imperméable à l'oxygène. Des agents de protection contre la lumière utilisables sont des absorbants d'UV, par exemple ceux du type hydroxyphénylbenzotriazole, hydroxyphénylbenzophénone, oxalamide ou hydroxyphényl-s-triazine. On peut utiliser les composés individuellement ou sous forme de mélanges, avec ou sans amine stériquement encombrée (HALS).

Des exemples de tels absorbants d'UV et agents de protection contre la lumière sont

1. Des 2-(2'-Hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-bis(α,α-diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole,

un mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylénethyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonylénethyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonylénethyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonylénethyl)phényl)benzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylénethyl)phényl)benzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonylénethyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, de 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-methylphényl)benzotriazole et de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylénethyl)phénylbenzotriazole, le 2,2'-méthylènebis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol]; le produit de transestérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonylénethyl)-2'-hydroxyphényl]benzotriazole avec du polyéthylèneglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]_n où R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-yl phényle.

2. Des 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octyloxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

3. Des esters d'acides benzoïques non substitués ou substitués, par exemple, le salicylate de 4-tert-butylphényle, le salicylate de phényle, le salicylate d'octylphényle, le dibenzoylrésorcinol, le bis(4-tert-butylbenzoyl)résorcinol, le benzoylrésorcinol, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butylphényle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

4. Des acrylates, par exemple l'α-cyano-β,β-diphénylacrylate d'éthyle et d'isooctyle, l'α-carbaméthoxycinnamate de méthyle, l'α-cyano-α-méthyl-p-méthoxycinnamate de méthyle et de butyle, l'α-carbaméthoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle et la N-(α-carbaméthoxy-β-cyanovinyl)-2-méthylindoline.

5. Des amines stériquement encombrées, par exemple le sébaçate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le sébaçate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylénediamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, le nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), le 1,2,3,4-butanetéraoate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), la 1,1'-(1,2-éthane-

diyl)bis-(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, le 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), la 3-n-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, le sébaçate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènédiamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, la 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, la 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, la 2,4-bis[N-(1-cyclohexoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyéthyl)amino-1,3,5-triazine, le produit de condensation de la 2,4-bis[1-cyclohexoxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yl]butylamino]-6-chloro-s-triazine et de la N,N'-bis(3-aminopropyl)éthylènédiamine.

6. Des oxalamides, par exemple le 4,4'-dioctyloxyoxanilide, le 2,2'-diéthoxyoxanilide, le 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, le 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, le 2-éthoxy-2'-éthyloxanilide, le N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)oxalamide, le 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthyloxanilide et ses mélanges avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butyloxanilide, et des mélanges d'oxanilides disubstitués en ortho et para par méthoxy et en ortho et para par éthoxy.

7. Des 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple la 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,5-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine et la 2-[4-dodécyl/tridécyloxy(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

8. Des phosphites et des phosphonites, par exemple le phosphite de triphényle, des

phosphites d'alkyle et de diphenyle, des phosphites de phenyle et de dialkyle, le phosphite de tris(nonylphenyle), le phosphite de triauryle, le phosphite de trioctadecyle, le diphosphite de distearyle et pentaerythritol, le phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphenyle), le diphosphite de diisodecyle et pentaerythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butylphenyle) et de pentaerythritol, le diphosphite de bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyle) et de pentaerythritol, le diphosphite de bis(isodectyloxy-pentaerythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyle) et de pentaerythritol, le diphosphite de bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl) et de pentaerythritol, le triphosphite de tristearylsorbitol, le tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylenediphosphonite, la 6-isoctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, la 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyle) et de methyle, et le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyle) et d'ethyle.

Des exemples d'absorbants d'UV et d'agents de protection contre la lumière appropriés comme constituant (d) sont aussi les "Krypto-UVA", tels que décrits, par exemple, dans le document de brevet EP 180548. On peut aussi utiliser des absorbants d'UV latents comme ceux décrits par exemple par Hida et coll. dans *RadTech Asia 97*, 1997, page 212.

On peut aussi utiliser des additifs courants dans la technique, par exemple des antistatiques, des agents égalisants et des agents améliorant l'adhérence.

Pour accélérer la photopolymérisation, on peut ajouter, comme autres additifs (d), un grand nombre d'amines, par exemple la triéthanolamine, la N-méthyldiéthanolamine, le p-diméthylaminobenzoate d'éthyle ou la cétone de Michler. L'action des amines peut être intensifiée par l'addition de cétones aromatiques, par exemple de type benzophénone. Des exemples d'amines pouvant être utilisées comme éliminateurs d'oxygène sont des N,N-dialkyylanilines, de la manière décrite dans le document de brevet EP 339841. D'autres accélérateurs, co-amorceurs et auto-oxydants sont des thiols, des thioéthers, des disulfures et des phosphines, de la manière décrite par exemple dans les documents de brevet EP 438123 et GB 2 180 358.

On peut aussi ajouter des réactifs de transfert de chaîne courants dans la technique aux compositions selon l'invention. Des exemples en sont des mercaptans, des amines et des benzothiazoles.

On peut aussi accélérer la photopolymérisation en ajoutant des photosensibilisants comme autres additifs (d); ceux-ci déplacent et/ou élargissent la

sensibilité spectrale. Il s'agit en particulier de composés carbonyle aromatiques, par exemple de dérivés de benzophénone, de thioxanthone, en particulier aussi l'isopropylthioxanthone, d'anthraquinone et de 3-acylcoumarine, de terphényles, de styrylcétones et de 3-(aroyméthylène)thiazolines, de la camphoquinone, mais aussi de colorants de type éosine, rhodamine et érythrosine.

Comme photosensibilisants, on peut aussi par exemple prendre en considération les amines indiquées ci-dessus. D'autres exemples de ces photosensibilisants sont:

1. Des thioxanthones

la thioxanthone, la 2-isopropylthioxanthone, la 2-chlorothioxanthone, la 2-dodécylthioxanthone, la 2,4-diéthylthioxanthone, la 2,4-diméthylthioxanthone, la 1-méthoxycarbonylthioxanthone, la 2-éthoxycarbonylthioxanthone, la 3-(2-méthoxyéthoxycarbonyl)thioxanthone, la 4-butoxycarbonylthioxanthone, la 3-butoxycarbonyl-7-méthylthioxanthone, la 1-cyano-3-chlorothioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-chlorothioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-éthoxythioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-aminothioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-phénylsulfurylthioxanthone, la 3,4-di-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxycarbonyl]thioxanthone, la 1-éthoxycarbonyl-3-(1-méthyl-1-morpholinoéthyl)thioxanthone, la 2-méthyl-6-diméthoxyméthylthioxanthone, la 2-méthyl-6-(1,1-diméthoxybenzyl)thioxanthone, la 2-morpholinométhylthioxanthone, la 2-méthyl-6-morpholinométhylthioxanthone, le N-allylthioxanthone-3,4-dicarboximide, le N-octylthioxanthone-3,4-dicarboximide, le N-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)thioxanthone-3,4-dicarboximide, la 1-phénoxythioxanthone, la 6-éthoxycarbonyl-2-méthoxythioxanthone, la 6-éthoxycarbonyl-2-méthylthioxanthone, un ester de thioxanthone-2-polyéthylèneglycol, le chlorure de 2-hydroxy-3-(3,4-diméthyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium;

2. Des benzophénones

la benzophénone, la 4-phénylbenzophénone, la 4-méthoxybenzophénone, la 4,4'-diméthoxybenzophénone, la 4,4'-diméthylbenzophénone, la 4,4'-dichlorobenzophénone, la 4,4'-diméthylaminobenzophénone, la 4,4'-diéthylaminobenzophénone, la 4-méthylbenzophénone, la 2,4,6-triméthylbenzophénone, la 4-(4-méthylthiophényl)-benzophénone, la 3,3'-diméthyl-4-méthoxybenzophénone, le 2-benzoylbenzoate de méthyle, la 4-(2-hydroxyéthylthio)benzophénone, la 4-(4-tolylthio)benzophénone, le chlorure de 4-benzoyl-N,N,N-triméthylbenzéneméthanaminium, le chlorure de 2-hydroxy-3-(4-benzoylpheoxy)-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium monohydraté, la 4-(13-acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridécy1)benzophénone, le chlorure de 4-benzoyl-

N,N-diméthyl-N-[2-(1-oxo-2-propényl)oxy]éthylbenzèneméthanaminium;

3. Des 3-acylcoumarines

- la 3-benzoylcoumarine, la 3-benzoyl-7-méthoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-di(propoxy)coumarine, la 3-benzoyl-6,8-dichlorocoumarine, la 3-benzoyl-6-chlorocoumarine, la 3,3'-carbonylbis[5,7-di(propoxy)coumarine], la 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarine), la 3,3'-carbonylbis(7-diéthylaminocoumarine), la 3-isobutyroylcoumarine, la 3-benzoyl-5,7-diméthoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-diéthoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-dibutoxycoumarine, la 3-benzoyl-5,7-di(méthoxyéthoxy)coumarine, la 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)coumarine, la 3-benzoyl-7-diméthylaminocoumarine, la 3-benzoyl-7-diéthylaminocoumarine, la 3-isobutyroyl-7-diméthylaminocoumarine, la 5,7-diméthoxy-3-(1-naphtoyl)coumarine, la 5,7-diméthoxy-3-(1-naphtoyl)coumarine, la 3-benzoylbenzo[f]coumarine, la 7-diéthylamino-3-thiénoylcoumarine, la 3-(4-cyanobenzoyl)-5,7-diméthoxycoumarine;
4. Des 3-(arylméthylène)thiazolines

- 15 la 3-méthyl-2-benzoylméthylène-p-naphtothiazoline, la 3-méthyl-2-benzoylméthylènebenzothiazoline, la 3-éthyl-2-propionylméthylène-β-naphtothiazoline;

5. D'autres composés carbonylés

- l'acétophénone, la 3-méthoxyacétophénone, la 4-phénylacétophénone, le benzile, le 2-acétylnaphtalène, le 2-naphtaldéhyde, la 9,10-anthraquinone, la 9-fluorénone, la dibenzosubérone, la xanthone, la 2,5-bis(4-diéthylaminobenzylidène)cyclopentanone, des α-(para-diméthylaminobenzylidène)cétones, comme la 2-(4-diméthylamino-benzylidène)indan-1-one ou la 3-(4-diméthylaminophényl)-1-indan-5-ylpropénone, le 3-phénylthiophtalimide, le N-méthyl-3,5-di(éthylthio)phtalimide.

L'opération de durcissement peut aussi être favorisée en particulier par des compositions pigmentées (par exemple avec du dioxyde de titane), ainsi que par l'addition, en tant qu'additif supplémentaire (d), d'un constituant qui forme des radicaux dans des conditions thermiques, par exemple d'un composé azoïque comme le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile), un triazène, un diazosulfure, un pentazadiène ou un composé peroxy, par exemple un hydroperoxyde ou un peroxycarbonate, par exemple l'hydroperoxyde de t-butyle, de la manière décrite par exemple dans le document de brevet EP 245639.

Comme autre additif (d), les compositions selon l'invention peuvent aussi contenir un colorant photoreproductible, par exemple des colorants de type xanthène, benzoxanthène, benzothioxanthène, thiazine, pyronine, porphyrine ou acridine, et/ou un composé trihalogénométhylé dissociable sous l'effet d'un rayonnement. Des compositions similaires sont décrites par exemple dans le

document de brevet EP 445624.

Selon l'utilisation envisagée, d'autres additifs courants (d) sont des azurants optiques, des charges, des pigments, aussi bien des pigments blancs que des pigments colorés, des colorants, des antistatiques, des agents mouillants ou des agents égalisants.

Pour le durcissement de revêtements épais et pigmentés, on peut ajouter des microbilles de verre ou des fibres de verre pulvérisées, de la manière décrite par exemple dans le document de brevet US 5 013 768.

Les formulations peuvent aussi contenir des colorants et/ou des pigments blancs ou colorés. Selon l'utilisation envisagée, on peut utiliser aussi bien des pigments inorganiques que des pigments organiques. Ces additifs sont connus de l'homme de l'art, et des exemples en sont les pigments dioxyde de titane, par exemple du type rutile ou anatase, le noir de carbone, l'oxyde de zinc comme le blanc de zinc, des oxydes de fer comme l'oxyde de fer jaune, l'oxyde de fer rouge, le jaune de chrome, le vert de chrome, le jaune de nickel titane, le bleu outremer, le bleu de cobalt, le vanadate de bismuth, le jaune de cadmium ou le rouge de cadmium. Des exemples de pigments organiques sont des pigments mono- ou bisazoïques et leurs complexes métalliques, des pigments de type phtalocyanine, des pigments polycycliques, par exemple des pigments de type pérylène, anthraquinone, thioindigo, quinacridone ou triphénylméthane; et des pigments de type dicétopyrrolopyrrole, isoindolinone, par exemple la tétrachloroisoindolinone, isoindoline, dioxazine, benzimidazolone et quinophthalone. Les pigments peuvent être utilisés individuellement ou sous forme de mélanges dans les formulations.

Selon l'utilisation envisagée, on ajoute les pigments aux formulations en les quantités habituellement utilisées dans la technique, par exemple en une quantité de 0,1 à 60 % en masse, de 0,1 à 30 % en masse ou de 10 à 30 % en masse par rapport à la composition totale.

Les formulations peuvent aussi comprendre par exemple des colorants organiques de classes très diverses. Des exemples en sont des colorants azoïques, des colorants méthine, des colorants anthraquinoniques ou des colorants complexes de métaux. Des concentrations habituelles sont par exemple de 0,1 à 20 %, en particulier de 1 à 5 % par rapport à la composition totale.

Selon la formulation utilisée, des composés peuvent aussi neutraliser les acides et on utilise en particulier des amines comme stabilisants. Des systèmes appropriés sont décrits par exemple dans le document de brevet JP-A 11-199610. Des exemples sont la pyridine et ses dérivés, des N-alkylanilines ou des N,N-

dialkylanilines, des dérivés de pyrazine, des dérivés de pyrrole, etc.

Le choix des additifs dépend du domaine d'application en question et des propriétés désirées pour ce domaine. Les additifs (d) décrits ci-dessus sont courants dans la technique et sont de ce fait utilisés en les quantités habituelles dans la technique.

L'invention propose aussi des compositions contenant, comme constituants (a), au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique en émulsion ou en solution dans l'eau.

Des dispersions aqueuses de prépolymères durcissables aux rayonnements existent dans le commerce avec de nombreuses variantes. Ces dispersions désignent des dispersions constituées d'eau dans laquelle est dispersé au moins un prépolymère. La quantité d'eau dans ces systèmes est par exemple de 2 à 80 % en masse, en particulier de 30 à 60 % en masse. Le prépolymère ou les mélanges de prépolymères durcissant sous l'effet d'un rayonnement sont présents par exemple à une concentration de 95 à 20 % en masse, en particulier de 70 à 40 % en masse. Dans ces compositions, le total des pourcentages indiqués pour l'eau et les prépolymères est toujours de 100, les auxiliaires et les additifs étant ajoutés en des quantités variables dépendant de l'application envisagée.

Les prépolymères filmogènes durcissables aux rayonnements dispersés, et souvent aussi dissous, dans de l'eau, sont des prépolymères à insaturation éthylénique mono- ou polyfonctionnels qui peuvent être amorcés par des radicaux libres, qui sont connus en soi pour des dispersions aqueuses de prépolymères et qui ont, par exemple, une teneur de 0,01 à 1,0 mol de doubles liaisons polymérisables pour 100 g de prépolymère, et une masse molaire moyenne de, par exemple, au moins 400, en particulier de 500 à 10 000. On peut cependant aussi utiliser des prépolymères ayant des masses molaires plus élevées, selon l'application envisagée.

Des exemples sont des polyesters contenant des doubles liaisons C-C polymérisables et un indice d'acide d'au plus 10, des polyéthers contenant des doubles liaisons C-C polymérisables, des produits hydroxylés de la réaction d'un polyépoxyde contenant au moins deux groupes époxyde par molécule avec au moins un acide carboxylique à insaturation éthylénique en α,β , des (méth)acrylates de polyuréthane et des copolymères acryliques contenant des radicaux acryliques à insaturation éthylénique en α,β , tels que décrits dans le document de brevet EP 12339. On peut également utiliser des mélanges de ces prépolymères. Les prépolymères polymérisables décrits dans le document de brevet EP 33896, qui sont des produits d'addition de thioéthers de prépolymères polymérisables ayant une

masse molaire moyenne d'au moins 600, une teneur en groupes carboxyle de 0,2 à 15 % et une teneur de 0,01 à 0,8 mol de doubles liaisons C-C polymérisables pour 100 g de prépolymère, conviennent aussi. D'autres dispersions aqueuses appropriées à base de polymères de (méth)acrylates d'alkyle sont décrites dans le document de brevet EP 41125, et on peut trouver des prépolymères d'acrylates d'uréthane se dispersant dans l'eau et durcissables aux rayonnements dans le document de brevet DE 2 936 039.

Comme autres additifs, ces dispersions aqueuses de prépolymères durcissables aux rayonnements peuvent aussi contenir les additifs supplémentaires 10 (d) décrits ci-dessus, à savoir, par exemple, des auxiliaires de dispersion, des émulsionnants, des antioxydants, des stabilisants à la lumière, des colorants, des pigments, des charges, par exemple du talc, du gypse, de la silice, du rutile, du noir de carbone, de l'oxyde de zinc, des oxydes de fer, des accélérateurs de réaction, des agents égalisants, des lubrifiants, des agents mouillants, des épaisseurs, des agents 15 de matage, des antimousses et d'autres agents auxiliaires courants dans la technologie des revêtements de surfaces. Des auxiliaires de dispersion appropriés sont des composés organiques de masse molaire élevée solubles dans l'eau, ayant des groupes polaires, par exemple des poly(alcools vinyliques), de la polyvinylpyrrolidone ou des éthers de cellulose. Des émulsionnants utilisables sont des émulsionnants non 20 ioniques, et, dans le cas approprié, ioniques.

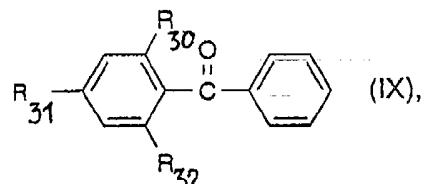
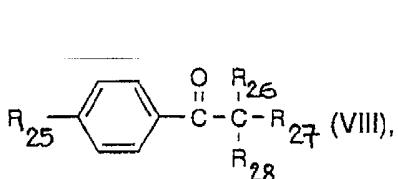
On peut aussi disperger les photoamorceurs de formule II ou III selon l'invention tels quels dans des solutions aqueuses et les ajouter sous cette forme dispersée aux mélanges à durcir. Traités avec des émulsionnants non ioniques appropriés ou, le cas échéant, ioniques, les composés de formule II ou III selon 25 l'invention peuvent être incorporés par mélange et par exemple liaison dans l'eau. Cela produit des émulsions stables que l'on peut utiliser telles quelles comme photoamorceurs, en particulier pour des mélanges photodurcissables aqueux tels que décrits ci-dessus.

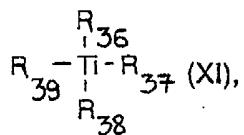
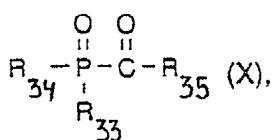
Dans certains cas, il peut être avantageux d'utiliser des mélanges de deux 30 ou plusieurs des photoamorceurs selon l'invention. On peut bien sûr utiliser aussi des mélanges avec des photoamorceurs connus, par exemple des mélanges avec la camphoquinone, la benzophénone, des dérivés de benzophénone, l'acétophénone, des dérivés d'acétophénone, par exemple des α -hydroxycycloalkylphénylcétones ou la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropanone, des dialcoxyacétophénones, des α -hydroxy- 35 ou α -aminoacétophénones, par exemple le 4-méthylthiobenzoyl-1-méthyl-1-morpholinoéthane, le 4-morpholinobenzoyl-1-benzyl-1-diméthylaminopropane, des

4-aryl-1,3-dioxolanes, des éthers alkyliques de benzoïne et des acétals de benzile, par exemple le diméthylacétal de benzile, des glyoxalates de phényle et leurs dérivés, des glyoxalates de phényle dimères, des peresters, par exemple des peresters d'acides benzophénonetétracarboxyliques, tels que décrits par exemple dans le document de brevet EP 126541, des oxydes de monoacylphosphines, par exemple l'oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, des oxydes de bisacylphosphines, par exemple l'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)(2,4,4-triméthylpent-1-yl)phosphine, l'oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine ou l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-(2,4-dipentyloxyphényle)phosphine, des oxydes de trisacylphosphine, des halogénométhyltriazines, par exemple la 2-[2-(4-méthoxyphényle)-vinyl]-4,6-bistrichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-(4-méthoxyphényle)-4,6-bis-trichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-(3,4-diméthoxyphényle)-4,6-bistrichlorométhyl-[1,3,5]triazine, la 2-méthyl-4,6-bistrichlorométhyl-[1,3,5]triazine, des systèmes hexaarylbisimidazole/co-amorceur, par exemple l'ortho-chlorohexaphénylbis-imidazole en combinaison avec du 2-mercaptopbenzothiazole; des composés de ferrocénium ou des titanocènes, par exemple le dicyclopentadiénylbis(2,6-difluoro-3-pyrrolophényle)titane. Des co-amorceurs pouvant aussi être utilisés sont des composés de type borate.

Dans le cas de l'utilisation des photoamorceurs selon l'invention dans des systèmes hybrides, et à ce propos on envisage des mélanges de systèmes de durcissement radicalaire et cationique, on utilise en plus des agents de durcissement radicalaires selon l'invention des photoamorceurs cationiques, par exemple du peroxyde de benzoïle (d'autres peroxydes appropriés sont décrits dans le document de brevet US 4 950 581, colonne 19, lignes 17-25), des sels aromatiques de sulfonium, de phosphonium ou d'iodonium, comme ceux décrits par exemple dans le document de brevet 4 950 581, colonne 18, ligne 60 à colonne 19, ligne 10, ou des sels complexes de cyclopentadiénylarènefer(II), par exemple l'hexafluorophosphate de (η^6 -isopropylbenzène)(η^5 -cyclopentadiényle)fer(II).

L'invention concerne aussi des compositions dans lesquelles les photoamorceurs supplémentaires (c) sont des composés ayant les formules VIII, IX, X, XI ou leurs mélanges.





dans lesquelles

R_{25} est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$,

- 5 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OR}_{29}$, morpholino, SCH_3 , un groupe $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ ou un groupe
 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{G}_1-\text{CH}_2-\text{C}-\text{G}_2 \end{array} \right]_n$;

n a une valeur de 2 à 10;

G_1 et G_2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes terminaux de l'unité polymère, en particulier un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 ;

- 10 R_{26} est un radical hydroxyle, alcoxy en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{16}$, morpholino, diméthylamino ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-alkyle}$ en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{16}$;

R_{27} et R_{28} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$, phényle, benzyle, alcoxy en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{16}$ ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-alkyle}$ en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{16}$, ou R_{27} et R_{28} forment ensemble, avec l'atome

- 15 de carbone auquel ils sont liés, un cycle cyclohexyle;

m est un nombre de 1 à 20;

R_{26} , R_{27} et R_{28} n'étant pas tous alcoxy en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{16}$ ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{-alkyle}$ en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{16}$ simultanément, et

R_{29} est un atome d'hydrogène ou un radical $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$;

- 20 R_{30} et R_{32} sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

R_{31} est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou phénylthio, le cycle phényle du radical phénylthio étant éventuellement substitué par alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ en position 4; 2; 2,4 ou 2,4,6;

- 25 R_{33} et R_{34} représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{20}$, cyclohexyle, cyclopentyle, phényle, naphtyle ou biphenyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ et/ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$, ou R_{33} est un hétérocycle de 5 ou 6 chaînons contenant S ou N, ou ils représentent des groupes $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}_{35}$;

- 30 R_{35} est un radical cyclohexyle, cyclopentyle, phényle, naphtyle ou biphenyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ ou alcoxy

- en C₁-C₄, ou R₃₅ est un hétérocycle de 5 ou 6 chaînons contenant S ou N; R₃₆ et R₃₇ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical cyclopentadiényle éventuellement substitué une, deux ou trois fois par des radicaux alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈, cyclopentyle, cyclohexyle ou halogène; et
- 5 R₃₈ et R₃₉ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical phényle substitué en au moins l'une des deux positions ortho par rapport à la liaison titane-carbone par des atomes de fluor ou des groupes CF₃, et pouvant contenir sur le cycle aromatique, comme autres substituants, des radicaux pyrrolinyle éventuellement substitués par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₁₂, di(alkyl en C₁-C₁₂)aminométhyle, morpholinométhyle, alcényle en C₂-C₄, méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, triméthylsilyle, formyle, méthoxy ou phényle; ou polyoxaalkyle,
- 10 ou R₃₈ et R₃₉ sont
-
- R₄₀, R₄₁ et R₄₂ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcényle en C₂-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂, alcoxy en C₂-C₁₂ interrompu par 1 à 4 atomes de O, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, phénoxy, benzyloxy, phényle éventuellement substitué par alcoxy en C₁-C₄, halogène, phénylthio ou alkylthio en C₁-C₄; ou biphenyle,
- 15 R₄₀ et R₄₂ n'étant pas simultanément un atome d'hydrogène et, dans le radical
-
- au moins un radical R₄₀ ou R₄₂ est un radical alcoxy en C₁-C₁₂, alcoxy en C₂-C₁₂ interrompu par 1 à 4 atomes de O, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, phénoxy, benzyloxy, phényle éventuellement substitué par alcoxy en C₁-C₄, halogène, phénylthio ou alkylthio en C₁-C₄; ou biphenyle;
- 20 E₁ est O, S ou NR₄₃; et
- R₄₃ est un radical alkyle en C₁-C₃, phényle ou cyclohexyle.
- 25 R₂₅, en tant que radical alkyle en C₁-C₁₈, peut avoir les mêmes significations que celles décrites pour les composés de formule I, II ou II. De même, R₂₇ et R₂₈ en tant que radicaux alkyle en C₁-C₆, et R₂₆ en tant que radical alkyle en C₁-C₄, peuvent avoir les mêmes significations que celles décrites ci-dessus, pour le nombre correspondant d'atomes de carbone.
- 30 Un radical alcoxy en C₁-C₁₈ est par exemple un radical alcoxy linéaire ou ramifié, par exemple méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy,

sec-butoxy, tert-butoxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, 2,4,4-triméthylpent-1-yloxy, 2-éthylhexyloxy, nonyloxy, décyloxy, dodécyoxy ou octadécyloxy.

Un radical alcoxy en C₂-C₁₂ a les significations données ci-dessus, pour le 5 nombre correspondant d'atomes de carbone.

Un radical alcoxy en C₁-C₁₆ a les mêmes significations que celles décrites ci-dessus pour le nombre correspondant d'atomes de carbone, et on préfère les radicaux décyloxy, méthoxy et éthoxy, en particulier méthoxy et éthoxy.

Le radical -O(CH₂CH₂O)_m-alkyle en C₁-C₁₆ représente 1 à 20 unités 10 d'oxyde d'éthylène consécutives dont la chaîne se termine par un alkyle en C₁-C₁₆. De préférence, m est compris entre 1 et 10, par exemple entre 1 et 8, en particulier entre 1 et 6. La chaîne d'unités d'oxyde d'éthylène se termine de préférence par un alkyle en C₁-C₁₀, par exemple un alkyle en C₁-C₈, en particulier un alkyle en C₁-C₄.

R₃₁, en tant que cycle phénylthio substitué, est de préférence un radical p-tolylthio. 15

R₃₃ et R₃₄, en tant que radicaux alkyle en C₁-C₂₀, sont linéaires ou ramifiés et sont, par exemple, des radicaux alkyle en C₁-C₁₂, alkyle en C₁-C₈, alkyle en C₁-C₆ 20 ou alkyle en C₁-C₄. Des exemples sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle ou eicosyle. En tant qu'alkyle, R₃₃ est de préférence un alkyle en C₁-C₈.

R₃₃, R₃₄ et R₃₅, en tant que radicaux phényle substitués, sont substitués une à cinq fois, par exemple une, deux ou trois fois, en particulier trois ou deux fois, 25 sur le cycle phényle. Des radicaux phényle, naphtyle ou biphenyle substitués sont substitués par exemple par un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié comme un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle ou tert-butyle, ou par un radical alcoxy en C₁-C₄ linéaire ou ramifié comme un radical méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, sec-butoxy, isobutoxy ou tert-butoxy, de préférence par un radical méthyle ou méthoxy. 30

Lorsque R₃₃, R₃₄ et R₃₅ représentent des hétérocycles de 5 ou 6 chaînons contenant S ou N, ce sont par exemple des radicaux thiényle, pyrrolyle ou pyridyle.

Dans l'expression di(alkyl en C₁-C₁₂)aminométhyle, le radical alkyle en C₁-C₁₂ a les mêmes significations que celles données ci-dessus.

Un radical alcényle en C₂-C₁₂ est linéaire ou ramifié, peut être mono- ou 35 polyinsaturé et est par exemple un radical allyle, méthallyle, 1,1-diméthallyle, 1-

butényle, 2-butényle, 1,3-pentadiényle, 1-hexényle ou 1-octényle, en particulier allyle.

Un radical alkylthio en C₁-C₄ est linéaire ou ramifié et est par exemple un radical méthylthio, éthylthio, n-propylthio, isopropylthio, n-butylthio, isobutylthio, 5 sec-butylthio ou tert-butylthio, de préférence méthylthio.

Un radical alcényle en C₂-C₄ est par exemple un radical allyle, méthallyle, 1-butényle ou 2-butényle.

Un halogène est le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, de préférence le fluor, le chlore ou le brome.

10 Le terme polyoxaalkyle englobe des radicaux alkyle en C₂-C₂₀ interrompus par 1 à 9 atomes de O et représente par exemple des unités de structure telles que CH₃-O-CH₂-₁, CH₃CH₂-O-CH₂CH₂-₁, CH₃O[CH₂CH₂O]_y- où y = 1 à 9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃.

On préfère les compositions dans lesquelles

15 R₂₅ est un atome d'hydrogène, un radical -OCH₂CH₂-OR₂₉, morpholino, SCH₃, un groupe $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}- \\ | \\ 2 \end{matrix}$ ou un groupe G₁ $\left[\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ | \\ \text{G}_2 \end{matrix} \right]_n \text{G}_2$; R₂₆ est un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₁₆, morpholino ou diméthylamino; R₂₇ et R₂₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C₁-C₄, phényle, benzyle ou alcoxy en C₁-C₁₆, ou R₂₇ et R₂₈ forment ensemble, avec 20 l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle cyclohexyle;

R₂₉ est un atome d'hydrogène ou un radical $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$

R₃₀, R₃₁ et R₃₂ sont des atomes d'hydrogène;

R₃₃ est un radical alkyle en C₁-C₁₂ ou phényle éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₁₂ et/ou alcoxy en C₁-C₁₂;

25 R₃₄ est un groupe $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{R}_{35} \end{matrix}$; et

R₃₅ est un radical phényle substitué par alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄.

Des composés préférés de formule VIII, IX, X et XI sont l'α-hydroxycyclohexyl-phénylcétone ou la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropanone, le (4-méthylthiobenzoyl)-1-méthyl-1-morpholinoéthane, le (4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-diméthylaminopropane, le diméthylacétal de benzile, l'oxyde de (2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, l'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)(2,4,4-triméthylpent-1-yl)phosphine, l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine ou l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)(2,4-dipentyloxyphényl)phosphine et le dicylopentadiénylbis(2,6-difluoro-3-pyrrolo)titane.

On préfère aussi des compositions dans lesquelles, dans la formule VIII, R₂₇ et R₂₈ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₆, ou forment ensemble un radical cyclohexyle avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, et R₂₆ est un radical hydroxyle.

5 La proportion de composés de formule II et/ou III (constituant photoamorceur (b)) dans le mélange avec les composés de formule VIII, IX, X et/ou XI (constituant photoamorceur (c)) est de 5 à 99 %, par exemple de 20 à 80 %, de préférence de 25 à 75 %.

10 D'autres compositions importantes sont celles dans lesquelles, dans les composés de formule VIII, R₂₇ et R₂₈ sont identiques et sont des groupes méthyle, et R₂₆ est un radical hydroxyle ou isopropoxy.

15 On préfère également les compositions comprenant des composés de formule II et/ou III et des composés de formule X dans lesquels R₃₃ est un radical phényle éventuellement substitué une à trois fois par des radicaux alkyle en C₁-C₁₂ et/ou alcoxy en C₁-C₁₂, ou un radical alkyle en C₁-C₁₂; R₃₄ est un groupe —C—R₃₅ ou phényle; et R₃₅ est un groupe phényle substitué par un à trois radicaux alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄.

20 Des compositions telles que décrites ci-dessus, qui comprennent des mélanges de photoamorceurs des formules II, III, VIII, IX, X et/ou XI et qui sont liquides à la température ambiante, sont particulièrement intéressantes.

25 La préparation des composés de formule VIII, IX, X et XI est de manière générale connue de l'homme de l'art et certains des composés existent dans le commerce. La préparation de composés oligomères de formule VIII est décrite par exemple dans le document de brevet EP 161463. On trouvera une description de la préparation de composés de formule IX par exemple dans le document de brevet EP 209831. La préparation de composés de formule X est décrite par exemple dans les documents de brevet EP 7508, EP 184095 et GB 2 259 704. La préparation de composés de formule XI est décrite par exemple dans les documents de brevet EP 318894, EP 318893 et EP 565488.

30 Les compositions photopolymérisables contiennent avantageusement le photoamorceur en une quantité de 0,05 à 20 % en masse, par exemple de 0,05 à 15 % en masse, de préférence de 0,1 à 5 % en masse par rapport à la composition. La quantité de photoamorceur indiquée se rapporte au total de tous les photoamorceurs ajoutés si on utilise des mélanges, c'est-à-dire au photoamorceur (b) et aux photoamorceurs (b) + (c).

Les composés selon l'invention dans lesquels Z_1 ou Z_2 sont des radicaux contenant des groupes siloxane sont particulièrement appropriés comme photoamorceurs pour des revêtements de surface, par exemple des peintures de véhicules. Ces photoamorceurs ne sont pas distribués de la manière la plus homogène 5 possible dans la formulation à durcir, mais sont concentrés de manière ciblée à la surface du revêtement à durcir, c'est-à-dire qu'il se produit une orientation ciblée de l'amorceur à la surface de la formulation.

On peut utiliser les compositions photopolymérisables à des fins variées, par exemple comme encres d'imprimerie, comme des encres de sérigraphie, des 10 encres d'impression flexo ou des encres d'impression offset, comme revêtements transparents, comme revêtements colorés, comme revêtements blancs, par exemple pour du bois ou des métaux, comme compositions de revêtement en poudre, comme peintures, entre autres pour du papier, du bois, des métaux ou des matières plastiques, comme peinture durcissant à la lumière du jour pour le marquage d'édifices et de 15 routes, pour des procédés de reproduction photographique, pour des matériaux d'enregistrement holographique, pour des procédés d'enregistrement d'images ou pour la production de plaques d'impression pouvant être développées avec des solvants organiques ou à l'aide de milieux aqueux basiques, pour la production de masques pour la sérigraphie, comme compositions de remplissage dentaire, comme 20 adhésifs, comme adhésifs de contact, comme résines de stratification, comme photorésists, par exemple comme résists de galvanoplastie, résists de gravure ou résists permanents, comme films liquides et films secs, comme diélectriques structurables à la lumière, et comme masques de soudure pour des circuits électroniques, comme résists dans la fabrication de filtres couleur pour tout type 25 d'écran ou pour la production de structures dans la fabrication d'écrans à plasma et d'écrans électroluminescents, dans la fabrication de commutateurs optiques, de réseaux optiques (réseaux d'interférences), pour la fabrication d'articles en trois dimensions par durcissement dans la masse (durcissement aux UV dans des moules transparents) ou par le procédé de stéréolithographie de la manière décrite par 30 exemple dans le document de brevet US 4 575 330, pour la préparation de composites (par exemple de polyesters styréniques qui peuvent contenir des fibres de verre et/ou d'autres fibres et d'autres agents auxiliaires), et d'autres matériaux en couche épaisse, pour le revêtement ou le scellement de composants électroniques ou pour le revêtement de fibres optiques. Les compositions conviennent aussi pour la 35 fabrication de lentilles optiques, par exemple de lentilles de contact ou de lentilles de Fresnel, ainsi que pour la fabrication d'appareils ou d'implants médicaux.

Les compositions conviennent aussi pour la préparation de gels ayant des propriétés thermotropes. De tels gels sont décrits par exemple dans les documents de brevet DE 1 970 064 et EP 678534.

On peut en outre utiliser les compositions dans des peintures à film sec
5 de la manière décrite par exemple dans *Paints & Coating Industry*, avril 1997, 72,
ou dans *Plastics World*, volume 54, n° 7, page 48(5).

On peut aussi utiliser les composés selon l'invention comme amorceurs
pour des polymérisations en émulsion, en perle ou en suspension, ou comme
amorceur de polymérisation pour la fixation d'états ordonnés de monomères et
10 d'oligomères cristaux liquides, ou comme amorceurs pour la fixation de colorants sur
des matériaux organiques.

Dans les revêtements de surface, on utilise souvent des mélanges d'un
prépolymère avec des monomères polyinsaturés qui contiennent aussi un monomère
15 mono-insaturé. Le prépolymère est dans ce cas principalement responsable des
propriétés du film de revêtement, et l'homme de l'art peut le faire varier pour
influencer les propriétés du film durci. Le monomère polyinsaturé joue le rôle d'agent
de réticulation qui rend le film de revêtement insoluble. Le monomère mono-insaturé
joue le rôle de diluant réactif qui permet de réduire la viscosité sans utiliser de
solvant.

20 On utilise la plupart du temps des résines polyester insaturées dans des
systèmes à deux constituants avec un monomère mono-insaturé, de préférence avec
du styrène. Pour les photorésists, on utilise souvent des systèmes à un seul
constituant spécifiques, par exemple des polymaléimides, des polychalcones ou des
polyimides, de la manière décrite dans le document de brevet DE 2 308 830.

25 On peut aussi utiliser les composés selon l'invention et leurs mélanges
comme photoamorceurs radicalaires ou systèmes de photoamorceurs pour des
revêtements en poudre durcissables sous l'effet de rayonnements. Les revêtements en
poudre peuvent être à base de résines solides et de monomères contenant des doubles
liaisons réactives, par exemple des maléates, des éthers vinyliques, des acrylates, des
30 acrylamides et leurs mélanges. On peut formuler un revêtement en poudre
durcissable aux UV par voie radicalaire en mélangeant des résines polyester
insaturées avec des acrylamides solides (par exemple le méthacrylamide-glycolate de
méthyle) et avec un photoamorceur radicalaire selon l'invention, de la manière
décrite par exemple dans l'article "*Radiation Curing of Powder Coating*"
35 (durcissement sous l'effet d'un rayonnement d'un revêtement en poudre), *Conference
Proceedings*, Radtech Europe 1993, par M. Wittig et Th. Gohmann. De façon

similaire, on peut formuler des revêtements en poudre durcissant par voie radicalaire sous l'effet de rayonnements en mélangeant des résines polyester insaturées avec des acrylates, des méthacrylates ou des éthers vinyliques solides et avec un photoamorceur (ou un mélange de photoamorceurs) selon l'invention. Les 5 revêtements en poudre peuvent aussi contenir des liants, de la manière décrite par exemple dans les documents de brevet DE 4 228 514 et EP 636669. Les revêtements en poudre durcissant aux UV peuvent aussi contenir des pigments blancs ou colorés. On peut ainsi par exemple utiliser de préférence du dioxyde de titane de type rutile à 10 des concentrations allant jusqu'à 50 % en masse pour obtenir un revêtement en poudre durci bien couvrant. Le procédé comprend normalement la pulvérisation électrostatique ou tribostatique de la poudre sur le substrat, par exemple du métal ou du bois, la fusion de la poudre par chauffage et, après la formation d'un film lisse, le durcissement du revêtement par exposition à une lumière ultraviolette et/ou visible, par exemple à l'aide de lampes à mercure moyenne pression, de lampes à halogénure 15 métallique ou de lampes au xénon. Un avantage particulier des revêtements en poudre durcissant sous l'effet de rayonnements par comparaison avec leurs homologues thermodurcissables est que l'on peut allonger à volonté le temps d'écoulement après avoir fait fondre les particules de poudre pour garantir la formation d'un revêtement lisse très brillant. Contrairement aux systèmes 20 thermodurcissables, on peut formuler des revêtements en poudre durcissant aux rayonnements, sans l'effet indésirable d'une réduction de leur durée de fonctionnement, de façon qu'ils fondent à des températures relativement basses. De ce fait, ils conviennent aussi comme revêtements pour des substrats sensibles à la chaleur, par exemple du bois et des matières plastiques.

25 Les compositions photodurcissables selon l'invention conviennent, par exemple, comme matériaux de revêtement pour toutes sortes de substrats, par exemple du bois, des textiles, du papier, des céramiques, du verre, des matières plastiques comme des polyesters, du poly(téréphthalate d'éthylène), des polyoléfines ou de l'acétate de cellulose, en particulier sous forme de films, ainsi que des métaux 30 comme Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg ou Co et GaAs, Si ou SiO₂, sur lesquels on veut appliquer un revêtement protecteur ou une image, par exemple par exposition formant une image.

Le revêtement des substrats peut s'effectuer par application d'une composition liquide, d'une solution ou d'une suspension sur le substrat. Le choix du 35 solvant et la concentration dépendent principalement de la nature de la composition et du procédé de revêtement. Le solvant devrait être inerte, c'est-à-dire qu'il ne

devrait pas subir de réaction chimique avec les constituants et qu'il devrait pouvoir être éliminé après l'opération de revêtement, lors du procédé de séchage. Des exemples de solvants appropriés sont des cétones, des éthers et des esters comme la méthyléthylcétone, l'isobutylméthylcétone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la 5 N-méthylpyrrolidone, le dioxane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxyéthanol, le 2-éthoxyéthanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1,2-diméthoxyéthane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle et le 3-éthoxypipronate d'éthyle.

On applique la formulation sur un substrat par des procédés de revêtement connus, par exemple par revêtement par centrifugation, revêtement par 10 immersion, application à la racle, application au rideau, application au pinceau ou pulvérisation, en particulier par pulvérisation électrostatique et enduction par rouleau inversé, et par revêtement par électrophorèse. On peut aussi appliquer la couche photosensible sur un support flexible temporaire, puis revêtir le substrat final, par exemple une carte de circuit imprimé à couche de cuivre, en transférant la couche par 15 stratification.

La quantité appliquée (épaisseur de couche) et le type de substrat (support de la couche) dépendent du domaine d'utilisation désiré. Les épaisseurs de couche appropriées pour les domaines d'application correspondants, par exemple le domaine des photorésists, le domaine des encres d'imprimerie ou le domaine des peinture, sont connues de l'homme de l'art. Selon le domaine d'application, 20 l'intervalle de l'épaisseur de couche comprend en général des valeurs allant d'environ 0,1 µm à plus de 10 mm.

Les compositions sensibles à un rayonnement selon l'invention sont utilisées par exemple comme résists négatifs ayant une photosensibilité très élevée et 25 pouvant être développés dans un milieu aqueux basique sans gonfler. Elles sont appropriées comme photorésists en électronique, par exemple comme résists de galvanoplastie, résists de gravure, à la fois dans des films liquides et secs, des masques de soudage, comme résists dans la production de filtres couleur pour tout type d'écran désiré, ou pour former des structures dans la fabrication d'écrans à 30 plasma et d'écrans électroluminescents, dans la fabrication de plaques d'impression, par exemple de plaques d'impression offset, dans la fabrication de moules d'impression pour la typographie, l'impression à plat, l'impression en creux ou l'impression flexo, ou de moules de sérigraphie, la production de copies en relief, par exemple pour la production de textes en braille, pour la production de tampons, pour 35 l'utilisation dans la gravure de moussages ou pour l'utilisation comme microrésists dans la fabrication de circuits intégrés. On peut aussi utiliser les compositions

comme diélectriques photostructurables, pour encapsuler des matériaux ou comme revêtements isolants dans la fabrication de puces d'ordinateur, de circuits imprimés et d'autres composants électriques ou électroniques. Les supports de couche possibles et les conditions de traitement des substrats revêtus varient en conséquence.

5 On utilise aussi les compositions selon l'invention dans la production de matériaux à une seule couche ou multicouches pour l'enregistrement d'images ou la reproduction d'images (copies, reprographie) qui peuvent être monochromatiques ou polychromatiques. On peut aussi utiliser ces matériaux comme systèmes d'essais de couleurs. Dans cette technologie, on peut aussi utiliser des formulations comprenant
10 des microcapsules et, pour produire l'image, on peut mettre en œuvre une étape thermique après l'étape d'exposition. Ces systèmes et ces technologies et leur utilisation sont décrits par exemple dans le document de brevet US 5 376 459.

Pour des enregistrements photographiques d'informations, on utilise par exemple des films de polyester, de l'acétate de cellulose ou des papiers revêtus de plastique et, pour des moules d'impression offset, on utilise par exemple de l'aluminium ayant subi un traitement spécial; pour la production de circuits imprimés, on utilise des stratifiés revêtus de cuivre; et pour la production de circuits intégrés, on utilise des pastilles de silicium. Les épaisseurs de couche habituelles sont en général d'environ 0,5 µm à 10 µm pour les matériaux photographiques et les
20 moules d'impression offset, et de 1,0 µm à environ 100 µm pour les circuits imprimés.

Après avoir revêtu les substrats, on élimine en général le solvant par séchage, pour laisser une couche de photorésist sur le support.

L'expression "exposition formant une image" comprend l'exposition à
25 travers un photomasque contenant une configuration prédéterminée, par exemple une diapositive, une exposition au moyen d'un rayon laser qui se déplace, par exemple de manière commandée par un ordinateur, sur la surface du substrat revêtu et qui produit ainsi une image, et l'irradiation par des faisceaux électroniques commandés par l'ordinateur. On peut aussi utiliser des masques à cristaux liquides qui peuvent être
30 activés pixel par pixel pour produire des images numériques, de la manière décrite par exemple par A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre dans *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107, pp. 275-281 et par K.-P. Nicolay dans *Offset Printing* 1997, 6, pp. 34-37.

On peut faire passer des polymères conjugués, par exemple des
35 polyanilines, d'un état semi-conducteur à un état conducteur par dopage avec des protons. On peut aussi utiliser les photoamorceurs selon l'invention pour l'exposition

formant une image de compositions polymérisables contenant de tels polymères pour former des structures conductrices (dans les zones irradiées) qui sont incluses dans le matériau isolant (zones non exposées). Des matériaux de ce type peuvent par exemple être utilisés comme composants de câblage ou de connexion pour la 5 production de composants électriques ou électroniques.

Après l'exposition formant une image du matériau et avant le développement, il peut être avantageux d'effectuer un traitement thermique pendant un temps relativement court. A ce moment-là, seules les zones exposées sont durcies par voie thermique. Les températures utilisées sont en général de 50 à 150°C, de 10 préférence de 80 à 130°C; la durée du traitement thermique est habituellement comprise entre 0,25 et 10 minutes.

De plus, la composition photodurcissable peut être utilisée dans un procédé de production de moules d'impression ou de photorésists de la manière décrite par exemple dans le document de brevet DE 4 013 358. Dans ce cas, on 15 expose brièvement sans masque la composition à de la lumière visible ayant une longueur d'onde d'au moins 400 nm avant, en même temps que, ou après l'exposition formant une image. Après l'exposition et le traitement thermique éventuel, on élimine les zones exposées à l'aide d'un révélateur de manière connue en soi.

Comme on l'a déjà indiqué, les compositions selon l'invention peuvent 20 être développées par des milieux aqueux basiques. Des solutions de révélateur aqueuses basiques appropriées sont, en particulier, des solutions aqueuses d'hydroxydes de tétraalkylammonium ou de silicates, phosphates, hydroxydes et carbonates de métaux alcalins. On peut aussi ajouter à ces solutions des quantités relativement faibles d'agents mouillants et/ou de solvants organiques. Des solvants 25 organiques typiques pouvant être ajoutés en de petites quantités aux liquides révélateurs sont, par exemple, la cyclohexanone, le 2-éthoxyéthanol, le toluène, l'acétone et des mélanges de ces solvants.

Le photodurcissement est très important pour les encres d'imprimerie, puisque le temps de séchage du liant est un facteur crucial pour la vitesse de 30 production des produits graphiques et devrait être de l'ordre de fractions de seconde. Les encres durcissables aux UV sont importantes en particulier pour la sérigraphie, l'impression flexo et l'impression offset.

De la manière déjà indiquée, les mélanges selon l'invention sont aussi très appropriés à la production de plaques d'impression. Dans ce cas, on utilise par 35 exemple des mélanges de polyamides linéaires solubles ou de caoutchouc styrène/butadiène ou styrène/isoprène, de polyacrylates ou de poly(méthacrylate de

méthyle) contenant des groupes carboxyle, de poly(alcool vinylique) ou d'acrylates d'uréthane avec des monomères photopolymérisables, par exemple l'acrylamide ou le méthacrylamide ou des esters acryliques ou méthacryliques, et d'un photoamorceur. On expose les films et les plaques obtenus à partir de ces systèmes (à l'état humide ou sec) par l'intermédiaire du négatif (ou du positif) de l'original d'impression, et on élimine ensuite les parties non durcies par lavage à l'aide d'un solvant approprié.

Un autre domaine d'utilisation du photodurcissement est le revêtement de métaux, par exemple le revêtement de feuilles et de tubes métalliques, de boîtes de conserves et de capsules de bouteilles, et le photodurcissement de revêtements de matières plastiques, par exemple de revêtements de sols ou de murs à base de PVC. Des exemples de photodurcissement de revêtements de papier sont le revêtement incolore d'étiquettes, de pochettes de disques ou de jaquettes de livres.

L'utilisation de composés selon l'invention pour le durcissement de moussages fabriqués à partir de matériaux composites est également intéressante. Le matériau composite est constitué d'un matériau matrice autoportant, par exemple un tissu en fibres de verre ou autres, par exemple des fibres végétales [cf. K.-P. Mieck, T. Reussmann dans *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], qui est imprégné de la formulation photodurcissable. Les moussages constitués de matériaux composites produits à l'aide des composés selon l'invention ont une stabilité mécanique et une résistance élevées. On peut aussi utiliser les composés selon l'invention comme agents photodurcissants dans des matériaux de mouillage, d'imprégnation ou de revêtement de la manière décrite par exemple dans le document de brevet EP 7086. Ces matériaux sont par exemple des résines de revêtement fin soumises à des exigences rigoureuses en ce qui concerne l'activité de durcissement et la résistance au jaunissement, des moussages renforcés par des fibres, par exemple des panneaux diffusant la lumière plans ou ondulés dans le sens longitudinal ou transversal. Des procédés de production de tels moussages, par exemple des techniques de mouillage à la main, de pulvérisation de couches de fibres, de techniques de centrifugation et d'enroulement, sont décrites par exemple par P.H. Selden dans *Glasfaserverstärkte Kunststoffe* [matières plastiques renforcées par des fibres de verre], page 610, Edition Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1967. Des exemples d'articles pouvant être produits par cette méthode sont des bateaux, des panneaux de particules ou de contreplaqué revêtus sur les deux côtés par une matière plastique renforcée par des fibres de verre, des tuyaux, des articles de sport, des couvertures de toits, et des conteneurs, etc. D'autres exemples de matériaux de mouillage, d'imprégnation et de revêtement sont des revêtements fins de résine UP pour des moussages contenant des fibres de

verre, par exemple des feuilles ondulées et des papiers supports pour stratifiés. Les papiers supports pour stratifiés peuvent être à base de résines urée ou mélamine. Le revêtement fin est produit sur un support (par exemple un film) avant la production du stratifié. On peut aussi utiliser les compositions photodurcissables selon 5 l'invention pour couler des résines ou pour enrober des articles, par exemple des composants électroniques, etc. De plus, on peut les utiliser aussi pour le doublage de cavités et de tuyaux. Pour le durcissement, on utilise des lampes à mercure moyenne pression, de la manière habituelle dans le durcissement aux UV. Cependant, des lampes moins puissantes présentent aussi un intérêt particulier, par exemple celles du 10 type TL 40W/03 ou TL40W/05. La puissance de ces lampes correspond à peu près à celle de la lumière solaire. On peut aussi utiliser directement la lumière solaire pour le durcissement. Un autre avantage est le fait que l'on peut retirer le matériau composite de la source de lumière dans un état plastique partiellement durci et le déformer. On complète ensuite le durcissement.

15 On peut aussi utiliser les compositions et les composés selon l'invention pour préparer des guides d'ondes optiques et des commutateurs optiques, en exploitant l'apparition d'une différence d'indice de réfraction entre les zones exposées et non exposées.

20 L'utilisation de compositions photodurcissables pour des techniques de formation d'images et pour la production optique de supports d'informations est importante aussi. Dans ce cas, de la manière déjà décrite ci-dessus, on expose le revêtement (humide ou sec) appliqué sur le support à de la lumière UV ou visible à travers un photomasque et on élimine les zones non exposées par traitement avec un solvant (= révélateur). On peut aussi appliquer la couche photodurcissable sur le 25 métal par une technique d'électrodéposition. Les zones exposées sont réticulées/polymérisées et donc insolubles et restent sur le support. Une coloration appropriée produit des images visibles. Si le support est une couche métallisée, on peut éliminer le métal des zones non exposées par attaque chimique après l'exposition et le développement, ou on peut le renforcer par dépôt électrolytique. On 30 peut produire de cette manière des circuits électroniques imprimés et des photorésists.

La photosensibilité des compositions selon l'invention est en général comprise entre environ 200 nm et environ 600 nm (domaine des UV). Un rayonnement approprié comprend par exemple la lumière solaire ou une lumière 35 émise par des sources de lumière artificielle. On peut donc utiliser un grand nombre de types très différents de sources lumineuses. Des sources ponctuelles et des

émetteurs planiformes (tapis de lampes) conviennent. Des exemples comprennent: des lampes à arc de carbone, des lampes à arc de xénon, des lampes à mercure moyenne pression, haute pression et basse pression, éventuellement dopées avec des halogénures métalliques (lampes à halogénure métallique), des lampes à vapeur de métal excitées par des micro-ondes, des lampes à excimère, des tubes fluorescents superactiniques, des lampes fluorescentes, des lampes à incandescence à argon, des lampes-éclairs, des lampes photographiques à faisceau large, des diodes électroluminescentes (DEL), des faisceaux électroniques et des rayons X. La distance entre la lampe et le substrat à exposer peut varier selon l'utilisation envisagée et le type et la puissance de la lampe, et peut être par exemple de 2 cm à 150 cm. Des sources de lumière laser, par exemple des lasers à excimère, comme des lasers à krypton F pour une exposition à 248 nm, sont particulièrement appropriés. On peut aussi utiliser des lasers dans le domaine visible. Ce procédé permet de produire des circuits imprimés dans l'industrie électronique, des plaques d'impression offset lithographique ou des plaques d'impression en relief, ainsi que des matériaux d'enregistrement d'images photographiques.

L'invention propose donc aussi un procédé de photopolymérisation de composés monomères, oligomères ou polymères non volatils ayant au moins une double liaison éthylénique, qui comprend l'irradiation d'une composition telle que décrite ci-dessus par de la lumière dans le domaine de 200 à 600 nm. L'invention concerne aussi l'utilisation des composés de formule II ou III comme photoamorceurs pour la photopolymérisation de composés monomères, oligomères ou polymères non volatils ayant au moins une double liaison éthylénique par irradiation avec une lumière dans le domaine de 200 à 600 nm.

L'invention propose aussi l'utilisation de la composition décrite ci-dessus dans un procédé de préparation de revêtements de surface pigmentés ou non pigmentés, d'encre d'imprimeries, par exemple d'encre de sérigraphie, d'encre d'impression offset, d'encre d'impression flexo, de revêtements en poudre, de plaques d'impression, d'adhésifs, de compositions dentaires, de guides d'ondes optiques, de commutateurs optiques, de systèmes d'essais de couleurs, de matériaux composites, de revêtements de câbles de fibres de verre, de stencils de sérigraphie, de résists, de filtres couleur, l'utilisation pour l'encapsulation de composants électriques et électroniques, pour la production de matériaux d'enregistrement magnétiques, pour la production d'objets en trois dimensions par stéréolithographie, pour des reproductions photographiques, et pour l'utilisation comme matériaux d'enregistrement d'images, en particulier pour des enregistrements holographiques,

pour des matériaux décolorants, pour des matériaux décolorants pour des matériaux d'enregistrement d'images, pour des matériaux d'enregistrement d'images utilisant des microcapsules.

L'invention concerne également un substrat revêtu qui a été revêtu sur au moins une surface à l'aide d'une composition telle que décrite ci-dessus, ainsi qu'un procédé de production photographique d'images en relief dans lequel on soumet un substrat revêtu à une exposition formant une image, puis on élimine les portions non exposées à l'aide d'un solvant. L'exposition formant une image peut s'effectuer à travers un masque ou au moyen d'un faisceau laser. L'exposition au moyen d'un faisceau laser est particulièrement intéressante ici.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention de manière plus détaillée, mais l'invention n'est pas censée se limiter aux exemples. Sauf indication contraire, les parties et les pourcentages se rapportent à la masse, comme dans le reste de la description et les revendications. Lorsque l'on fait référence à des radicaux alkyle ou alcoxy de plus de 3 atomes de carbone sans préciser l'isomère, on veut toujours parler de l'isomère n.

Exemple 1

Oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylisobutylphénylphosphine

A -20°C, on ajoute lentement goutte à goutte 40 ml (0,064 mol) de butyllithium 1,6 M à 9,5 g (0,058 mol) d'isobutylphénylphosphine dans 100 ml de tétrahydrofurane (THF). A la même température, on ajoute ensuite goutte à goutte 11,7 g (0,064 mol) de chlorure de 2,4,6-triméthylbenzoyle. Après avoir laissé le mélange se réchauffer à la température ambiante, on concentre la suspension réactionnelle orangée à l'évaporateur rotatif (Rotavap). On reprend le résidu dans 150 ml de toluène, et on le traite avec 13,1 g (0,116 mol) de peroxyde d'hydrogène à 30 %. On agite le mélange pendant 2 heures à une température de 20 à 30°C, après quoi la réaction est terminée. On verse l'émulsion réactionnelle dans de l'eau et on la lave avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis on la séche sur du sulfate de magnésium et on la filtre. On concentre le filtrat à l'évaporateur rotatif. On purifie le résidu sur du gel de silice et on le séche sous vide poussé. On obtient 11,8 g du composé du titre sous forme d'une huile jaune visqueuse.

RMN de ^{31}P : δ 28,94 ppm

RMN de ^1H , mesurée dans du CDCl_3 , δ (ppm): 7,37-7,79 (m), 6,70 (s), 1,98-2,23 (m), 1,93 (s) et 0,87-1,02 (q).

Exemple 2**Oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-(2,4,4-triméthylpentyl)phénylphosphine**

On prépare le composé de manière analogue au procédé décrit dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on utilise de la 2,4,4-triméthylpentylphosphine à la place de l'isobutylphénylphosphine.

5

RMN de ^{31}P : δ 28,86 ppm

RMN de ^1H , mesurée dans du CDCl_3 , δ (ppm): 7,37-7,80 (m), 6,69 (s), 2,01-2,45 (m), 1,93-1,94 (d), 0,91-1,43 (m) et 0,71-0,80 (d).

Exemple 3**10 (2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium**

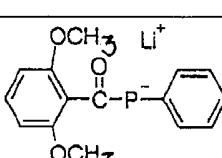
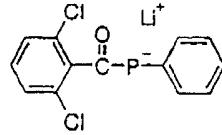
Sous argon et à l'abri de l'humidité, on introduit 14,0 g de lithium (2,00 mol) dans 250 ml de tétrahydrofurane à la température ambiante. Après avoir ajouté 1,25 g de naphtalène, on ajoute goutte à goutte 44,8 g (0,25 mol) de dichlorophénylphosphine en agitant à 20-25°C, et, après avoir agité pendant 4 heures, 15 on filtre la solution noire dans un ballon à trois tubulures à travers un fritté (porosité G2) à l'abri de l'humidité et sous argon comme gaz protecteur. On ajoute goutte à goutte 47,2 g (0,258 mol) de chlorure de 2,4,6-triméthylbenzoyle à la température ambiante, en l'espace de 30 minutes, en agitant et en refroidissant. On agite pendant 2 jours pour obtenir le composé du titre sous forme d'une solution rouge dans du 20 tétrahydrofurane.

RMN de ^{31}P δ 98,4 ppm.

Exemples 4-5

On obtient les composés des exemples 4 et 5 de manière analogue au procédé décrit dans l'exemple 3 à partir des produits de départ correspondants. Les composés et leurs caractéristiques spectroscopiques sont 25 indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple	Composé	RMN de ^{31}P δ Produit de départ
4		-45,232 ppm chlorure de 2,6-diméthoxybenzoyle
5		52,876 ppm chlorure de 2,6-dichlorobenzoyle

Exemple 6***2,4,6-triméthylbenzoylphénylphosphine***

On ajoute goutte à goutte 35 ml (0,022 mol) de la solution décrite dans l'exemple 3 à un mélange de toluène/eau et d'acide acétique. On sépare la phase organique, on la sèche sur du sulfate de magnésium et on la concentre à l'évaporateur rotatif sous argon. On distille un échantillon à 200°C et sous 0,02 mbar par distillation à l'étuve dans un tube à boules. On obtient le composé du titre sous forme d'une huile jaune visqueuse.

- 5 RMN de ^{31}P δ : -1,0 ppm
- 10 RMN de ^1H , mesurée dans C_6D_6 [ppm]: 2,05 (s), 2,14 (s), 4,82 (s), +5,61 (s) (1H sur le P), 6,55 (s), 7,04 (m), 7,40 (m).

Exemple 7***Oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-(2,6-diméthoxybenzoyl)phénylphosphine***

On ajoute goutte à goutte, en l'espace de 20 minutes, 4,4 g (0,022 mol) de chlorure de 2,6-diméthoxybenzoyle dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane à 35 ml (0,022 mol) de la solution obtenue selon l'exemple 3, à une température de 20-30°C. Après avoir continué à agiter le mélange pendant 2 heures, on concentre la suspension réactionnelle orangée à l'évaporateur rotatif. On reprend le résidu dans 50 ml de toluène, et on le traite avec 5,7 g (0,05 mol) de peroxyde d'hydrogène à 30 %. On continue à agiter le mélange pendant 2 heures à une température comprise entre 20 et 30°C, après quoi la réaction est terminée. On verse l'émulsion réactionnelle dans de l'eau et on la lave avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis on la sèche sur du sulfate de magnésium et on la filtre. On concentre le filtrat à l'évaporateur rotatif. On purifie le résidu sur du gel de silice et on le sèche sous vide poussé. On obtient 1,5 g du composé du titre sous forme d'un solide jaune ayant un point de fusion de 126-127°C.

- 20 RMN de ^{31}P : δ 6,89 ppm
- 25 RMN de ^1H , mesurée dans du CDCl_3 , [ppm]: 7,33-8,05 (m), 6,82 (s), 6,50-6,53 (d), 3,60 (s), 2,27 (s) et 2,18 (s).

30 **Exemples 8 à 49**

On obtient les composés des exemples 8 à 49 de manière analogue au procédé décrit dans l'exemple 7, avec les produits de départ correspondants. Les composés et les caractéristiques physiques sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2

Exem- ple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
8		(2,6-diméthoxybenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2,6-dichlorobenzoyle	RMN de ^{31}P : 32,08 RMN de ^1H : 7,2 (s), 7,23-8,05 (m), 6,46-6,49 (d) et 3,60 (s); Tf: 168-169°C
9		(2,6-dichlorobenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2,4,6-triméthylbenzoyle	RMN de ^{31}P : 5,78 RMN de ^1H : 7,33-7,94 (m), 7,13-7,16 (d), 6,68 (s), 2,11 (s) et 2,06 (s) Tf: 146-148°C
10		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de pivaloyle	RMN de ^{31}P : 32,552 RMN de ^1H : 7,43-7,92 (m), 6,78 (s), 2,236 (s), 2,18 (s) et 1,3 (s); -
11		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure d'anthracène-9-carbonyle	RMN de ^{31}P : 9,85 RMN de ^1H : 8,76 (s), 7,46-8,30 (m), 7,06 (s), 2,52 (s) et 2,37 (s) Tf: 181-182°C
12		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de diphenylacétyle	RMN de ^{31}P : 12,17 RMN de ^1H : 6,98-7,65 (m), 6,74 (s), 4,92 (s), 2,25 (s) et 1,94 (s) Tf: 148-149°C

Exemple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
13		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 1-naphtoyle	RMN de ^{31}P : 13,04 RMN de ^1H : 9,11-9,09 (s), 8,88-8,86 (d), 8,16-8,11 (m), 7,91-7,89 (m), 7,68-7,53 (m), 6,86 (s), 2,28 (s), 2,14 (s) -
14		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de benzyle	RMN de ^{31}P : 8,66 RMN de ^1H : 7,96-7,91 (m), 7,57-7,53 (m), 7,46-7,42 (m), 7,27 (s), 6,72 (s), 5,34-5,20 (q), 2,17 (s), 1,98 (s); -
15		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de méthyle	RMN de ^{31}P : 8,45 RMN de ^1H : 7,97-7,93 (m); 7,59-7,55 (m); 7,49-7,44 (m); 6,76 (s), 3,84 (s), 2,20 (s), 2,07 (s)
16		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate d'éthyle	RMN de ^{31}P : 8,5 RMN de ^1H : 1,35 (t), 2,15 (s), 2,27 (s), 4,41 (m), 6,84 (s), 7,53 (m), 7,64 (t), 8,03 (dd)
17		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2,4,6-triméthyl-1,5-dibenzoyle	RMN de ^{31}P : 8,30 RMN de ^1H : 7,18-7,80 (m), 7,31-7,47 (m), 6,71 (s), 2,11 (s), 2,05 (s)

Exemple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
18		(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine-lithium; dichlorure de phtaloyle	RMN de ^{31}P : 13,12 RMN de ^1H : 7,0-8,3 (m), 6,5 (s), 2,1 (s), et 1,6 (s) Tf: 202-203°C
19		(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine-lithium; chlorure de 3-(2-chlorophényl)-5-méthylisoxazole-4-carbonyle	RMN de ^{31}P : 9,16 RMN de ^1H : 7,19-7,71 (m), 6,71 (s), 2,73 (s), 2,18 (s), 2,05 (s); -
20		(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine-lithium; chlorure de 2,4,6-triisopropylbenzoyle	RMN de ^{31}P : 8,62 RMN de ^1H : 7,34-7,86 (m), 6,86 (s), 6,75 (s), 2,70-2,96 (m), 2,21 (s), 2,13 (s), 1,21-1,14 (d), 0,96-0,98 (d), 0,80-0,85 (d); -
21		(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine-lithium; chlorure de 2-éthoxy-1-naphtoyle	RMN de ^{31}P : 9,65 RMN de ^1H : 7,71-7,90 (m), 7,28-7,48 (m), 6,99-7,03 (d), 6,72 (s), 3,94-4,06 (m), 3,62-3,72 (m), 2,19 (s), 2,06 (s), 1,07-1,12 (t) Tf: 138-139°C
22		(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine-lithium; chlorure de 2-acétoxyisobutyryle	RMN de ^{31}P : 8,88 RMN de ^1H : 7,24-7,86 (m), 6,70 (s), 2,17 (s), 2,09 (s), 1,96 (s), 1,51 (s), 1,38 (s); -

Exem- ple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
23		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2-(trifluorométhyl)benzoyle	RMN de ^{31}P : 11,63 RMN de ^1H : 7,04-8,27 (m), 6,74 (s), 2,19 (s), 2,04 (s); -
24		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2-iodobenzoyle	RMN de ^{31}P : 11,53 RMN de ^1H : 7,10-8,27 (m), 6,71 (s), 2,19 (s), 2,03 (s); -
25		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 1-adamantanecarbonyle	RMN de ^{31}P : 10,66 RMN de ^1H : 7,85-7,91 (m), 7,42-7,58 (m), 6,79 (s), 2,26 (s), 2,19 (s), 1,72-2,06 (m); -
26		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 3-chloropivaloyle	- RMN de ^1H : 7,97-8,03 (m), 7,52-7,70 (m), 6,90 (s), 4,22-4,26 (d), 3,89-3,93 (d), 2,36 (s), 2,29 (s), 1,50 (s), 1,43 (s); -
27		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de diéthylcarbamyle	RMN de ^{31}P : 8,46 RMN de ^1H : 7,94-8,00 (m), 7,40-7,58 (m), 6,78 (s), 3,74-4,03 (m), 3,25-3,49 (m), 2,24 (s), 1,08-1,18 (m); Tf: 109-110°C

Exem- ple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
28		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de diphenylcarbamyle	RMN de ^{31}P : 10,53 RMN de ^1H : 7,69-7,75 (m), 7,10-7,49 (m), 6,78 (s), 2,24 (s), 2,20 (s); Tf: 153-154°C
29		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2-(benzoyloxyméthyl)benzoyle	RMN de ^{31}P : 13,48 RMN de ^1H : 8,73-8,75 (d), 7,91-8,04 (m), 7,34-7,57 (m), 6,73 (s), 5,59 (s), 2,18 (s), 2,02 (s); -
30		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2-méthylbenzoyle	RMN de ^{31}P : 13,57 RMN de ^1H : 8,59-8,62 (d), 8,02-8,08 (m), 7,27-7,65 (m), 6,83 (s), 2,54 (s), 2,28 (s), 2,10 (s); -
31		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2-fluoro-6-trifluorométhylbenzoyle	RMN de ^{31}P : 5,96 RMN de ^1H : 7,97-8,31 (m), 7,09-7,88 (m), 6,83 (s), 2,27 (s), 2,18 (s); Tf: 109-110°C
32		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorure de 2-(difluorométhylthio)benzoyle	RMN de ^{31}P : 10,89 RMN de ^1H : 8,20-8,23 (d), 7,35-8,17 (m), 6,74 (s), 2,19 (s), 2,08 (s), 2,04 (s); -

Exem- ple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
33		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de 9-fluorénylméthyle	RMN de ^{31}P : 8,37 RMN de ^1H : 7,11-7,94 (m), 6,76 (s), 4,55-4,57 (d), 4,16-4,21 (t), 2,20 (s), 2,05 (s); -
34		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de phényle	RMN de ^{31}P : 9,52 RMN de ^1H : 8,00-8,04 (m), 7,07-7,81 (m), 6,75 (s); 2,20 (s), 2,12 (s); -
35		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate d'isobutyle	RMN de ^{31}P : 8,99 RMN de ^1H : 7,92-7,97 (m), 7,44-7,56 (m), 6,75 (s), 4,02-4,10 (m), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,94-1,99 (m), 0,84-0,93 (m); -
36		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de 2-éthylhexyle	RMN de ^{31}P : 8,94 RMN de ^1H : 7,91-7,96 (m), 7,42-7,56 (m), 6,75 (s), 4,14-4,24 (m), 2,18 (s), 2,09 (s), 1,56-1,60 (m), 1,18-1,30 (m), 0,77-0,82 (m); -

Exem- ple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
37		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de 2-bromoéthyle	RMN de ^{31}P : 8,99 RMN de ^1H : 7,93-7,98 (m), 7,46-7,59 (m), 6,77 (s), 4,50-4,61 (m), 3,43-3,52 (m), 2,20 (s), 2,09 (s) Tf: 73-75°C
38		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate d'allyle	RMN de ^{31}P : 8,56 RMN de ^1H : 7,93-7,98 (m), 7,44-7,59 (m), 6,76 (s), 5,82-5,90 (m), 5,28 (d), 5,25 (d), 4,69-4,79 (m), 2,19 (s), 2,07 (s); -
39		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de butyle	RMN de ^{31}P : 8,81 RMN de ^1H : 7,92-7,97 (m), 7,44-7,56 (m), 6,76 (s), 4,21-4,33 (m), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,62 (quint), 1,31 (sext), 0,85 (t); -
40		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate d'octyle	RMN de ^{31}P : 8,75 RMN de ^1H : 7,92-7,97 (m), 7,43-7,57 (m), 6,76 (s), 4,22-4,32 (m), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,63 (quint), 1,18-1,28 (m), 0,80 (t); -

Ex.	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
41		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de 2,2,2-trichloro-1,1-diméthyléthyle	RMN de ^{31}P : 9,95 RMN de ^1H : 7,93-7,98 (m), 7,43-7,58 (m), 6,75 (s), 2,19 (s), 2,07 (s), 1,96 (s), 1,93 (s); Tf: 88-92°C
42		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de 2,2,2-trichloroéthyle	RMN de ^{31}P : 9,51 RMN de ^1H : 7,95-8,00 (m), 7,46-7,61 (m), 6,77 (s), 4,88 (d), 4,83 (d), 2,20 (s), 2,09 (s); -
43		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de cholestérol	RMN de ^{31}P : 7,48 RMN de ^1H : 7,92-7,98 (m), 7,43-7,58 (m), 6,76 (s), 5,32-5,34 (m), 4,77-4,84 (m), 2,32-2,51 (m), 2,20 (s), 2,08 (s), 0,96-1,96 (m), 0,94 (s), 0,84 (d), 0,79 (d), 0,60 (s); Tf: 58-62°C
44		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de 1-chloro-2-méthylpropyle	RMN de ^{31}P : 8,82 RMN de ^1H : 7,91-7,99 (m), 7,45-7,61 (m), 6,77 (s), 6,36 (d), 2,07-2,25 (m), 2,18 (s), 2,10 (s), 0,91-1,00 (m); -

Exemple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
45		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de p-tolyle	RMN de ^{31}P : 9,68 RMN de ^1H : 7,99-8,04 (m), 7,47-7,58 (m), 7,10 (d), 6,95 (d), 6,74 (s), 2,26 (s), 2,21 (s), 2,12 (s); -
46		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate d'isopropyle	RMN de ^{31}P : 8,49 RMN de ^1H : 7,92-7,97 (m), 7,43-7,57 (m), 6,76 (s), 5,22 (sept), 2,22 (s), 2,07 (s), 1,26 (d); -
47		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de propargyle	RMN de ^{31}P : 8,53 RMN de ^1H : 7,93-7,98 (m), 7,42-7,59 (m), 6,76 (s), 4,75-4,87 (m), 2,47 (t), 2,19 (s), 2,09 (s); -
48		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de néopentyle	RMN de ^{31}P : 9,08 RMN de ^1H : 7,92-7,97 (m), 7,43-7,58 (m), 6,76 (s), 3,97 (s), 2,19 (s), 2,09 (s), 0,88 (s); -

Exem- ple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* point de fusion
49		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chloroformate de (-)-menthyle	RMN de ^{31}P : 8,45 RMN de ^1H : 7,91-7,96 (m), 7,44-7,56 (m), 6,76 (s), 4,87-4,96 (m), 2,19 (s), 2,08 (s), 0,98-1,97 (m), 0,77-0,86 (m), 0,64-0,68 (m); -

* RMN de ^1H mesurée dans du CDCl_3 ,

Exemple 50

5 Oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylbenzylphénylphosphine

A une température de 20-30°C, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 20 minutes, 8,5 g (0,05 mol) de bromure de benzyle à 35 ml (0,022 mol) de la solution obtenue selon l'exemple 3. Après avoir continué à agiter le mélange pendant 2 heures, on concentre la suspension réactionnelle orangée à l'évaporateur rotatif. On reprend le résidu dans 50 ml de toluène, et on le traite avec 5,7 g (0,05 mol) de peroxyde d'hydrogène à 30 %. On agite le mélange pendant 2 heures à une température comprise entre 20 et 30°C, après quoi la réaction est terminée. On verse l'émulsion réactionnelle dans de l'eau et on la lave avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis on la sèche sur du sulfate de magnésium et on la filtre. On concentre le filtrat à l'évaporateur rotatif. On purifie le résidu sur du gel de silice et on le sèche sous vide poussé. On obtient 1,4 g du composé du titre sous forme d'un solide jaune ayant un point de fusion 113-114°C.

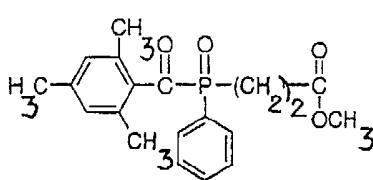
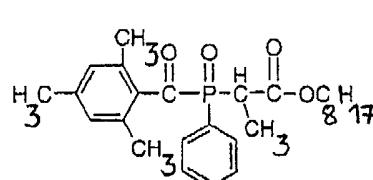
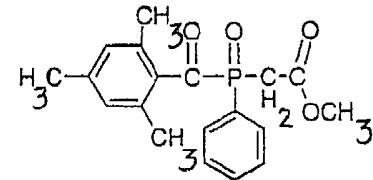
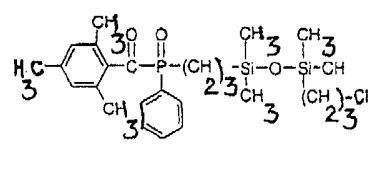
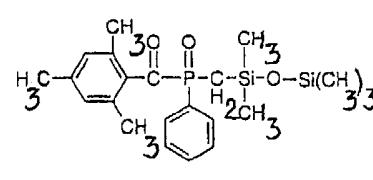
RMN de ^{31}P : δ 26,26 ppm

RMN de ^1H , mesurée dans du CDCl_3 , [ppm]: 7,16-7,83 (m), 6,63 (s), 3,43-3,88 (m), 2,13 (s) et 1,66 (s).

Exemples 51 à 60

On obtient les composés des exemples 51 à 60 de manière analogue au procédé décrit dans l'exemple 50, avec les produits de départ correspondants. Les composés et leurs caractéristiques physiques sont indiqués dans le tableau 3.

Tableau 3

Exemple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]*
56		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; 3-bromopropionate de méthyle	RMN de ^{31}P : 27,96 RMN de ^1H : 7,42-7,78 (m), 6,72 (s), 3,60 (s), 2,50-2,65 (m), 2,19 (s) et 1,95 (s)
57		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; 2-bromopropionate d'octyle	RMN de ^{31}P : 18,63 RMN de ^1H : 7,20-7,78 (m), 6,72 (s), 3,96-4,03 (m), 3,48-3,54 (m), 2,17 (s), 2,06 (s), 1,02-1,58 (m) et 0,54-0,77 (m)
58		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; bromoacétate de méthyle	RMN de ^{31}P : 22,29 RMN de ^1H : 7,32-7,74 (m), 6,65 (s), 3,18-3,74 (m), 2,09 (s) et 1,93 (s)
59		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; 1,3-bis(chloropropyl)tetramethyldisiloxane	RMN de ^{31}P : 29,36 RMN de ^1H : 7,45-7,84 (m), 6,77 (s), 3,44-3,49 (t), 2,24-2,44 (m), 2,24 (s), 2,0 (s), 1,69-1,77 (m), 0,53-0,69 (m) et 0,0 (s)
60		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; chlorométhylpentamethyldisiloxane	RMN de ^{31}P : 28,32 RMN de ^1H : 7,47-7,86 (m), 6,78 (s), 2,25 (s), 2,01 (s), 1,69-1,98 (m), 0,22 (s), 0,05 (s) et 0,0 (s)

Exemple 61*Oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyl-(5-trifluorométhyl)pyrid-2-ylphénylphosphine*

A une température de 20-30°C, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de

20 minutes, 4,0 g (0,022 mol) de 2-chloro-5-trifluorométhylpyridine, en solution dans 20 ml de tétrahydrofurane, à 35 ml (0,022 mol) de la solution obtenue selon l'exemple 3. Après avoir continué à agiter le mélange pendant 2 heures, on concentre la suspension réactionnelle orangée à l'évaporateur rotatif. On reprend le résidu dans 5 50 ml de toluène, et on le traite avec 5,7 g (0,05 mol) de peroxyde d'hydrogène à 30 %. On agite le mélange pendant 2 heures à une température comprise entre 20 et 30°C, après quoi la réaction est terminée. On verse l'émulsion réactionnelle dans de l'eau et on la lave avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis on la sèche sur du sulfate de magnésium et on la filtre. On concentre le 10 filtrat à l'évaporateur rotatif. On purifie le résidu sur du gel de silice et on le sèche sous vide poussé. On obtient 1,5 g du composé du titre sous forme d'une résine jaune. RMN de ^{31}P : δ 10,42 ppm
RMN de ^1H , mesurée dans du CDCl_3 , [ppm]: 8,98 (s), 7,37-8,14 (m), 6,69 (s), 2,15 (s) et 2,01 (s).

15 Exemples 62 et 63

On obtient les composés des exemples 62 et 63 de manière analogue au procédé décrit dans l'exemple 61, avec les produits de départ correspondants. Les composés et leurs caractéristiques physiques sont indiqués dans le tableau 4.

Tableau 4

20

Exem-ple	Composé	Produits de départ	δ RMN [ppm]* Point de fusion
62		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; 2,3,5-trichlorothioxanthone	RMN de ^{31}P : 29,03 RMN de ^1H : 7,33-8,39 (m), 6,69 (s), 2,20 (s) et 2,15 (s); Tf: 172-173°C
63		(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine-lithium; 2-chloro-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-[1,3,5]-triazine	RMN de ^{31}P : 14,65 RMN de ^1H : 8,11-8,17 (m), 7,51-7,66 (m), 7,10-7,14 (m), 6,84 (s), 2,56 (s), 2,38 (s), 2,28 (s), 2,15 (s); Tf: 153-154°C

Exemple 64***Ester de S-4-méthylphényle de l'acide phényl-(2,4,6-triméthylbenzoyl)thiophosphinique***

A une température de 20-30°C, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 5 minutes, 4,8 g (0,025 mol) de chlorure de 4-toluenesulfonyle, en solution dans 20 ml de toluène, à 35 ml (0,025 mol) de la solution décrite dans l'exemple 3. On chauffe la suspension réactionnelle de couleur jaune-brun à 40°C et, après avoir continué à agiter le mélange pendant 2 heures, on le concentre à l'évaporateur rotatif. On reprend le résidu dans 50 ml de toluène et on le lave avec de l'eau et une solution 10 aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis on le sèche sur du sulfate de magnésium et on le filtre. On concentre le filtrat à l'évaporateur rotatif. On purifie le résidu sur du gel de silice et on le sèche sous vide poussé. On obtient le composé du titre sous forme d'une résine jaune.

- RMN de ^{31}P : 34,79
15 RMN de ^1H : 7,80-7,86 (m), 7,31-7,48 (m), 6,96-6,99 (d), 6,67 (s), 2,21 (s), 2,13 (s), 1,84 (s).

Exemple 65

On prépare une composition de revêtement blanc durcissable aux UV en mélangeant

- 20 67,5 parties d'un oligomère acrylate de polyester (EBECRYL® 830, UCB, Belgique)
5,0 parties de diacrylate d'hexanediol
2,5 parties de triacrylate de triméthylolpropane
25,0 parties de dioxyde de titane de type rutile (R-TC2®, Tioxide, France)
2,0 parties du photoamorceur de l'exemple 7.

- 25 On applique le revêtement sur une feuille d'aluminium, prérevêtue par couchage sur bande, à l'aide d'une racle à fente de 100 µm, puis on le durcit. On effectue le durcissement en faisant passer deux fois l'échantillon, sur une bande transporteuse se déplaçant à une vitesse de 10 m/mn, sous une lampe à mercure moyenne pression de 80 W/cm (Hanovia, USA). On détermine ensuite la dureté au pendule selon König (norme DIN 53157) en secondes. La dureté au pendule est une mesure du durcissement à cœur de la composition. Le durcissement effectué est d'autant plus efficace que les valeurs sont élevées. On obtient une valeur de 161 s. Après la première détermination de la dureté au pendule, on soumet l'échantillon à une 30 exposition ultérieure sous des lampes à mercure basse pression du type TL 40W/03 (Philips; maximum d'émission de 430 nm), et, au bout de 15

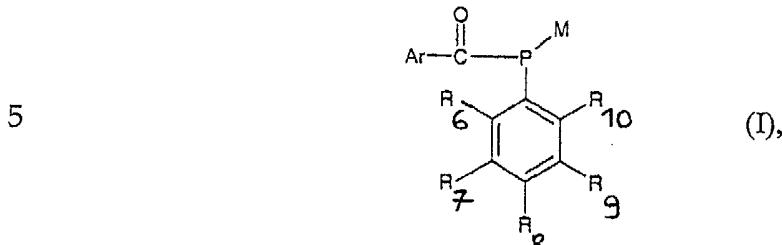
minutes, on détermine à nouveau la dureté au pendule. Après l'exposition ultérieure, on obtient une valeur de 181 s.

Exemple 66

On incorpore 2 parties du composé selon l'exemple 58 à la place
5 du photoamorceur de l'exemple 7 dans la formulation photodurcissable
décrise dans l'exemple 65, et on applique la formulation sur une feuille
d'aluminium prérevêtue par couchage sur bande de la manière décrite dans
l'exemple 65. On effectue le durcissement en faisant passer quatre fois
10 l'échantillon, sur une bande transporteuse se déplaçant à une vitesse de 10
m/mn, sous une lampe à mercure moyenne pression de 80 W/cm (Hanovia,
USA). On détermine l'indice de jaunissement de l'échantillon ainsi durci
selon la norme ASTMD 1925-88. On obtient une valeur de 2,0.

REVENDICATIONS

1. Composé de formule I



dans laquelle

Ar est un radical ; ou Ar est un radical cyclopentyle, cyclohexyle,

10 naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène;

15 R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁ ou halogène, ou deux des radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et/ou R₅ forment dans chaque cas un radical alkylène en C₁-C₂₀ pouvant être interrompu par O, S ou NR₁₄;

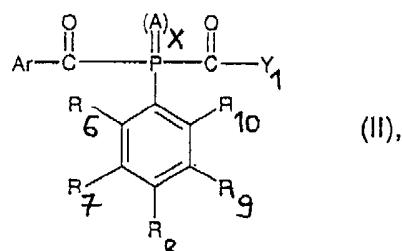
20 R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₂₀; un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs, et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un radical OR₁₁, phényle ou halogène;

25 R₁₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH;

R₁₄ est un atome d'hydrogène ou un radical phényle, alkyle en C₁-C₁₂ ou alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH; et

M est un atome d'hydrogène, de Li, de Na ou de K.

2. Composé de formule II



5 dans laquelle

A est O ou S;

x est 0 ou 1;

Ar est un radical ; ou Ar est un radical cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

10 R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène;

15 R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁ ou halogène; ou deux des radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et/ou R₅ forment dans chaque cas un radical alkylène en C₁-C₂₀ pouvant être interrompu par O, S ou NR₁₄;

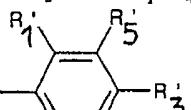
20 R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₂₀; un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs, et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un radical OR₁₁, phényle ou halogène;

25 R₁₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH;

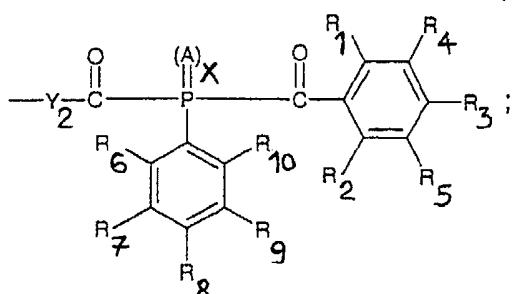
Y₁ est un radical alkyle en C₁-C₁₈ éventuellement substitué par un ou plusieurs

radicaux phényle; un radical halogénoalkyle en C₁-C₁₈; un radical alkyle en C₂-C₁₈ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et pouvant être substitué par OH et/ou SH; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₈ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène; un radical alcényle en C₂-C₁₈; un radical naphthyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

5

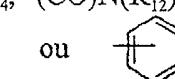
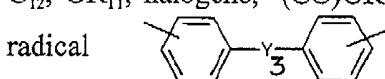
ou Y₁ est un radical OR₁₁, N(R₁₆)(R₁₇), —— ou

10



15

Y₂ est une liaison directe; un radical alkylène en C₁-C₁₈ éventuellement substitué par phényle; un radical cycloalkylène en C₄-C₁₈ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène et/ou phényle; un radical cycloalcénylène en C₅-C₁₈ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène et/ou phényle; un radical phénylène éventuellement substitué une à quatre fois par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène, -(CO)OR₁₄, -(CO)N(R₁₂)(R₁₃) et/ou phényle; ou Y₂ est un radical



ces radicaux étant éventuellement substitués une à quatre fois sur l'un des cycles aromatiques ou sur les deux par alkyle en C₁-C₁₂, OR₁₁, halogène et/ou phényle;

20

Y₃ est O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, (CO) ou une liaison directe; R₁₂ et R₁₃ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle ou benzyle, ou un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₁₂ et R₁₃ forment ensemble un radical alkylène en C₃-C₅ qui peut être interrompu par O, S ou NR₁₄;

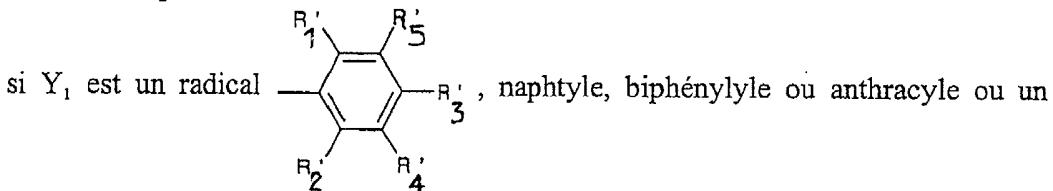
25

R₁₄ est un atome d'hydrogène ou un radical phényle, alkyle en C₁-C₁₂ ou alkyle en C₂-C₁₂ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué

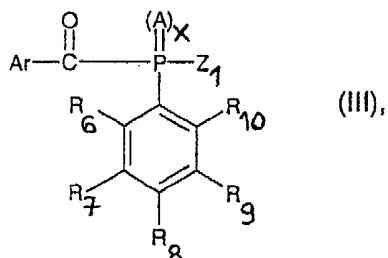
par OH et/ou SH;

R₁' et R₂' ont indépendamment l'un de l'autre les mêmes significations que celles données pour R₁ et R₂; et

R₃', R₄' et R₅' ont indépendamment les uns des autres les mêmes significations que celles données pour R₃, R₄ et R₅;
à condition que



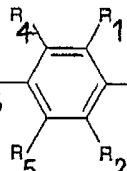
10 3. Composé de formule III



dans laquelle

A est O ou S;

15 x est 0 ou 1;

Ar est un radical ; ou Ar est un radical cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou un noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons contenant O, S ou N, les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, naphtyle, biphenylyle ou anthracyle ou le noyau hétérocyclique de 5 ou 6 chaînons

20 contenant O, S ou N étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

R₁ et R₂ sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène;

25 R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁ ou halogène; ou deux des radicaux R₁, R₂, R₃, R₄ et/ou R₅ forment dans chaque cas un radical alkylène en C₁-C₂₀ pouvant être

interrompu par O, S ou NR₁₄;

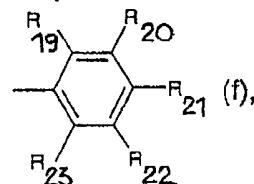
R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C₁-C₂₀; un radical alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs, et éventuellement substitué par OH et/ou SH; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un radical OR₁₁, halogène ou phényle éventuellement substitué une ou plusieurs fois par alkyle en C₁-C₄;

R₁₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, cycloalkyle en C₃-C₈, phényle, benzyle ou alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH;

Z₁ est un radical alkyle en C₁-C₂₄ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), phényle, halogène, CN, NCO, —C(=O)—CH₂,

$\begin{array}{c} A \\ || \\ \text{—C—R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} A \\ || \\ \text{—C—OR}_{18} \end{array}$ et/ou $\begin{array}{c} A_1 \\ || \\ \text{—C—N(R}_{18})_2 \end{array}$; ou Z₁ est un radical alkyle en C₂-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄ et éventuellement substitué par OR₁₅, SR₁₅, N(R₁₆)(R₁₇), phényle, halogène, —C(=O)—CH₂,

$\begin{array}{c} A \\ || \\ \text{—C—R}_{18} \end{array}$, $\begin{array}{c} A \\ || \\ \text{—C—OR}_{18} \end{array}$ et/ou $\begin{array}{c} A_1 \\ || \\ \text{—C—N(R}_{18})_2 \end{array}$; ou Z₁ est un radical OR₁₁, —C(=O)—NR₁₆(R₁₇), —C(=O)—OR_{11a} ou —C(=O)—N(R_{18a})(R_{18b}); ou Z₁ est un radical cycloalkyle en C₃-C₂₄ éventuellement substitué par alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène; un radical alcényle en C₂-C₂₄ éventuellement substitué par aryle en C₆-C₁₂, CN, (CO)OR₁₅ ou (CO)N(R₁₈)₂; ou Z₁ est un radical cycloalcényle en C₃-C₂₄ ou l'un des radicaux



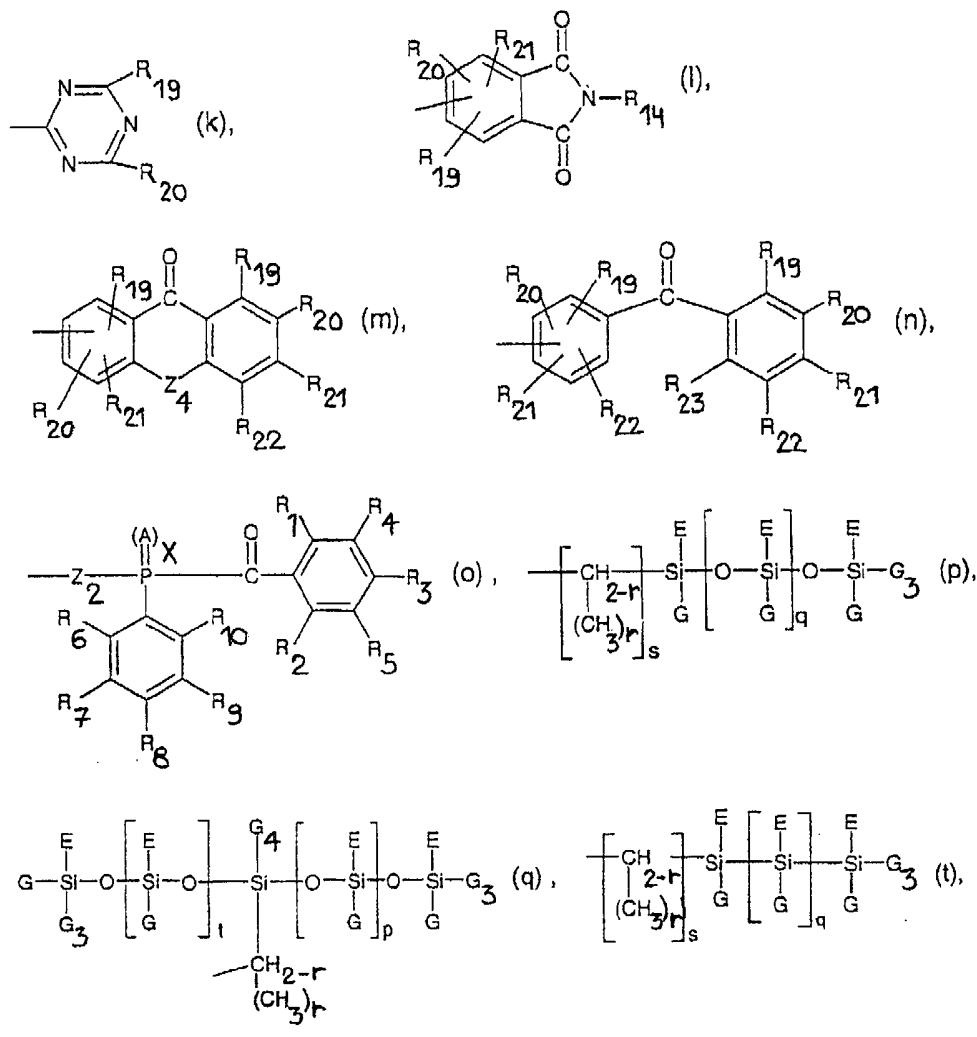
(f),

R₁₉
|
—Z—
|
R₂₃

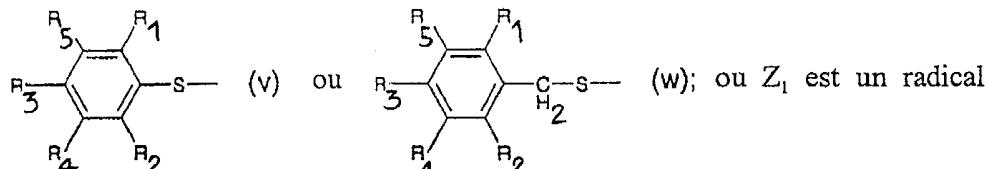
R₁₉ R₂₀
| |
C=C
| |
R₂₁ R₂₂ (g),

R₁₉ R₂₀
| |
C=C
| |
R₂₁ R₂₂ (h),

R₁₉ R₂₀
| |
C=N
| |
R₂₁ R₂₂ (i),



5



10 (v) ou (w); où Z₁ est un radical alkylthio en C₁-C₂₄ dans lequel le radical alkyle est non interrompu ou interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O ou S non consécutifs, et est éventuellement substitué par OR₁₅, SR₁₅ et/ou halogène;

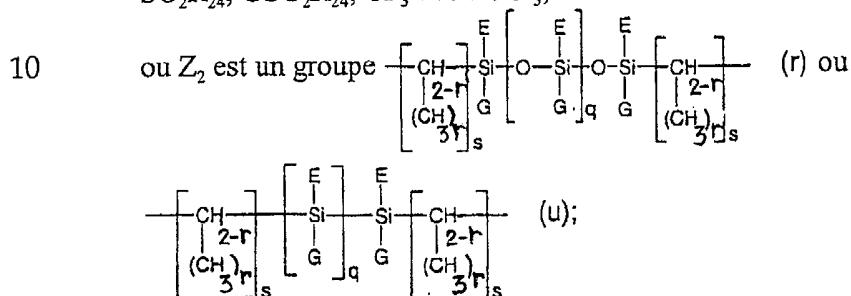
A₁ est O, S ou NR₁₈;

15 Z₂ est un radical alkylène en C₁-C₂₄; alkylène en C₂-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; alcényle en C₂-C₂₄; alcényle en C₂-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; cycloalkylène en C₃-C₂₄; cycloalkylène en C₃-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou NR₁₄; cycloalcényle en C₃-C₂₄; cycloalcényle en C₃-C₂₄ interrompu une ou plusieurs fois par O, S ou

NR_{14} ; les radicaux alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, alcénylène en $\text{C}_2\text{-C}_{24}$, cycloalkylène en $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ et cycloalcénylène en $\text{C}_3\text{-C}_{24}$ étant éventuellement substitués par OR_{11} , SR_{11} , $\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$ et/ou halogène; ou Z_2 est l'un des radicaux



5 étant éventuellement substitués sur le cycle aromatique par des radicaux alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH; OR_{11} ; SR_{11} ; $\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$; phényle; halogène; NO_2 ; CN; (CO)- OR_{18} ; (CO)- R_{18} ; (CO)- $\text{N}(\text{R}_{18})_2$; SO_2R_{24} ; $\text{OSO}_2\text{R}_{24}$; CF_3 et/ou CCl_3 ;



Z_3 est CH_2 , CHCH_3 ou $\text{C}(\text{CH}_3)_2$;

Z_4 est S, O, CH_2 , C=O , NR_{14} ou une liaison directe;

Z_5 est S, O, CH_2 , CHCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, CO, SO ou SO_2 ;

15 Z_6 et Z_7 sont indépendamment l'un de l'autre CH_2 , CHCH_3 ou $\text{C}(\text{CH}_3)_2$;

r est 0, 1 ou 2;

s est un nombre de 1 à 12;

q est un nombre de 0 à 50;

t et p sont chacun un nombre de 0 à 20;

20 E, G, G_3 et G_4 représentent indépendamment les uns des autres un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ non substitué ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ halogéné, ou un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_{11a} est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ substitué une ou plusieurs fois par OR_{15} , halogène ou $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{CH}_2$; ou un radical alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ interrompu une ou plusieurs fois par

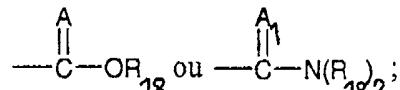
25 des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué une ou plusieurs fois par OR_{15} , halogène ou $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{CH}_2$; ou un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ ou

alcyne en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$; ou un radical cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ substitué une ou plusieurs fois par des radicaux alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou halogène; ou un radical aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux

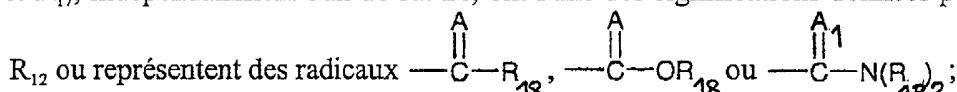
halogène, NO_2 , alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, OR_{11} ou $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$; ou un radical alkylaryle en $\text{C}_7\text{-C}_{16}$ ou arylcycloalkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{16}$;

R_{14} est un atome d'hydrogène ou un radical phényle, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH et/ou SH;

5 R_{15} a l'une des significations données pour R_{11} ou est un radical $\begin{array}{c} \text{A} \\ || \\ -\text{C}-\text{R}_{18} \end{array}$,



R_{16} et R_{17} , indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour



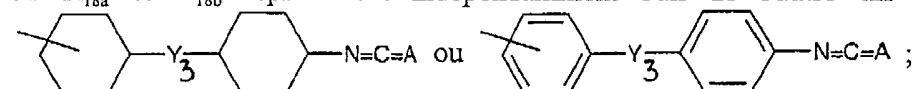
10 R_{18} est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{24}$, alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_8$, phényle ou benzyle, ou un radical alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ interrompu une ou plusieurs fois par O ou S et éventuellement substitué par OH;

R_{18a} et R_{18b} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ substitué une ou plusieurs fois par des radicaux OR_{15} ,

15 halogène, styryle, méthylstyryle, $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ ou $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$; ou un radical alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux OR_{15} , halogène, styryle, méthylstyryle, $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ ou $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$; ou un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$,

20 ou un radical cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ substitué par $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ ou $-\text{CH}_2\text{-N}=\text{C}=\text{A}$ et éventuellement substitué en outre une ou plusieurs fois par des radicaux alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; ou un radical aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par des radicaux halogène, NO_2 , alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, OR_{11} , $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$, $-\text{CH}_2\text{-N}=\text{C}=\text{A}$ ou $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{18}$; ou un radical arylalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{16}$; ou les deux groupes R_{18a} et R_{18b} forment ensemble un radical arylcycloalkyle en $\text{C}_8\text{-C}_{16}$;

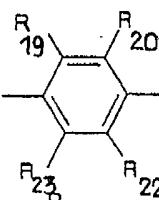
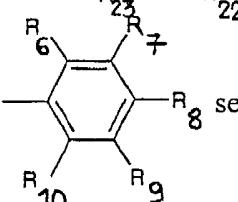
25 ou R_{18a} et R_{18b} représentent indépendamment l'un de l'autre un radical



Y_3 est O, S, SO_2 , CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CHCH_3 , $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, (CO) ou une liaison directe;

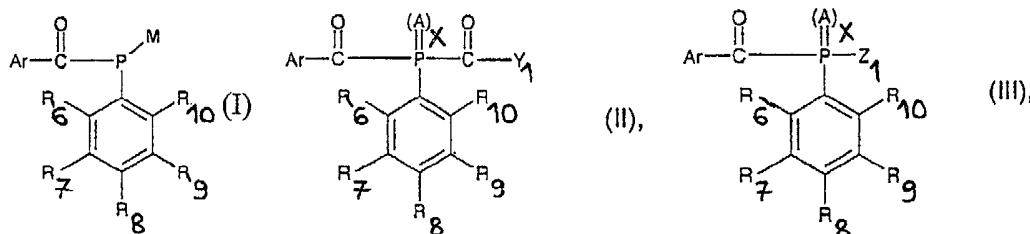
R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} et R_{23} ont la signification donnée pour R_6 ou représentent un radical NO_2 , CN , SO_2R_{24} , $\text{OSO}_2\text{R}_{24}$, CF_3 , CCl_3 ou halogène;

30 R_{24} est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ halogéné, phényle ou phényle substitué par OR_{15} et/ou SR_{15} ;

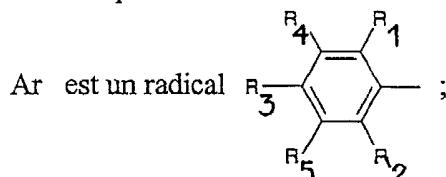
à condition que, lorsque Z_1 est un radical ——, celui-ci ne soit pas identique à l'autre radical aromatique —— se trouvant sur l'atome de phosphore.

4. Composé ayant l'une des formules I, II ou III

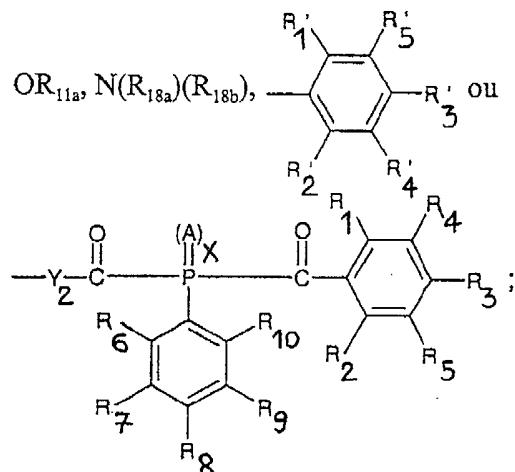
5



dans lesquelles



- 10 R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou halogène;
 R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- 15 R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , OR₁₁ ou phényle;
 R₁₁ représente un radical alkyle en C_1-C_4 , alcényle en C_2-C_8 ou benzyle;
- M est un atome d'hydrogène ou de Li;
- A est O ou S;
- x est 1;
- 20 Y₁ est un radical alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux phényle; ou Y₁ est un radical naphtyle, anthracyle, OR₁₁, N(R₁₆)(R₁₇),



Y_2 est un radical phényle éventuellement substitué une à quatre fois par alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

5 R_1' et R_2' ont indépendamment l'un de l'autre les mêmes significations que celles données pour R_1 et R_2 ; et

R_3', R_4' et R_5' ont indépendamment les uns des autres les mêmes significations que celles données pour R_3, R_4 et R_5 ;

à condition que

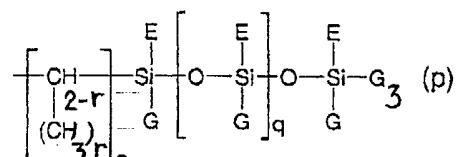
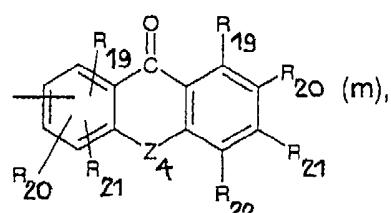
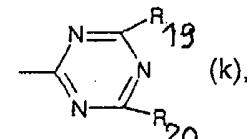
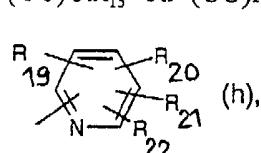
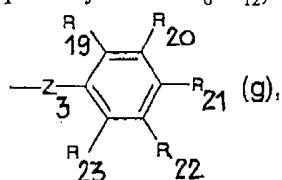
10 si Y_1 est un radical , naphtyle ou anthracyle, celui-ci ne soit pas

identique à Ar de l'autre groupe benzoyle se trouvant sur l'atome de phosphore;

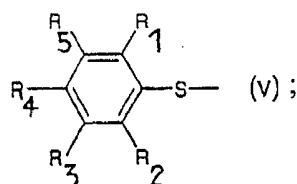
Z_1 est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ substitué par phényle, halogène

ou $\text{C}(=\text{O})-\text{OR}_{18}$; ou Z_1 est un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_8$ éventuellement substitué

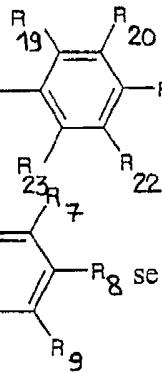
par aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, CN , $(\text{CO})\text{OR}_{15}$ ou $(\text{CO})\text{N}(\text{R}_{18})_2$; ou Z_1 est un radical



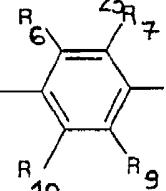
ou



à condition que, lorsque Z_1 est un radical —



identique à l'autre radical aromatique —

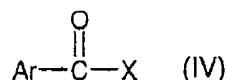


phosphore;

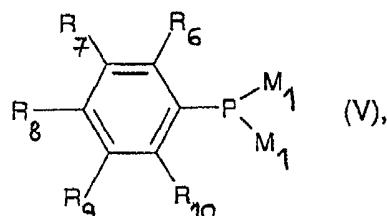
- 5 Z_3 est CH_2 ;
- Z_4 est S;
- r est O;
- s est un nombre de 1 à 4;
- q est un nombre de 0 à 4;
- 10 E, G, G_3 et G_4 représentent indépendamment les uns des autres un substituant alkyle en $C_1\text{-}C_4$ ou alkyle en $C_1\text{-}C_4$ chloré;
- R_{11a} est un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$ substitué par OR_{15} , halogène ou $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_2$; ou un radical alcényle en $C_2\text{-}C_6$, cycloalkyle en $C_3\text{-}C_6$ ou arylalkyle en $C_7\text{-}C_{12}$; ou un radical aryle en $C_6\text{-}C_{10}$ éventuellement substitué une ou plusieurs fois par alkyle en $C_1\text{-}C_4$;
- 15 R_{15} est un radical alkyle en $C_1\text{-}C_8$ ou $(\text{CO})R_{18}$;
- R_{16} et R_{17} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $C_1\text{-}C_8$, alcényle en $C_2\text{-}C_6$, cycloalkyle en $C_3\text{-}C_6$, phényle ou benzyle; ou R_{16} et R_{17} forment ensemble un radical alkylène en $C_3\text{-}C_5$ éventuellement interrompu par O, S ou NR_{18} ;
- 20 R_{18} est un radical alkyle en $C_1\text{-}C_8$ ou alcényle en $C_2\text{-}C_8$;
- R_{18a} et R_{18b} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle en $C_1\text{-}C_8$ substitué par des radicaux OR_{15} , halogène, $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ ou $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_2$; ou un radical alcényle en $C_2\text{-}C_8$; ou un radical cycloalkyle en $C_5\text{-}C_{12}$ substitué par $-\text{N}=\text{C}=\text{A}$ ou $-\text{CH}_2\text{-N}=\text{C}=\text{A}$ et éventuellement substitué en outre une ou plusieurs fois par méthyle; ou un radical aryle en $C_6\text{-}C_{10}$ éventuellement substitué par alkyle en $C_1\text{-}$

C_4 et/ou $-N=C=A$; ou un radical arylalkyle en C_7-C_{12} ;
 R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} et R_{23} représentent des atomes d'hydrogène ou des radicaux CF_3 , CCl_3 ou halogène.

5. Procédé de préparation sélective de composés de formule I
 selon la revendication 1, selon lequel
 (1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV



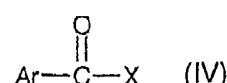
- 10 dans laquelle Ar a la définition donnée dans la revendication 1, et
 X est Cl ou Br;
 avec une arylphosphine dimétallée de formule V



- 15 dans laquelle R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} ont la définition donnée dans la revendication 1; et
 M_1 est Na, Li ou K;
 dans le rapport molaire 1:1; et
 20 (2) dans le cas approprié, on effectue ensuite une hydrolyse si l'on veut obtenir des composés de formule I dans lesquels M est un atome d'hydrogène.

6. Utilisation des composés de formule I comme produits de départ pour la préparation de mono- ou bisacylphosphines, d'oxydes de mono- ou bisacylphosphines ou de sulfures de mono- ou bisacylphosphines.

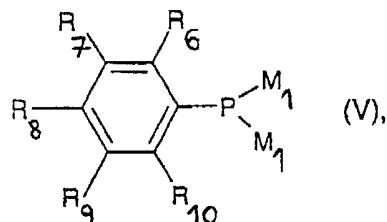
- 25 7. Procédé de préparation de composés de formule II selon la revendication 2, selon lequel
 (1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV



- 30 dans laquelle Ar a la définition donnée dans la revendication 2, et

X est Cl ou Br,

avec une arylphosphine dimétallée de formule V



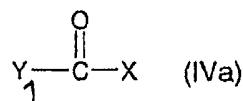
5

dans laquelle R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ ont la définition donnée dans la revendication 2; et

M₁ est Na, Li ou K;

dans un rapport molaire d'environ 1:1; et

- 10 (2) on fait ensuite réagir le produit avec un halogénure d'acyle de formule IVa



dans laquelle

Y₁ a la définition donnée dans la revendication 2; et

- 15 X a la définition donnée ci-dessus;

à condition que l'halogénure d'acyle de formule IV ne soit pas identique à l'halogénure de l'acyle de formule IVa;

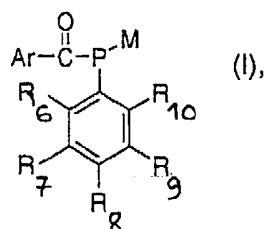
dans un rapport molaire d'environ 1:1; et

- 20 (3) si on veut obtenir des composés de formule II dans lesquels A est l'oxygène ou le soufre, on effectue ensuite une oxydation ou une sulfuration des phosphines obtenues.

8. Procédé de préparation de composés de formule II dans lesquels A est un atome d'oxygène et x est 1, selon lequel

- (1) on fait réagir un composé de formule (I) selon la revendication 1

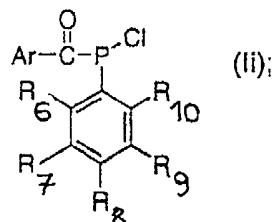
25



où Ar, M, R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ ont la définition indiquée dans la revendication

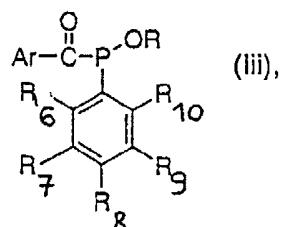
1,

avec du phosgène pour obtenir le chlorure de phosphine correspondant (Ii)



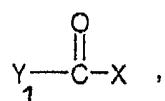
5

- (2) on fait ensuite réagir ce composé avec un alcool pour obtenir le composé de formule (Iii)



10 dans laquelle R est le radical d'un alcool; et

- (3) on fait réagir le composé de formule (Iii) obtenu avec un halogénure d'acyle



15 dans lequel

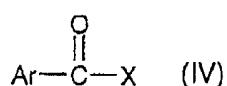
Y_1 a la définition donnée dans la revendication 2, mais n'est pas identique à Ar de la formule (I), et

X est Cl ou Br,

pour obtenir le composé de formule II.

20 9. Procédé de préparation de composés de formule III, selon lequel

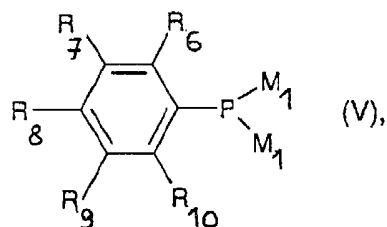
- (1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV



25 dans laquelle Ar a la définition donnée dans la revendication 3, et

X est Cl ou Br,

avec une arylphosphine dimétallée de formule V

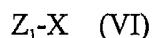


dans laquelle R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} ont la définition donnée dans la revendication 1; et

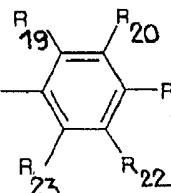
5 M_1 est Na, Li ou K;

dans un rapport molaire d'environ 1:1; et

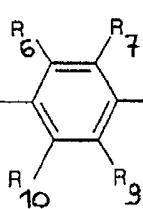
(2) on fait ensuite réagir le produit avec un composé de formule VI



10 dans laquelle Z_1 a la définition donnée dans la revendication 3, à l'exception des groupes (v), (w) et alkylthio en C_1-C_{24} ; et
 X a la définition donnée ci-dessus;



à condition que, si Z_1 est un radical ————— ce radical ne soit pas



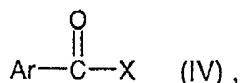
identique au radical ————— de la formule V;

15 dans un rapport molaire d'environ 1:1; et

(3) si on veut obtenir des composés de formule III dans lesquels A représente l'oxygène ou le soufre, on effectue ensuite une oxydation ou une sulfuration des phosphines obtenues.

10. Procédé de préparation de composés de formule III selon la revendication 3 dans lesquels Z_1 est un radical alkyle en C_2-C_{24} , selon lequel

20 (1) on fait réagir un halogénure d'acyle de formule IV

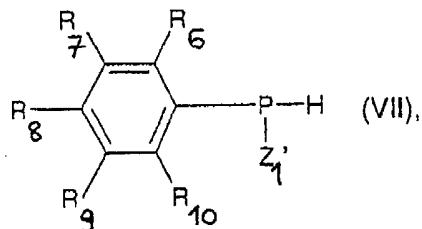


dans laquelle

Ar a la définition donnée dans la revendication 3, et

25 X est Cl ou Br;

avec une phosphine asymétrique de formule VII

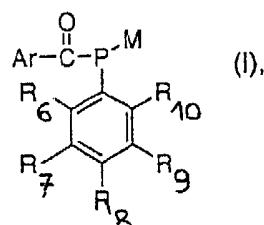


dans laquelle

- 5 R_6, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont la définition indiquée dans la revendication 1, et
 Z_1' est un radical alkyle en C_1-C_{24} ;
 dans un rapport molaire d'environ 1,1, en présence d'une base, pour obtenir
 l'acylphosphine correspondante; et
 (2) on soumet ensuite l'acylphosphine ainsi obtenue à une oxydation ou à une
 10 sulfuration.

11. Procédé de préparation de composés de formule III dans lesquels A est un atome d'oxygène et x est 1, selon lequel

- (1) on fait réagir un composé de formule (I) selon la revendication 1

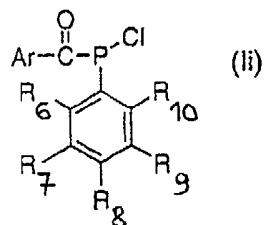


15

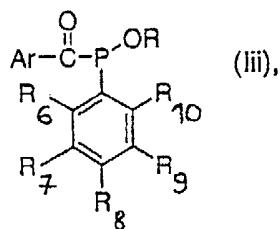
dans laquelle Ar, M, R_6, R_7, R_8, R_9 et R_{10} ont la définition indiquée dans la revendication 1,

avec du phosgène pour obtenir le chlorure de phosphine correspondant (II)

20



- (2) on fait ensuite réagir ce composé avec un alcool pour obtenir le composé de formule (III)



dans laquelle R est le radical d'un alcool; et

- (3) on fait réagir le composé de formule (iii) obtenu avec un organohalogénure



5 dans lequel

Z_1 a la définition donnée dans la revendication 3, mais n'est pas identique à Ar de la formule (I), et

X est Cl ou Br,

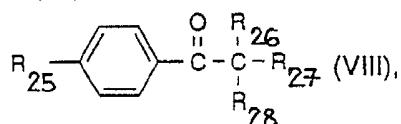
pour obtenir le composé de formule III.

10 12. Composition photodurcissable comprenant

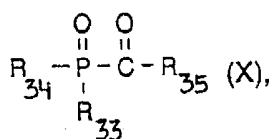
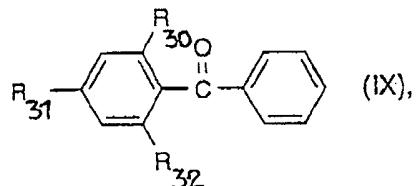
- (a) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique, et
 (b) au moins un composé de formule II ou III comme photoamorceur.

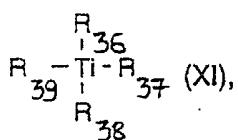
13. Composition photodurcissable selon la revendication 13 comprenant, en plus des constituants (a) et (b), d'autres photoamorceurs (c) et/ou d'autres additifs (d).

14. Composition photodurcissable selon la revendication 13, comprenant, comme autre photoamorceur (c), au moins un composé ayant l'une des formules VIII, IX, X, XI



20

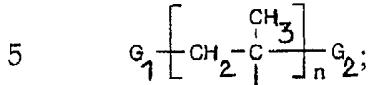




dans lesquelles

R_{25} est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} , CH_3

- $OCH_2CH_2-OR_{29}$, morpholino, SCH_3 , un groupe $H_2C=C-$ ou un groupe



n a une valeur de 2 à 10;

G_1 et G_2 représentent indépendamment l'un de l'autre des groupes terminaux de l'unité polymère, en particulier un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

R_{26} est un radical hydroxyle, alcoxy en C_1-C_{16} , morpholino, diméthylamino ou - $O(CH_2CH_2O)_m$ -alkyle en C_1-C_{16} ;

10 R_{27} et R_{28} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_6 , phényle, benzyle, alcoxy en C_1-C_{16} ou - $O(CH_2CH_2O)_m$ -alkyle en C_1-C_{16} , ou R_{27} et R_{28} forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle cyclohexyle;

15 m est un nombre de 1 à 20;

R_{26} , R_{27} et R_{28} n'étant pas tous alcoxy en C_1-C_{16} ou - $O(CH_2CH_2O)_m$ -alkyle en C_1-C_{16} simultanément, et

16 R_{29} est un atome d'hydrogène ou un radical $\begin{array}{c} O \\ || \\ C-CH=CH_2 \end{array}$ ou $\begin{array}{c} O \\ || \\ C-C=CH_2 \end{array}$;

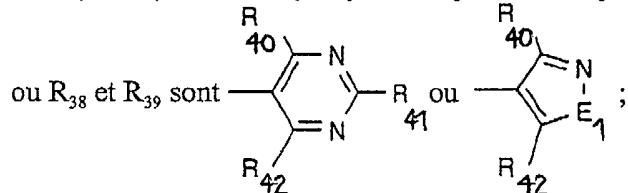
20 R_{30} et R_{32} sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

R_{31} est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou phénylthio, le cycle phényle du radical phénylthio étant éventuellement substitué par alkyle en C_1-C_4 en position 4; 2; 2,4 ou 2,4,6;

25 R_{33} et R_{34} représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C_1-C_{20} , cyclohexyle, cyclopentyle, phényle, naphtyle ou biphenyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C_1-C_{12} et/ou alcoxy en C_1-C_{12} , ou R_{33} est un hétérocycle de 5 ou 6 chaînons contenant S ou N, ou ils représentent des groupes $\begin{array}{c} O \\ || \\ C-R_{35} \end{array}$;

30 R_{35} est un radical cyclohexyle, cyclopentyle, phényle, naphtyle ou biphenyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par halogène, alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , ou R_{35} est un hétérocycle de 5 ou 6 chaînons contenant S ou N;

R₃₆ et R₃₇ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical cyclopentadiényle éventuellement substitué une, deux ou trois fois par des radicaux alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈, cyclopentyle, cyclohexyle ou halogène; et
 5 R₃₈ et R₃₉ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical phényle substitué en au moins l'une des deux positions ortho par rapport à la liaison titane-carbone par des atomes de fluor ou des groupes CF₃, et pouvant contenir sur le cycle aromatique, comme autres substituants, des radicaux pyrrolinyle éventuellement substitués par un ou deux radicaux alkyle en C₁-C₁₂, di(alkyl en C₁-C₁₂)aminométhyle, morpholinométhyle, alcényle en C₂-C₄, méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, triméthylsilyle, formyle, méthoxy ou phényle; ou polyoxaalkyle,
 10



R₄₀, R₄₁ et R₄₂ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcényle en C₂-C₁₂, alcoxy en C₁-C₁₂, alcoxy en C₂-C₁₂ interrompu par 1 à 4 atomes de O, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, phenoxy, benzyloxy, phényle éventuellement substitué par alcoxy en C₁-C₄, halogène, phénylthio ou alkylthio en C₁-C₄; ou biphenyle,
 15

R₄₀ et R₄₂ n'étant pas simultanément un atome d'hydrogène et, dans le radical

 au moins un radical R₄₀ ou R₄₂ est un radical alcoxy en C₁-C₁₂, alcoxy en C₂-C₁₂ interrompu par 1 à 4 atomes de O, cyclohexyloxy, cyclopentyloxy, phenoxy ou benzyloxy;

E₁ est O, S ou NR₄₃; et
 R₄₃ est un radical alkyle en C₁-C₈, phényle ou cyclohexyle.

15. Utilisation de composés de formule II et III selon la revendication 2 ou 3 comme photoamorceurs pour la photopolymérisation de composés monomères, oligomères ou polymères non volatils ayant au moins une double liaison éthylénique, par irradiation avec de la lumière dans le domaine de longueurs d'onde de 200 à 600 nm.

16. Procédé de photopolymérisation de composés monomères, oligomères ou polymères non volatils ayant au moins une double liaison éthylénique, qui comprend l'irradiation d'une composition selon la

revendication 12 avec une lumière dans le domaine de 200 à 600 nm.

17. Utilisation d'une composition selon la revendication 12 pour la préparation de revêtements de surface pigmentés et non pigmentés, d'encre 5 d'imprimeries, d'encre de sérigraphie, d'encre d'impression offset, d'encre d'impression flexo, de revêtements en poudre, de plaques d'impression, d'adhésifs, de compositions dentaires, de guides d'ondes optiques, de commutateurs optiques, de systèmes d'essais de couleurs, de matériaux composites, de revêtements de câbles de fibres de verre, de stencils de sérigraphie, de résists, de filtres couleur, pour l'encapsulation de composants électriques et électroniques, pour la production de 10 matériaux d'enregistrement magnétiques, pour la production d'objets en trois dimensions par stéréolithographie, de reproductions photographiques, de matériaux d'enregistrement d'images, en particulier pour des enregistrements holographiques, pour la préparation de matériaux décolorants, en particulier de matériaux décolorants pour des matériaux 15 d'enregistrement d'images, pour la préparation de matériaux d'enregistrement d'images utilisant des microcapsules.

18. Procédé selon la revendication 16 pour la préparation de revêtements de surface pigmentés et non pigmentés, d'encre d'imprimeries, d'encre de sérigraphie, d'encre d'impression offset, d'encre d'impression flexo, de revêtements en poudre, de plaques d'impression, d'adhésifs, de compositions 20 dentaires, de guides d'ondes optiques, de commutateurs optiques, de systèmes d'essais de couleurs, de matériaux composites, de revêtements de câbles de fibres de verre, de stencils de sérigraphie, de résists, de filtres couleur, pour l'encapsulation de composants électriques et électroniques, pour la production de matériaux d'enregistrement magnétiques, pour la production d'objets en trois dimensions par 25 stéréolithographie, de reproductions photographiques, de matériaux d'enregistrement d'images, en particulier pour des enregistrements holographiques, pour la préparation de matériaux décolorants, en particulier de matériaux décolorants pour des matériaux d'enregistrement d'images, pour la préparation de matériaux d'enregistrement d'images utilisant des microcapsules.

30 19. Substrat revêtu ayant été revêtu sur au moins une surface à l'aide d'une composition selon la revendication 12.

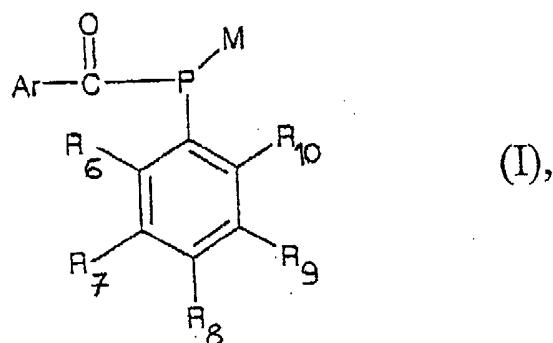
20. Procédé de production photographique d'images en relief, dans lequel on soumet un substrat revêtu selon la revendication 19 à une exposition formant une image, puis on élimine les portions non exposées avec un solvant.

2601 / 0087

ABREGE

5 « MONOACYLARYLPHOSPHINES ORGANOMETALLIQUES, LEUR
PREPARATION ET LEUR UTILISATION POUR LA PREPARATION
. D'ACYLPHOSPHINES ASYMETRIQUES UTILES COMME
PHOTOAMORCEURS »

10 Les composés de formule I



dans laquelle R₁ et R₂ représentent indépendamment
20 l'un de l'autre un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁, CF₃ ou halogène ; R₃, R₄ et R₅ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₂₀, OR₁₁ ou halogène ; R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou
25 un radical alkyle en C₁-C₂₀ ; alkyle en C₂-C₂₀ interrompu une ou plusieurs fois par des atomes de O non consécutifs et éventuellement substitué par OH et/ou SH ; ou R₆, R₇, R₈, R₉ et R₁₀ sont des radicaux OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), phényle ou halogène ; sont des intermédiaires intéressants pour la préparation de mono- ou bisacylphosphines, d'oxydes de mono- ou bisacylphosphines ou de sulfures de mono- ou bisacylphosphines asymétriques, qui sont utiles comme photoamorceurs pour la polymérisation de compositions photodurcissables.

30

35 Pas de dessin



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

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

BO 8157
BE 200100087

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.7)
A	LIOTTA C. L. ET AL.: "The synthesis and reactions of potassium benzoylphosphide, benzoylphosphine and benzoylmethyl-phosphine" TETRAHEDRON LETTERS., vol. 25, no. 12, 1984, pages 1249-1252, XP002191367 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM., NL ISSN: 0040-4039 * page 1250 *	1	C07F9/28 C07F9/50 C07F9/53 C07F9/6521 C08F2/50 G03F7/029
A	ISSLEIB K. ET AL.: "Sekundäre Carbonsäurephosphide R-CO-PH-R'" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE., vol. 22b, no. 7, 1967, pages 784-785, XP001053016 VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG. TUBINGEN., DE ISSN: 0932-0776 * tableau 1 *	1	DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHES (Int.Cl.7)
Y	GB 2 310 855 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 10 septembre 1997 (1997-09-10) * le document en entier *	2-20	C07F C08F G03F
Y	GB 2 292 740 A (CIBA-GEIGY AG) 6 mars 1996 (1996-03-06) * le document en entier *	2-20	
Y	EP 0 184 095 A (ESPE FABRIK PHARMAZETISCHER PRÄPARATE GMBH) 11 juin 1986 (1986-06-11) * le document en entier *	2-20	
		-/-	
1	Date d'achèvement de la recherche 27 février 2002	Examinateur Beslier, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

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

BO 8157
BE 200100087

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.7)
Y	EP 0 615 980 A (CIBA-GEIGY AG) 21 septembre 1994 (1994-09-21) * le document en entier *	2-20	
P, X	WO 00 32612 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 8 juin 2000 (2000-06-08) * le document en entier *	1-20	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)			

1

Date d'achèvement de la recherche

27 février 2002

Examinateur

Beslier, L

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

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

BO 8157
BE 200100087

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.

27-02-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2310855	A	10-09-1997	AT 404729 B AT 36297 A BE 1011437 A5 BR 9701154 A CA 2198803 A1 CH 691970 A5 DE 19708294 A1 DK 21797 A ES 2132018 A1 FR 2745575 A1 IT MI970460 A1 JP 10029997 A NL 1005424 C2 NL 1005424 A1 NO 970962 A SE 9700616 A SG 55281 A1 TW 408136 B US 6284813 B1 US 6020528 A ZA 9701810 A	25-02-1999 15-06-1998 07-09-1999 15-12-1998 04-09-1997 15-12-2001 11-09-1997 05-09-1997 01-08-1999 05-09-1997 03-09-1998 03-02-1998 22-03-1999 05-09-1997 05-09-1997 04-11-1997 21-12-1998 11-10-2000 04-09-2001 01-02-2000 16-09-1997
GB 2292740	A	06-03-1996	AT 402298 B AT 147195 A AU 700479 B2 AU 3028695 A BE 1010179 A4 BR 9503915 A CA 2157342 A1 CH 689774 A5 CN 1130632 A CZ 9502236 A3 DE 19532358 A1 FR 2724172 A1 IT MI951851 A1 JP 8081481 A NL 1001124 C2 NL 1001124 A1 SE 510489 C2 SE 9503022 A SG 28300 A1 SK 107395 A3 TW 381106 B US 5965776 A US 5767169 A ZA 9507404 A	25-03-1997 15-08-1996 07-01-1999 09-05-1996 03-02-1998 17-09-1996 03-03-1996 29-10-1999 11-09-1996 13-03-1996 07-03-1996 08-03-1996 04-03-1996 26-03-1996 13-05-1997 04-03-1996 31-05-1999 03-03-1996 01-04-1996 04-11-1998 01-02-2000 12-10-1999 16-06-1998 17-04-1996

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

BO 8157
BE 200100087

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.

27-02-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 184095	A	11-06-1986	DE 3443221 A1 AT 44383 T DE 3571322 D1 EP 0184095 A2 JP 1823012 C JP 5029234 B JP 61130296 A US 4792632 A US 4737593 A	05-06-1986 15-07-1989 10-08-1989 11-06-1986 10-02-1994 28-04-1993 18-06-1986 20-12-1988 12-04-1988
EP 615980	A	21-09-1994	AT 210155 T AU 682334 B2 AU 5775394 A BR 9401197 A CA 2119206 A1 DE 59409985 D1 EP 0615980 A2 JP 6298818 A US 5534559 A ZA 9401879 A	15-12-2001 02-10-1997 22-09-1994 18-10-1994 19-09-1994 17-01-2002 21-09-1994 25-10-1994 09-07-1996 19-09-1994
WO 0032612	A	08-06-2000	AU 1384500 A CN 1328564 T CZ 20011875 A3 WO 0032612 A1 EP 1135399 A1	19-06-2000 26-12-2001 12-09-2001 08-06-2000 26-09-2001