



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009827A3

NUMERO DE DEPOT : 09400499

Classif. Internat. : C08K C07D C09D

Date de délivrance le : 07 Octobre 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 16 Mai 1994 à 15H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : AGENT DE REVETEMENT STABILISE CONTRE LA DEGRADATION PAR LA LUMIERE, LA CHALEUR ET L'OXYGENE.

PRIORITE(S) 17.05.93 CH CHA 149693 01.12.93 CH CHA 357393

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Octobre 1997
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WILMIS
CONSEILLER

AGENT DE REVETEMENT STABILISE CONTRE LA DEGRADATION PAR LA
LUMIERE, LA CHALEUR ET L'OXYGENE.

La présente invention concerne des agents de revêtement stabilisés contre la dégradation par la lumière, par la chaleur et par l'oxygène, qui contiennent
5 en tant que stabilisant un dérivé de 2-(2'-hydroxyphényl)-1,3-pyrimidine, des nouveaux composés du type 2-(2'-hydroxyphényl)-1,3-pyrimidine, ainsi que leur utilisation pour la stabilisation de matière organique, et les compositions correspondantes.

10 Si on veut augmenter la stabilité à la lumière d'une matière organique, plus particulièrement d'un revêtement, on ajoute habituellement un agent protecteur contre la lumière. Une classe d'agents protecteurs contre la lumière souvent utilisée, sont les absorbeurs d'UV, qui protègent
15 la matière par absorption des rayonnements nocifs par des chromophores. Les types d'absorbeurs d'UV le plus souvent utilisés sont les 2-hydroxybenzophénones et les 2-(2-hydroxyphényl)-benzotriazoles. Dans la littérature plus récente, on mentionne aussi les triphényltriazines en tant
20 que stabilisants pour des vernis, par exemple dans les publications des brevets US-A-4 619 956, EP-A-434 608, EP-A-442 847 et EP-A-502 816, ou en tant que stabilisants pour des polycarbonates (US-A-5 288 778).

On a déjà proposé aussi certaines
25 triphénylpyrimidines à substitution o-hydroxy en tant qu'agents protecteurs contre la lumière.

Le brevet US-A-3 442 898 décrit l'effet protecteur de quelques composés de ce type contre le rayonnement UV, par exemple dans l'acétylecellulose, le polyamide, le
30 chlorure de polyvinyle et le polypropylène.

Le brevet US-A-4 895 981, démontre leur utilisation en tant qu'agents protecteurs contre la lumière pour les matières en fibres polyester.

Heller und Blattmann, Pure Appl. Chem. 36, 141
35 (1973), exposent l'utilisation de certaines triphénylpyrimidines à substitution o-hydroxy dans le polyester.

Ils arrivent à la conclusion que ces composés dans le polyester ont un effet protecteur contre la lumière relativement faible et qu'ils contribuent à la décoloration accélérée du substrat.

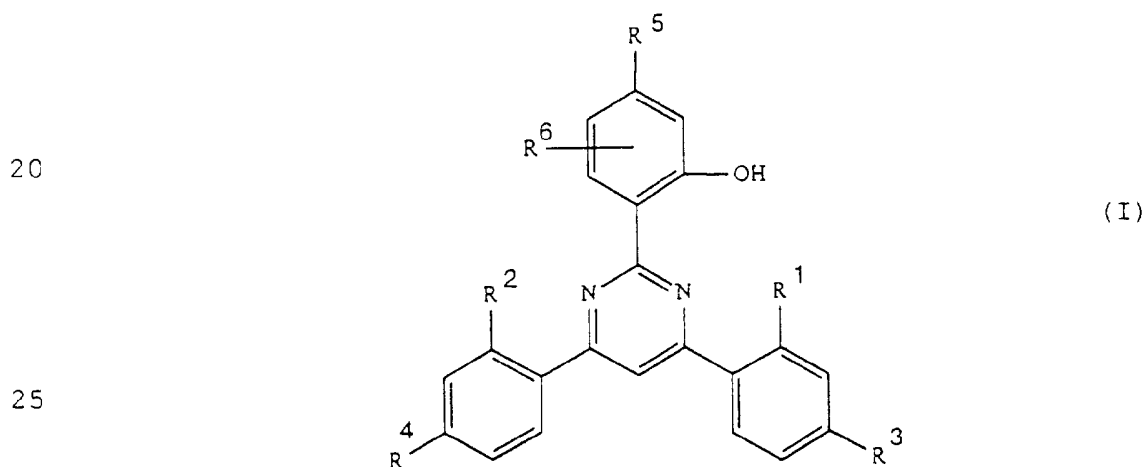
5 Maintenant, on a trouvé que certains dérivés de la 2-(2'-hydroxyphényl)-1,3-pyrimidine conviennent bien, de manière surprenante, en tant que stabilisants pour des agents de revêtement.

10 L'objet de la présente invention est un agent de revêtement, contenant

A) un liant à base d'un polymère organique, et

B) en tant que stabilisant contre la dégradation par la lumière, par la chaleur et par l'oxygène, un composé de formule I :

15



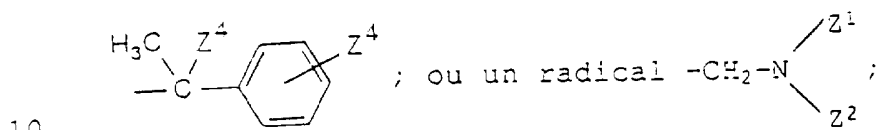
30 où

R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, signifient H ; OH ; un alkyle en C₁-C₁₂ ; un cyclohexyle ou un trifluorométhyle ;

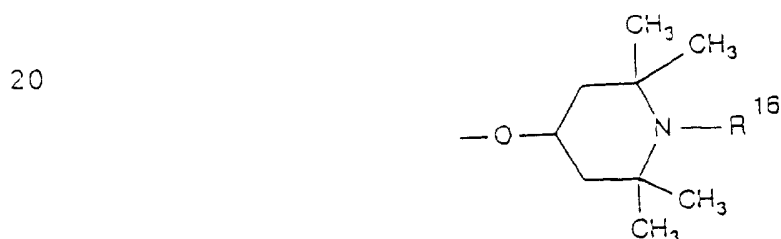
35 R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour R⁷ ou représentent -OR⁷ ou un halogène ;

R^5 a l'une des significations données pour R^7 ou représente un halogène ; $-O-CO-R^{12}$; $-O-SO_2-R^{13}$ ou $-O-R^7$;

R^6 représente H, un alcényle en C_2-C_{13} ; $-X-Z^3$; un benzoyle non substitué ou substitué sur le noyau de phényle par les méthyle, halogène, $-CN$ ou méthoxy ; $-C(Z^3)=N-Z^3$; $-CH(Z^3)-NH-Z^3$; un radical de formule



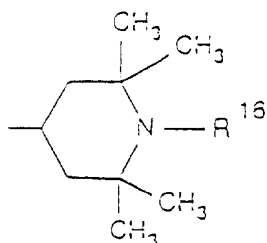
R^7 représente l'hydrogène, les alkyle en C_1-C_{18} ; (alcoxy en C_3-C_{18}) carbonyle ; ou alcényle en C_2-C_{13} ; ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{18} , qui est substitué par OH, les alcoxy en C_1-C_{18} , alcanoyle en C_2-C_{18} , (alcényle en C_2-C_3) oxy, halogène, $-COOH$, $-COOR^8$, $-CONH_2$, $-CONHR^9$, $-CON(R^9)(R^{10})$, $-NH_2$, $-NHR^9$, $-N(R^9)(R^{10})$, $-NHCOR^{11}$, $-CN$, $-OCOR^{11}$, un groupe de formule :



25 et/ou phénoxy, qui est non substitué ou substitué par les alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ; ou R^7 représente un alkyle en C_4-C_{20} interrompu par O et substitué par OH ou alcoxy en C_1-C_{12} ; les glycidyle ;
30 cycloalkyle en C_3-C_9 ; cyclohexyle substitué par OH, alkyle en C_1-C_4 ou $-OCOR^{11}$; ou représente un phénylalkyle en C_7-C_{11} non substitué ou substitué par OH, Cl ou CH_3 ;
 R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_6 ; alcényle en C_3-C_{18} ; alkyle en C_3-C_{20} interrompu par O, N ou S et/ou substitué par OH ; alkyle en C_1-C_4
35 substitué par $-P(O)(OR^{14})_2$, $-N(R^9)(R^{10})$ ou $-OCOR^{11}$ et/ou

OH ; les glycidyle ; cyclohexyle ou phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; ou représente un groupe de formule :

5

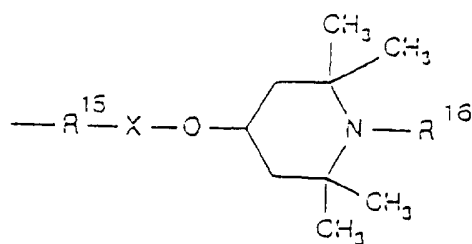


10 R⁹ et R¹⁰, indépendamment l'un de l'autre, représentent les alkyle en C₁-C₁₂ ; alcoxyalkyle en C₃-C₁₂ ; di(alkyle en C₄-C₁₃)aminoalkyle ou cycloalkyle en C₅-C₁₂, ou R⁹ et R¹⁰ ensemble, représentent un alkylène en C₃-C₉ ou un oxaalkylène en C₃-C₉ ou un azaalkylène en C₃-C₉ ;

15 R¹¹ signifie les alkyle en C₁-C₁₃ ; alcényle en C₂-C₁₃ ou phényle ;

R¹² représente un alkyle en C₁-C₁₃ ; un alcényle en C₂-C₁₃ ; un phényle ; ou représente -R¹³-O-CO-R¹¹ ; ou un groupe de formule :

20



25

R¹³ signifie un alkyle en C₁-C₁₂ ; un phényle ; un naphyle ou un (alkyle en C₇-C₁₄)phényle ; et

R¹⁴ représente les alkyle en C₁-C₁₂ ou phényle ;

30 R¹⁵ représente les alkylène en C₁-C₁₃ ou alcénylène en C₂-C₁₃ ;

R¹⁶ représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyle en C₁-C₃ ; alkyle en C₁-C₁₃ ; hydroxyalkyle en C₂-C₁₃ ; hydroxyalkyle en C₃-C₁₃ interrompu par O ; alcoxy en

35 C₁-C₁₃ ; cycloalkyle en C₃-C₃ ; cycloalcoxy en C₃-C₃ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ qui est

substitué sur le cycle de phényle par 1 à 3 radicaux alkyle en C_1-C_4 ou alcanoyle en C_1-C_8 ; ou représente un phénylalcoxy en C_7-C_{11} ;

X signifie une liaison directe ou $-CO-$;

5 Z^1 et Z^2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent les alkyle en C_1-C_{12} ou ensemble, un alkylène en C_4-C_{10} , qui peut être interrompu par un atome d'oxygène ;

Z^3 représente un alkyle en C_1-C_{20} , et

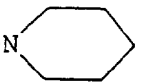
Z^4 représente l'hydrogène ou le méthyle.

10 Un substituant halogène signifie $-F$, $-Cl$, $-Br$ ou $-I$; de préférence, il représente $-Cl$ ou $-Br$, avant tout $-Cl$.

Dans la formule I, le trait avec le symbole R^6 allant tout droit dans le noyau de phényle représente un substituant, qui se trouve dans une des trois positions encore libres o-, m- ou p- par rapport au groupe OH phénolique.

Le substituant R^6 se trouve de préférence en position o- ou p- par rapport au groupe OH phénolique, en particulier en position p-.

R^6 représente par exemple l'hydrogène ; les alkyle en C_1-C_{12} ; alcanoyle en C_6-C_{18} ; benzoyle ; méthylbenzoyle ; diméthylbenzoyle ; benzoyle substitué par $-Cl$, $-Br$, $-CN$ ou $-OCH_3$; les α -méthylbenzyle ; α, α -diméthylbenzyle ; N,N-dialkylaminométhyle ; 1-pipéridyl-méthyle ; 1-(4-oxapipéridyl)méthyle ; un imide d'un radical acyle ; ou un α -(N-alkylamino)alkyle. De préférence, R^6 représente l'hydrogène, les alkyle en C_1-C_6 , benzoyle, α -méthylbenzyle, allyle ou un radical

30 des formules $-CH_2-N$  O ou $-CH_2-N$  , par

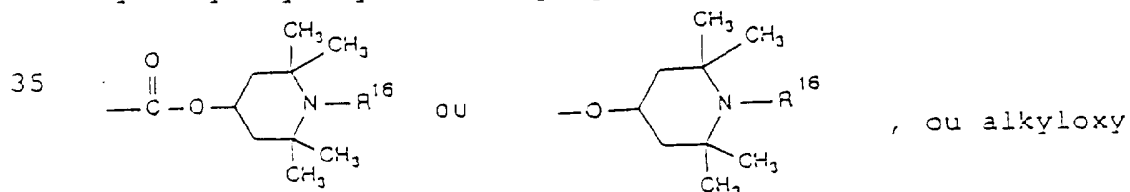
exemple l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_6 ou un allyle, en particulier l'hydrogène ou le méthyle, avant tout l'hydrogène.

Les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , Z^1 , Z^2 et Z^3 en tant qu'alkyles représentent, dans le cadre des définitions données, un alkyle ramifié ou linéaire, comme les méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, t-butyle, 2-éthylbutyle, n-pentyle, isopentyle, 1-méthylpentyle, 1,3-diméthylbutyle, n-hexyle, 1-méthylhexyle, n-heptyle, isoheptyle, 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, 1-méthylheptyle, 3-méthylheptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, 1,1,3-triméthylhexyle, 1,1,3,3-tétraméthylpentyle, nonyle, décyle, undécyle, 1-méthylundécyle, dodécyle, 1,1,3,3,5,5-hexaméthylhexyle, tridécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle. De préférence, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} et R^{15} en tant qu'alkyles, représentent les alkyles en C_1 - C_3 , avant tout les alkyles en C_1 - C_4 , tels que les méthyle ou tert-butyle, plus particulièrement le méthyle.

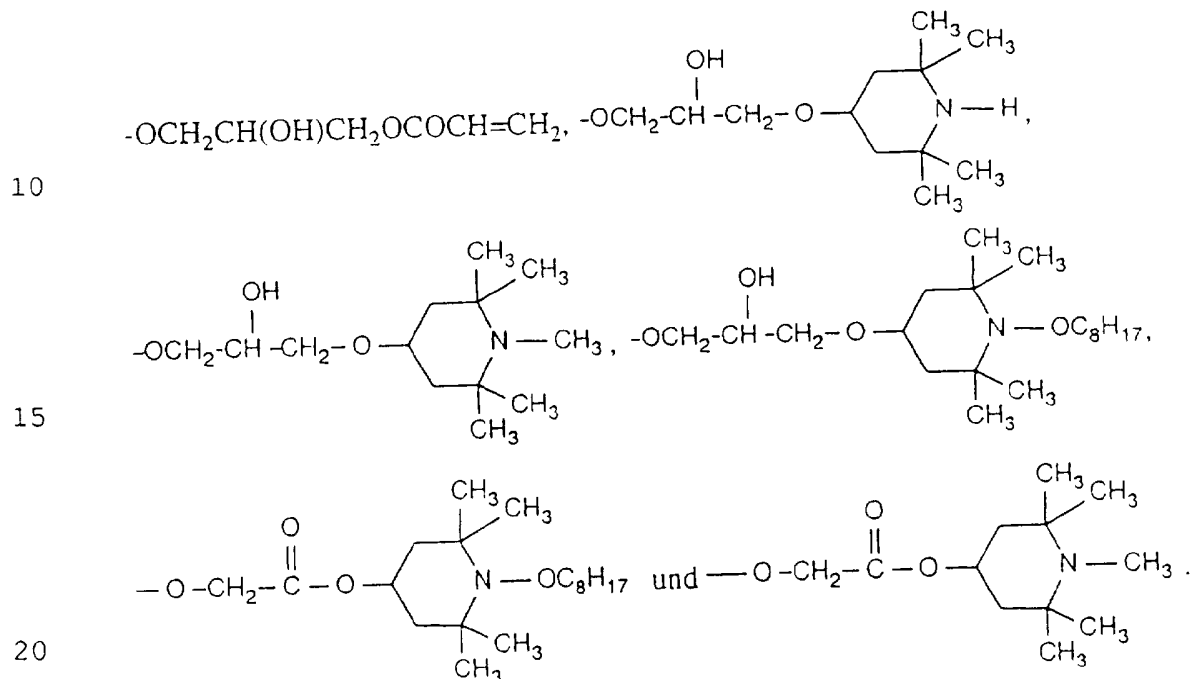
R^6 en tant qu'alcanoyle représente par exemple les acétyle, propionyle, butyryle, valéryle, capronyle, capryle, caprinyne, lauryle, myristyle, palmityle ou stéaryle ; de préférence, un alcanoyle en C_3 - C_{18} .

R^3 , R^4 , R^5 et R^{16} signifient en tant qu'alcoxy en C_1 - C_{18} , par exemple les méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, tert-butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy, octyloxy, nonyloxy, décyloxy, undécyloxy, dodécyloxy, tridécyloxy, tétradécyloxy, pentadécyloxy, hexadécyloxy, heptadécyloxy ou octadécyloxy ; on préfère les alcoxy en C_4 - C_{12} , par exemple les n-butoxy, n-pentoxy, n-hexoxy, n-heptoxy, n-octyloxy, 1-éthyl-hexyloxy, n-nonyloxy, n-décyloxy.

R^3 , R^4 et R^5 en tant qu'alkyloxy en C_1 - C_{12} représentent de préférence les alcoxyalkyloxy, hydroxyalkyloxy interrompu par O, alkyloxy substitué par



qui est substitué par alcényloxy et/ou hydroxy ; un intérêt particulier est représenté par exemple par R^3 , R^4 et R^5 en tant que $-OCH_2CH_2OCOCH=CH_2$, $-OCH_2CH(OH)C_8H_{17}$, $-OCH_2CH(OH)C_{12}H_{25}$, $-OCH_2CH(OH)CH_2OC_8H_{17}$,
 5 $-OCH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2)_{12-14}CH_3$, $-OCH_2CH(OH)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$,



R^1 , R^2 , R^3 et R^4 sont particulièrement préférés en tant qu'hydrogène ou méthyle. Un intérêt particulier est représenté par les composés où les radicaux R^1 , R^2 , R^3 et
 25 R^4 sont identiques.

R^7 , R^8 , R^{11} et R^{12} ayant la signification d'alcényle en C_3-C_{18} comprennent, entre autres, les allyle, isopropényle, 2-butényle, 3-butényle, isobutényle, n-penta-2,4-diényle, 3-méthyl-but-2-ényle, n-oct-2-ényle,
 30 n-dodéc-2-ényle, iso-dodécényle, n-octadéc-2-ényle, n-octadéc-4-ényle. Pour R^7 , R^{11} et R^{12} , la signification du vinyle est aussi possible. R^{11} et R^{12} en tant qu'alcényles représentent de préférence $-CH=CH_2$ ou $-C(CH_3)=CH_2$.

R^7 en tant que cycloalkyle en C_5-C_8 non substitué ou
 35 substitué représente par exemple, les cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, méthylcyclohexyle

ou acétyloxy cyclohexyle ; il représente de préférence le cyclohexyle.

R^{16} représente de préférence l'hydrogène, les alkyle en C_1-C_3 , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy en C_1-C_{12} , cycloalcoxy en C_3-C_6 ou phénylalkyle en C_7-C_9 substitué ou non substitué ; plus particulièrement l'hydrogène, les méthyle, alcoxy en C_4-C_{12} , hydroxyéthyle ou cyclohexyloxy.

R^{16} en tant que cycloalcoxy est de préférence le cyclohexyloxy ; R^{16} en tant que phénylalkyle en C_7-C_{11} substitué ou non substitué, représente de préférence les benzyle, α -méthylbenzyle ou méthylphénylméthyle.

Si les radicaux alkyle portent d'autres substituants ou représentent des radicaux alkylène isolés, des valences libres ainsi que des liaisons sur des substituants peuvent partir du même atome de carbone ou des atomes de carbone différents. De préférence les liaisons partent vers les hétéroatomes à partir de différents atomes de carbone.

Ainsi, R^1 comprend en tant qu'alkyle en C_1-C_{12} substitué, par exemple des hydroxyalkyle, comme les 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle ou 2-hydroxypropyle ; des alcoxyhydroxyalkyle comme les 2-hydroxy-3-méthoxypropyle, 2-hydroxy-3-éthoxypropyle, 2-hydroxy-3-butoxypropyle, 2-hydroxy-3-hexoxypropyle ou 2-hydroxy-3-(2-éthylhexyloxy)-propyle ; des alcoxycarbonylalkyle comme les méthoxycarbonylméthyle, éthoxycarbonylméthyle, butoxycarbonylméthyle, octyloxcarbonylméthyle, 1-octyloxcarbonyl-1-méthyl-méthyle, 1-octyloxcarbonyl-1-éthyl-méthyle ou 1-octyloxcarbonyl-1-hexyl-méthyle ; ou des alcanoyloxyalkyle ou alcénoyloxyalkyle, comme les 2-(acétyloxy)-éthyle, 2-acryloxyéthyle ou 2-méthacryloxyéthyle ; ou représente par exemple les 3-acryloxy- ou 3-méthacryloxy-2-hydroxy-propyle.

R^{15} en tant qu'alkylène en C_1-C_{18} représente par exemple les méthylène, éthylène, propylène, butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène, décylène, undécylène, dodécylène, tridécylène,

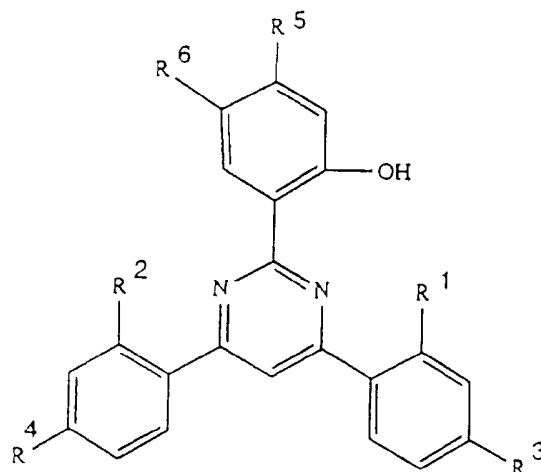
tétradécylène, pentadécylène, hexadécylène, heptadécylène, octadécylène ; il représente de préférence un alkylène en C₂-C₁₈ ou alcénylène en C₄-C₁₂. On donne plus particulièrement la préférence aux radicaux terminaux, c'est-à-dire où les valences libres se trouvent aux extrémités de la plus longue chaîne carbonée.

On préfère les agents de revêtement où, en tant que composants (B), on utilise les composés de formule Ia :

10

15

20



(Ia)

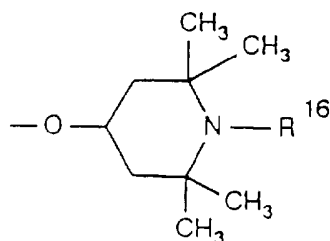
où

R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent -H ; -OH ; un alcoxy en C₁-C₁₈ ; -Cl ; ou -Br ou peuvent avoir l'une des significations données pour R⁷ ;

R⁵ a l'une des significations données pour R⁷ ou représente les -Cl ; -Br ; -O-CO-R¹² ; ou -O-R⁷ ;

R⁷ représente les alkyle en C₁-C₁₈, ou alcényle en C₃-C₁₈ ; ou R⁷ signifie un alkyle en C₁-C₁₂, qui est substitué par -OH, un alcoxy en C₁-C₁₈, -COOR⁸, -NHCOR¹¹, -CN, -OCOR¹¹, un groupe de formule :

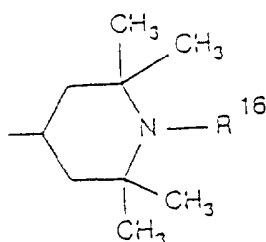
35



et/ou représente le phénoxy ; ou R^7 signifie un alkyle en C_4-C_{20} interrompu par 1 à 6 -O- et substitué par -OH ou un alcoxy en C_1-C_{12} ; R^7 signifie aussi les glycidyle ; cycloalkyle en C_3-C_8 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{11} ;

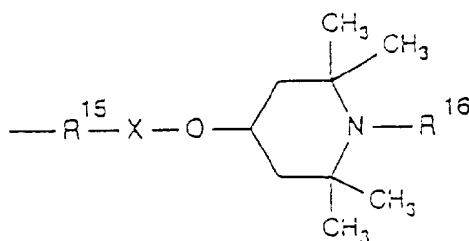
- 5 R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_8 ; alcényle en C_3-C_{18} ; ou un groupe de formule

10



- 15 R^{11} signifie les alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_2-C_{18} ;
 R^{12} représente les alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ; ou $-R^{15}-O-CO-R^{11}$; ou un groupe de formule

20



- 25 R^{15} représente les alkylène en C_1-C_{18} ou alcénylène en C_4-C_{18} ; et
 R^{16} représente l'hydrogène ; les alcanoyls en C_2-C_8 ; alkyle en C_1-C_{12} ; alcoxy en C_1-C_{12} ; cycloalkyle en C_3-C_8 ; cycloalcoxy en C_3-C_8 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{11} .

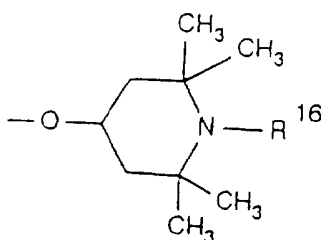
- 30 En tant que composant (B), on utilise de préférence les composés de formule I, où
 R^1 représente l'hydrogène ou OH ou un alkyle en C_1-C_4 ; et
 R^2 représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_4 ;
 R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent
35 l'hydrogène ou -OH ou ont l'une des significations données pour R^7 ou représentent $-OR^7$;

R^5 a l'une des significations données pour R^7 ou représente les $-Cl$; $-Br$; $-O-CO-R^{12}$; ou $-O-R^7$;

R^6 représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_6 ou un allyle ;

5 R^7 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; ou alcényle en C_3-C_{18} ; ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{12} , qui est substitué par $-OH$, un alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$, ou un groupe de formule :

10

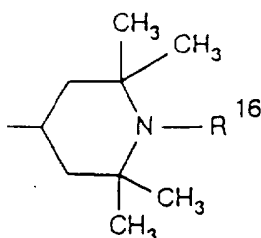


15

et/ou $-OCOR^{11}$; ou R^7 représente un alkyle en C_7-C_{18} interrompu par 1 à 6 $-O-$ ou substitué par $-OH$; un cycloalkyle en C_5-C_8 ; ou un phénylalkyle en C_7-C_{11} ;

20 R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_6 ; ou alcényle en C_3-C_{18} ; ou un groupe de formule

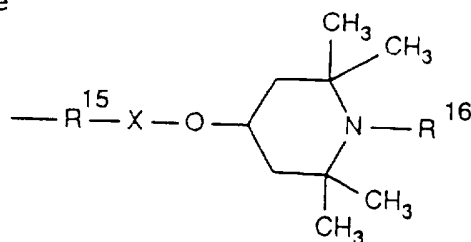
25



R^{11} signifie les alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_2-C_{18} ;

30 R^{12} représente les alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ; $-R^{15}-O-CO-CH=CH_2$; ou $-R^{15}-O-CO-C(CH_3)=CH_2$; ou un groupe de formule

35



R^{15} représente un alkylène en C_2-C_{13} ; et

R^{16} représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyle en C_2-C_3 ; alkyle en C_1-C_{12} ; hydroxyéthyle ; alcoxy en C_1-C_{12} ; cycloalkyle en C_3-C_8 ; cycloalcoxy en C_3-C_8 ; ou
5 phénylalkyle en C_7-C_{11} .

On préfère d'entre eux plus particulièrement ceux où R^1 et R^2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou le méthyle ;

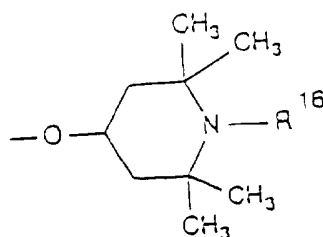
R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent
10 l'hydrogène ; le méthyle ; ou un alkyle en C_1-C_{12} , qui est substitué par $-OH$, par un alcoxy en C_1-C_{13} , $-COOR^8$ et/ou $-COOR^{11}$; ou représentent un alcoxy en C_1-C_{12} , qui est substitué par $-OH$, un alcoxy en C_1-C_3 , $-COOR^8$ et/ou $-OCOR^{11}$;

15 R^5 représente les alkyle en C_1-C_{13} , alcényle en C_3-C_{13} ; $-Cl$; $-Br$; $-O-CO-R^{12}$; ou $-O-R^7$;

R^6 représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_6 ou un allyle ;

R^7 représente les alkyle en C_1-C_{13} ; ou alcényle en
20 C_3-C_{13} ; ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{12} , qui est substitué par $-OH$, un alcoxy en C_1-C_{13} , $-COOR^8$, un groupe de formule

25



30 et/ou $-OCOR^{11}$; ou R^7 représente un alkyle en C_7-C_{13} interrompu par 1 à 3 $-O-$ ou substitué par $-OH$;

R^{16} représente l'hydrogène ; les acétyle ; alkyle en C_1-C_3 ; alcoxy en C_4-C_{12} ; cycloalkyle en C_5-C_8 ; cycloalcoxy en C_5-C_8 ; ou benzyle.

35 Un objet dont on souligne en particulier l'intérêt, est représenté par les agents de revêtement contenant en

tant que composant (B) un composé de formule I, où R^1 et R^2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou le méthyle ; R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, le méthyle ou le méthoxy et R^6 représente l'hydrogène.

Un intérêt particulièrement remarquable en tant que composant (B) est représenté par les composés de formule I,

où

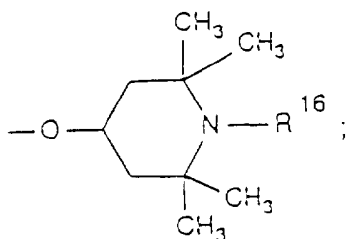
R^1 et R^2 sont identiques et signifient l'hydrogène ou le méthyle ;

R^3 et R^4 sont identiques et signifient l'hydrogène ou le méthyle ou le méthoxy ;

R^5 représente $-O-R^7$;

R^6 représente l'hydrogène ;

R^7 représente un alkyle en C_1-C_{18} ; ou R^7 représente un alkyle en C_1-C_{12} qui est substitué par $-OH$, un alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$, $-OCOR^{11}$, et/ou un groupe de formule :



25

R^8 représente un alkyle en C_1-C_{12} ; et

R^{11} représente un alkyle en C_1-C_{12} .

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

En tant que liants (composant A) conviennent en principe tous les liants utilisables dans l'industrie, par exemple ceux qui sont décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e éd., Vol. A18, pp. 368-426,

VCH, Weinheim 1991. En général, il s'agit d'un liant filmogène à base d'une résine thermoplastique ou thermodurcissable, de préférence d'une résine thermodurcissable. Des exemples à cet effet sont les
5 résines alkydes, acryliques, polyesters, phénoliques, mélamines, époxydes, polyuréthannes et leurs mélanges.

Le composant A peut être un liant durcissable à froid ou durcissable à chaud, l'addition d'un catalyseur de durcissement pouvant être avantageuse. Des catalyseurs
10 appropriés, qui accélèrent le durcissement du liant, sont par exemple décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, p. 469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

On préfère des agents de revêtement dans lesquels le
15 composant A est un liant composé d'une résine acrylate fonctionnelle et d'un agent réticulant.

- Des exemples d'agents de revêtement contenant des liants spéciaux sont :
- 20 1. Vernis à base de résines réticulables à froid ou à chaud alkydes, acrylates, polyesters, époxydes ou mélamine ou les mélanges de telles résines, éventuellement avec l'addition d'un catalyseur de durcissement ;
 2. Vernis polyuréthane à deux composants à base de
25 résines polyéthers, acrylates ou polyesters contenant des groupes hydroxyle, et de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques ;
 3. Vernis polyuréthane à un composant à base de polyisocyanates bloqués, qui se débloquent au cours de la
30 cuisson ;
 4. Vernis à deux composants à base de (poly)cétimines et de polyisocyanates aliphatiques ou aromatiques ;
 5. Vernis à deux composants à base de (poly)cétimines et d'une résine acrylate insaturée ou d'une résine
35 polyacétoacétate et d'un ester méthylique du méthacrylamidoglycolate ;

6. Vernis à deux composants à base de polyépoxides et de polyacrylates contenant des groupes carboxyle ou amino ;
7. Vernis à deux composants à base de résines acrylate
5 contenant des groupes anhydride et d'un composant polyhydroxy ou polyamino ;
8. Vernis à deux composants à base de (poly)oxazolines et de résines acrylates contenant des groupes anhydride ou de résines acrylates insaturées ou de polyisocyanates
10 aliphatiques ou aromatiques ;
9. Vernis à deux composants à base de polymalonates et de polyacrylates insaturés ;
10. Vernis polyacrylates thermoplastiques à base de résines acrylates thermoplastiques ou de résines acrylates
15 à réticulation externe, en combinaison avec des résines mélamines éthérifiées ;
11. Systèmes de vernis à base de résines acrylates modifiées par des siloxanes ou par du fluor.

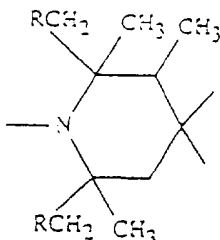
Dans le cas des agents de revêtement conformes à
20 l'invention, il peut s'agir aussi d'agents de revêtement durcissables par irradiation. Dans ce cas, le liant se compose essentiellement de composés monomères ou oligomères comportant des liaisons à insaturation éthylénique qui, après l'application du rayonnement UV ou
25 du faisceau d'électrons, sont durcis, c'est-à-dire qui peuvent être transformés en une forme réticulée de haut poids moléculaire. Des systèmes correspondants sont décrits dans la publication citée ci-dessus, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e éd., Vol. A18,
30 pp. 451-453. On peut aussi utiliser dans les agents de revêtement durcissable par du rayonnement les composés de formule I sans addition d'amines à empêchement stérique.

L'agent de revêtement conforme à l'invention contient de préférence, outre le composant A et B, en tant
35 que composant C un agent de protection contre la lumière du type amine à empêchement stérique, des

2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazine et/ou des 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazoles, comme ils sont énumérés par exemple dans les listes ci-après figurant dans les points 2.1 et 2.6.

5 Pour atteindre une résistance maximale à la lumière, un intérêt particulier est représenté avant tout par l'addition d'amines à empêchement stérique, telles qu'elles sont énumérés dans la liste figurant dans le point 2.6. Par conséquent, l'invention concerne aussi un agent de revêtement, qui outre les composants A et B
10 contient en tant que composant C un agent de protection contre la lumière du type des amines à empêchement stérique.

Il s'agit alors de préférence d'un dérivé de la
15 2,2,6,6-tétraalkylpipéridine, qui contient au moins un groupe de formule

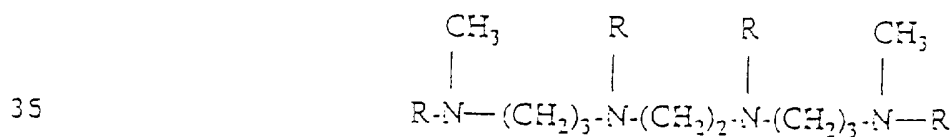
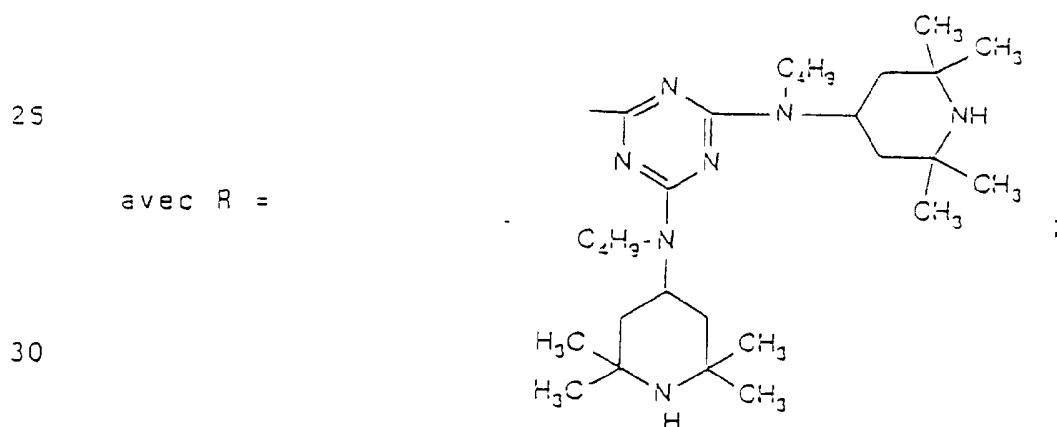
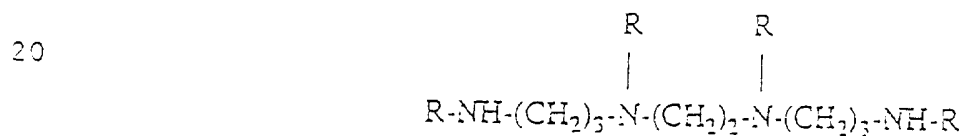


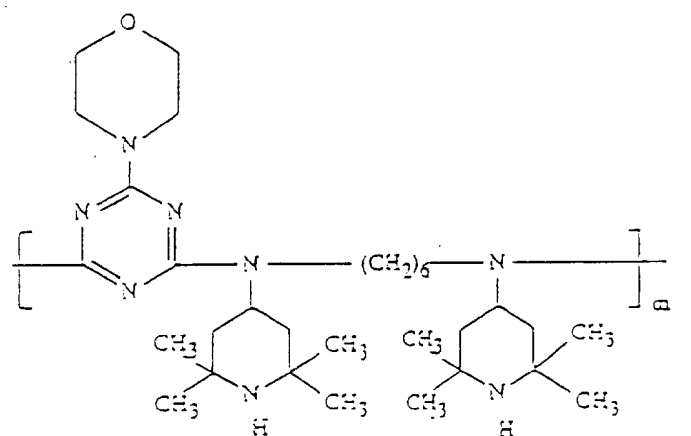
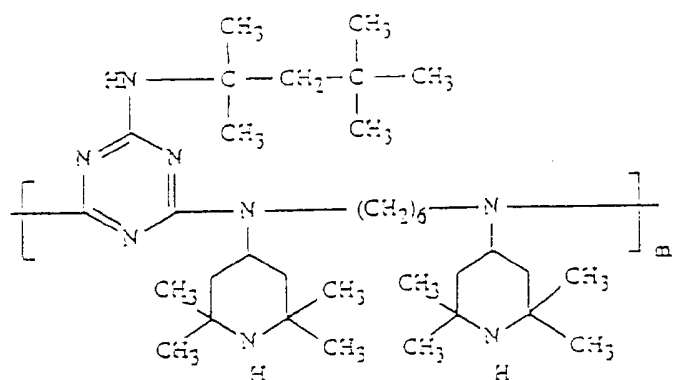
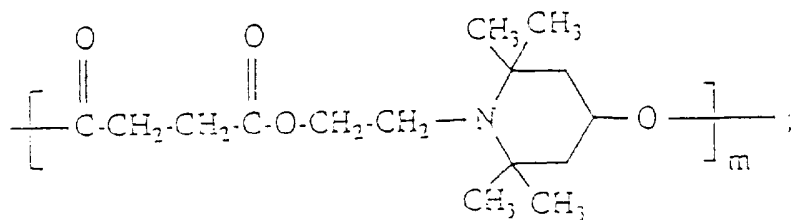
où R représente l'hydrogène ou le méthyle, plus
25 particulièrement l'hydrogène.

On utilise le composant C de préférence dans une quantité de 0,05 à 5 parties en poids par rapport à 100 parties en poids du liant solide.

Des exemples de dérivés de la tétraalkylpipéridine
30 utilisables en tant que composant C sont ceux qui sont énumérés dans le brevet EP-A-356677, pages 3 à 17, paragraphes a) à f). Les paragraphes cités de ce brevet EP-A sont en partie pris en compte dans la présente description. De façon particulièrement appropriés on
35 utilisé les dérivés suivants de la tétra-alkylpipéridine : succinate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle),

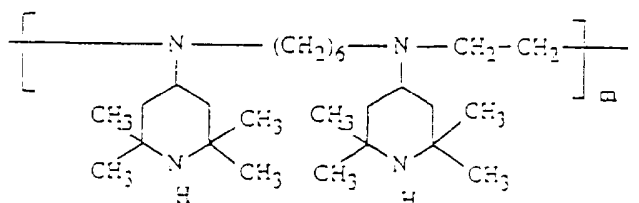
- sébaçate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yle),
 sébaçate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridin-4-yle),
 ester di-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridin-4-yle) de
 l'acide butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
 5 malonique,
 sébaçate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridin-
 4-yle),
 1,2,3,4-tétracarboxylate de tétra-(2,2,6,6-
 tétraméthylpipéridin-4-yl)-butane
 10 1,2,3,4-tétracarboxylate de tétra-(1,2,2,6,6-
 pentaméthylpipéridin-4-yl)-butane
 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxo-dispiro-
 [5.1.11.2]-hénéicosane,
 8-acétyl-3-dodécyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tétraméthyl-
 15 spiro[4,5]-décan-2,4-dione,
 ou un composé de formules



CC1(C)CC(C)(C)CC(C1)N(C)CC2=CC=CC=C2N(C)CC3(C)CC(C)(C)CC(C3)N(C)CC4=CC=CC=C4

ou

5



m signifiant une valeur de 5 à 50.

L'agent de revêtement peut contenir, outre les
 10 composants A et B, d'autres composants, par exemple des
 solvants, pigments, colorants, plastifiants, stabilisants,
 agents thixotropes, catalyseurs de séchage et/ou agents de
 démoulage. Des composants possibles sont par exemple ceux
 qui sont décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial
 15 Chemistry, 5^e éd., Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim
 1991.

Des catalyseurs de séchage, respectivement des
 catalyseurs de durcissement possibles, sont par exemple
 des composés organométalliques, amines, résines contenant
 20 des groupes amino, et/ou phosphines. Les composés
 organométalliques sont par exemple les carboxylates de
 métaux, plus particulièrement ceux des métaux Pb, Mn, Co,
 Zn, Zr ou Cu, ou les chélates de métaux, plus
 particulièrement ceux des métaux Al, Ti ou Zr, ou les
 25 composés organométalliques comme par exemple les composés
 organo-étain.

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

Des exemples de chélates de métaux sont les chélates
 d'aluminium, de titane ou de zirconium de l'acétylacétone,
 de l'acétylacétate d'éthyle, de l'aldéhyde salicylique, de
 l'aldoxime salicylique, de l'o-hydroxyacétophénone ou de
 35 trifluoroacétylacétate d'éthyle et les alcoxydes de ces
 métaux.

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

Des exemples d'amines sont avant tout les amines
5 tertiaires, comme par exemple les tributylamine, triéthylamine, N-méthyl-diéthanolamine, N-diméthyl-éthanolamine, N-éthylmorpholine, N-méthyl-morpholine ou diazabicyclooctane (triéthylènediamine) ainsi que leurs sels. D'autres exemples sont les sels d'ammonium
10 quaternaire, comme par exemple le chlorure de triméthylbenzylammonium.

Les résines contenant des groupes amino sont en même temps des liants et des catalyseurs de durcissement. Des exemples à cet effet sont les copolymères d'acrylates
15 contenant des groupes amino.

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

On peut appliquer les agents de revêtement conformes
20 à l'invention sur n'importe quel substrat, par exemple les métaux, bois, matières plastiques ou matières céramiques. Ils sont utilisés de préférence pour le laquage des véhicules automobiles en tant que couche de finition. Si la couche de finition se compose de deux couches, dont la
25 couche inférieure est pigmentée et la couche supérieure n'est pas pigmentée, l'agent de revêtement conforme à l'invention peut alors être utilisé pour la couche supérieure ou pour la couche inférieure ou pour les deux couches, de préférence toutefois, pour la couche
30 supérieure.

On peut appliquer les agents de revêtement conformes à l'invention sur les substrats selon les procédés usuels, par exemple par étalement au pinceau, par pulvérisation, à la coulée, par immersion ou par électrophorèse ; cf.
35 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e éd., Vol. A18, pp. 491-500.

On peut effectuer le durcissement des revêtements
- chaque fois selon le système de liant - à température
ambiante ou par réchauffage. On effectue le durcissement
des revêtements de préférence à des températures de 50 à
5 150 °C, celui des vernis en poudre aussi à des
températures plus élevées.

Les revêtements obtenus conformément à l'invention
présentent une excellente résistance à l'influence nocive
de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur ; il convient
10 de faire remarquer plus particulièrement la bonne
résistance à la lumière et aux intempéries des revêtements
ainsi obtenus, par exemple des vernis.

Par conséquent, l'objet de la présente invention
concerne aussi un revêtement, plus particulièrement un
15 vernis, qui est stabilisé par une portion de composé de
formule I conforme à l'invention, contre l'influence
nocive de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur. Le
vernis est de préférence un vernis de finition pour
l'automobile. De plus, l'invention contient un procédé
20 pour la stabilisation d'un revêtement à base de polymères
organiques contre les dégâts provoqués par la lumière,
l'oxygène et/ou la chaleur, caractérisé en ce qu'on ajoute
par mélange au revêtement un composé de formule I, ainsi
que l'utilisation des composés de formule I dans les
25 agents de revêtement en tant que stabilisants contre les
dégâts provoqués par la lumière, par l'oxygène et/ou la
chaleur.

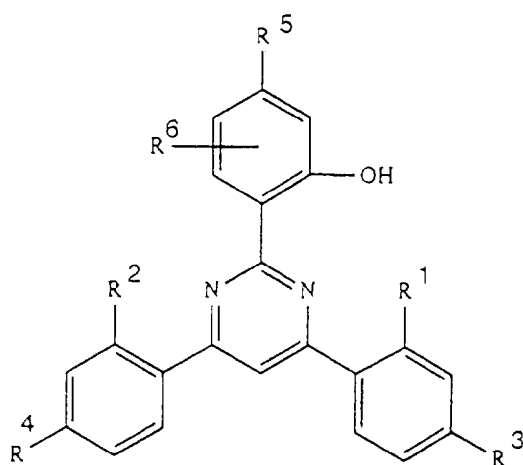
Dans un développement ultérieur du procédé, on
utilise de tels agents liants, qui sont incorporés dans le
30 composé de formule I par copolymérisation ou
copolycondensation. A cet effet, conviennent de tels
composés de formule I, dans lesquels le radical R^3
contient un groupe copolymérisable à insaturation
éthylénique ou un groupe fonctionnel approprié à la
35 copolycondensation. Dans ce cas, l'agent de revêtement
peut se composer seulement du composant A.

Dans la majorité des cas, les agents de revêtement contiennent un solvant ou un mélange de solvants organiques, dans lequel le liant est soluble. Mais l'agent de revêtement peut aussi être une solution ou dispersion aqueuse. Le véhicule peut aussi être un mélange d'un solvant organique et de l'eau. L'agent de revêtement peut aussi être un vernis riche en matières solides (high solids Lack) ou peut être exempt de solvant (vernis en poudre).

Les pigments peuvent être des pigments minéraux, organiques ou métalliques. De préférence, les agents de revêtement conformes à l'invention ne contiennent pas de pigments et sont utilisés en tant que lacque transparente.

On préfère également utiliser l'agent de revêtement en tant que couche de finition pour les applications dans l'industrie automobile, plus particulièrement en tant que couches de finition pigmentée ou non pigmentée du vernis. L'utilisation pour les couches situées au-dessous de celui-ci est toutefois possible aussi.

Certains des composés de formule I, décrits ci-dessus en tant que composant B, sont des composés nouveaux. Par conséquent, l'objet de la présente invention sont aussi des composés de formule Ib :



(Ib)

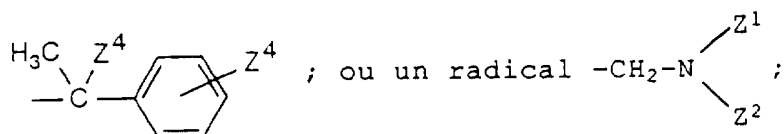
où

R^1 et R^2 , indépendamment l'un de l'autre, signifient H ; OH ; un alkyle en C_1-C_{12} ; un cyclohexyle ou un trifluorométhyle ;

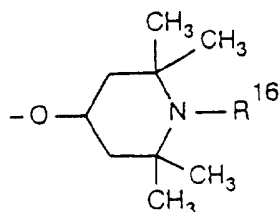
5 R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ; -OH ; les alkyle en C_1-C_3 ; alcoxy en C_1-C_3 ; ou halogène ou ont l'une des significations données pour R^7 ou représentent $-OR^7$;

10 R^5 a l'une des significations données pour R^7 ou représente un halogène ; un alkyle en C_1-C_3 ; $-O-CO-R^{12}$; $-O-SO_2-R^{13}$ ou $-O-R^7$;

R^6 représente H ; un alcényle en C_2-C_{18} ; $-X-Z^3$; un benzoyle non substitué ou substitué sur le noyau de phényle par les méthyle, halogène, -CN ou méthoxy ;
15 $-C(Z^3)=N-Z^3$; $-CH(Z^3)-NH-Z^3$; un radical de formule



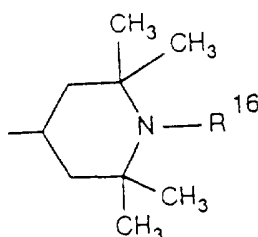
R^7 représente un alkyle en C_4-C_{18} ou un alcényle en
20 C_2-C_{18} ou un alkyle en C_5-C_{18} oxycarbonyle ; ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{18} qui est substitué par OH, un alcoxy en C_1-C_{18} , un alcanoyle en C_2-C_{18} , un halogène, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^8$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}^9$, $-\text{CON}(R^9)(R^{10})$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^9$, $-\text{N}(R^9)(R^{10})$, $-\text{NHCOR}^{11}$, $-\text{CN}$, $-\text{OCOR}^{11}$, un groupe de
25 formule



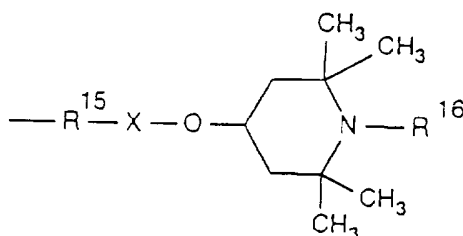
30

et/ou un phénoxy, qui est non substitué ou substitué par les alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ; ou R^7
35 représente un alkyle en C_4-C_{20} interrompu par O et substitué par OH ou un alcoxy en C_1-C_{12} ; les glycidyle ;

cycloalkyle en C₅-C₈ ; cyclohexyle substitué par OH, un alkyle en C₁-C₄ ou -OCOR¹¹ ; ou représente un phénylalkyle en C₇-C₁₁ non substitué ou substitué par OH, Cl ou CH₃ ; R⁸ représente les alkyle en C₁-C₁₈ ; hydroxyalkyle en C₂-C₆ ; alcényle en C₃-C₁₈ ; alkyle en C₃-C₂₀ interrompu par O, N ou S et/ou substitué par OH ; alkyle en C₁-C₄ substitué par -P(O)(OR¹⁴)₂, -N(R⁹)(R¹⁰) ou -OCOR¹¹ et/ou OH ; les glycidyle ; cyclohexyle ou phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; ou représente un groupe de formule :



R⁹ et R¹⁰, indépendamment l'un de l'autre, représentent les alkyle en C₁-C₁₂ ; alcoxyalkyle en C₃-C₁₂ ; (dialkyle en C₄-C₁₆) aminoalkyle ou cycloalkyle en C₅-C₁₂, ou R⁹ et R¹⁰ ensemble représentent un alkylène en C₃-C₉ ou un oxaalkylène en C₃-C₉ ou un azaalkylène en C₃-C₉ ; R¹¹ signifie un alkyle en C₁-C₁₈ ; un alcényle en C₂-C₁₈ ou un phényle ; R¹² représente un alkyle en C₁-C₁₈ ; un alcényle en C₂-C₁₈ ; un phényle ; ou représente -R¹⁵-O-CO-R¹¹ ; ou un groupe de formule :



R¹³ signifie les alkyle en C₁-C₁₂ ; phényle ; naphtyle ou (alkyle en C₇-C₁₄)phényle ; et R¹⁴ représente les alkyle en C₁-C₁₂ ou phényle ;

R¹⁵ représente les alkylène en C₁-C₁₈ ou alcénylène en C₂-C₁₈ ;

R¹⁶ représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyle en C₁-C₈ ; alkyle en C₁-C₁₈ ; hydroxyalkyle en C₂-C₁₈ ;
5 hydroxyalkyle en C₃-C₁₈ interrompu par O ; alcoxy en C₁-C₁₈ ; cycloalkyle en C₅-C₈ ; cycloalcoxy en C₅-C₈ ;
phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ qui est substitué sur le cycle de phényle par 1 à 3 radicaux
alkyle en C₁-C₄ ou alcanoyle en C₁-C₈ ; ou phénylalcoxy en
10 C₇-C₁₁ ;

X signifie une liaison directe ou -CO- ;

Z¹ et Z², indépendamment l'un de l'autre, représentent un alkyle en C₁-C₁₂ ou, ensemble, un alkylène en C₄-C₁₀, qui peut être interrompu par un atome d'oxygène ;

15 Z³ représente un alkyle en C₁-C₂₀, et

Z⁴ représente l'hydrogène ou le méthyle ;

à l'exception d'un composé de formule I, dans lequel 2 des radicaux R³, R⁴ et R⁵ signifient un alcoxy et le troisième radical a une signification différente d'un alcoxy.

20 Pour les radicaux R¹ à R¹⁶ dans les composés de formule Ib s'appliquent essentiellement les mêmes préférences que pour les radicaux correspondants dans les composés de formule I.

De préférence, dans les composés de formule Ib, R¹,
25 R², R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent H, les alcoxy en C₁-C₄ ou alkyle en C₁-C₄ ; plus particulièrement H ou le méthyle.

De préférence, R⁵ dans les composés de formule Ib signifie -O-R⁷.

30 On préfère les composés de formule Ib, où R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, signifient H ; OH ; les alkyle en C₁-C₁₂ ; cyclohexyle ou trifluorométhyle ;

R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent
35 l'hydrogène ; -OH ; les alkyle en C₁-C₁₈ ; alcoxy en

C_1-C_{18} ; ou halogène ou peuvent avoir l'une des significations données pour R^7 ;

R^5 a l'une des significations données pour R^7 ou représente un halogène ; $-O-CO-R^{12}$; $-O-SO_2-R^{13}$ ou $-O-R^7$;

5 R^6 représente H ou un alkyle en C_1-C_{12} ;

R^7 représente un alcényle en C_2-C_{18} ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{12} qui est substitué par OH, un alcoxy en C_1-C_{18} , un halogène, $-COOH$, $-COOR^8$, $-CONH_2$, $-CONHR^9$, $-CON(R^9)(R^{10})$, $-NH_2$, $-NHR^9$, $-N(R^9)(R^{10})$, $-NHCOR^{11}$, $-CN$,

10 $-OCOR^{11}$ et/ou un phénoxy, qui est non substitué ou substitué par les alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou halogène ; ou R^7 représente un alkyle en C_4-C_{20} interrompu par un ou plusieurs O ou substitué par OH ou alcoxy en C_1-C_{12} ; représente les glycidyle ; cycloalkyle en C_5-C_8 ;
15 cyclohexyle substitué par OH, un alkyle en C_1-C_4 ou $-OCOR^{11}$; ou un phénylalkyle en C_7-C_{11} non substitué ou substitué par OH, Cl ou CH_3 ;

R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_6 ; alcényle en C_3-C_{18} ; un alkyle en C_3-C_{20} interrompu
20 par O, N ou S et/ou substitué par OH ; un alkyle en C_1-C_4 substitué par $-P(O)(OR^{14})_2$, $-N(R^9)(R^{10})$ ou $-OCOR^{11}$ et/ou OH ; représente les glycidyle ; cyclohexyle ou phénylalkyle en C_7-C_{11} ;

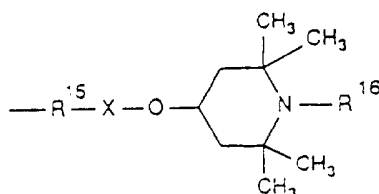
R^9 et R^{10} , indépendamment l'un de l'autre, représentent les
25 alkyle en C_1-C_{12} ; alcoxyalkyle en C_3-C_{12} ; dialkyle en C_4-C_{16} aminoalkyle ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ou

R^9 et R^{10} ensemble représentent les alkylène en C_3-C_9 ou oxaalkylène en C_3-C_9 ou azaalkylène en C_3-C_9 ;

R^{11} signifie les alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ou
30 phényle ;

R^{12} représente les alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ; phényle ; ou $-R^{15}-O-CO-R^{11}$; ou un groupe de formule

35



R¹³ signifie les alkyle en C₁-C₁₂ ; phényle ; naphtyle ou (alkyle en C₇-C₁₄)phényle ; et

R¹⁴ représente les alkyle en C₁-C₁₂ ou phényle ;

R¹⁵ représente les alkylène en C₁-C₁₈ ou alcényle en
5 C₂-C₁₈ ;

R¹⁶ représente l'hydrogène ; les alcanoyles en C₁-C₈ ;
alkyle en C₁-C₁₈ ; alcoxy en C₁-C₁₈ ; cycloalkyle en
C₃-C₈ ; cycloalcoxy en C₅-C₈ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ ;
phénylalkyle en C₇-C₁₁ qui est substitué sur le cycle de
10 phényle par 1 à 3 radicaux alkyle en C₁-C₄ ou alcanoyles en
C₁-C₈ ; ou phénylalcoxy en C₇-C₁₁ ; et

X signifie une liaison directe ou -CO-.

On préfère plus particulièrement les composés de
formule Ib, où

15 R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, représentent
l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄ ;

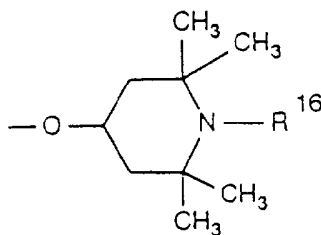
R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent
l'hydrogène ; les alkyle en C₁-C₃ ; alcoxy en C₁-C₃ ; ou
halogène, ou ont l'une des significations données pour

20 R⁷ ou représentent -OR⁷ ;

R⁵ a l'une des significations données pour R⁷ ou représente
un halogène ; -O-CO-R¹² ou -O-R⁷ ;

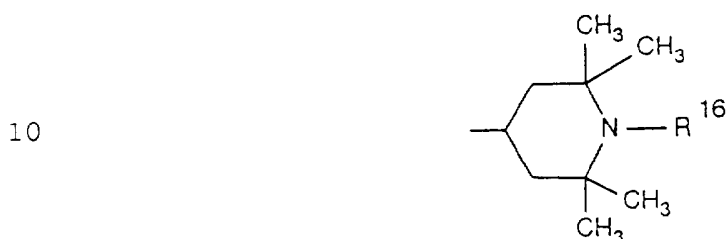
R⁶ se trouve en position ortho par rapport à R⁵ et en
position para par rapport à -OH et représente l'hydrogène,
25 les alkyle en C₁-C₆, allyle, alcanoyles en C₁-C₁₈, benzoyles
ou α -méthylbenzyles ;

R⁷ représente un alkyle en C₄-C₁₈ ou un alcényle en
C₂-C₁₈ ; ou R⁷ représente un alkyle en C₁-C₁₂, qui est
substitué par OH, un alcoxy en C₁-C₁₈, -COOR⁸ ou un groupe
30 de formule



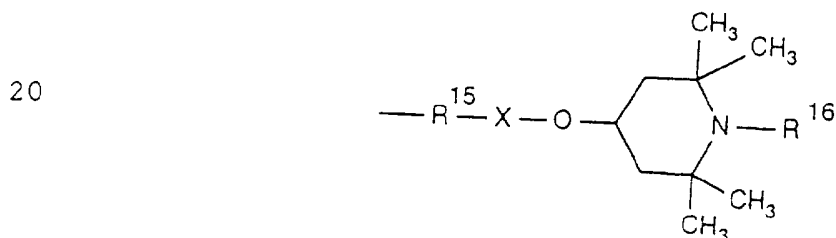
et/ou $-\text{OCOR}^{11}$; ou R^7 représente un alkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ interrompu par 1 à 6 $-\text{O}-$ et substitué par OH ; un cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_8$ ou représente un phénylalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{11}$;

5 R^8 représente les alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; alcényle en $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ ou un groupe de formule :



R^{11} signifie les alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$;

15 R^{12} représente les alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$; $-\text{R}^{15}\text{-O-CO-CH=CH}_2$, ou $-\text{R}^{15}\text{-O-CO-C(CH}_3\text{)=CH}_2$; ou un groupe de formule



25 R^{15} représente un alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$; et

R^{16} représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyle en $\text{C}_2\text{-C}_8$; alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; hydroxyéthyle ; alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_8$; cycloalcoxy en $\text{C}_5\text{-C}_8$; ou phénylalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{11}$.

30 Une signification particulière est donnée aux composés où

R^1 et R^2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent

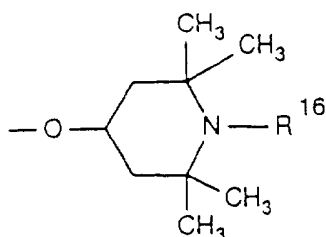
35 l'hydrogène ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R^5 signifie un $-\text{O-R}^7$;

R⁶ se trouve en position ortho par rapport à R⁵ et en position para par rapport à -OH et représente l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₆ ou un allyle ;

R⁷ représente un alkyle en C₄-C₁₈ ou un alcényle en C₃-C₁₈ ; ou R⁷ représente un alkyle en C₁-C₁₂, qui est substitué par OH, un alcoxy en C₁-C₁₈, -COOR⁸, un groupe de formule :

10



15 et/ou -OCOR¹¹ ;

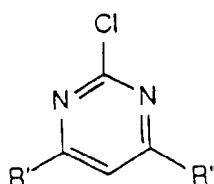
R⁸ représente un alkyle en C₁-C₁₈ ; et

R¹¹ signifie les alkyle en C₁-C₁₈ ou alcényle en C₂-C₃.

On peut préparer les composés de formule I, Ia et Ib conformément à, ou par analogie avec, l'une des méthodes données par le brevet US-A-3 442 898, par addition selon Friedel-Crafts des halogénopyrimidines sur des phénols correspondants.

A cet effet, on fait réagir de façon appropriée un équivalent d'un composé de formule (A),

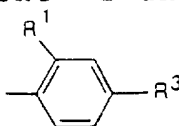
25



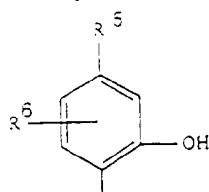
(A)

30

où R' et R'', indépendamment l'un de l'autre,

représentent chaque fois -Cl ou , R¹ étant

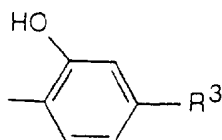
35 non identique à l'hydroxy, avec autant d'équivalents du phénol correspondant de formule (B)



(B)

et éventuellement de formule (C)

5



(C)

10 que le nombre d'atomes de chlore présents dans la formule (A).

Dans le cas de la réaction avec différents phénols, on effectue la réaction totale de préférence en plusieurs étapes, de telle façon que, d'abord un phénol réagit avec
 15 le composé de formule (A), ensuite on fait réagir le produit de réaction avec un autre phénol et le produit résultant de cette réaction, éventuellement avec le troisième phénol. Si le produit final des formules I, Ia ou Ib dérive par exemple de la trirésorcinyldépyrimidine, on
 20 peut, conformément aux indications données dans le brevet US-A-3 442 898, faire réagir la 2,4,6-trichlorodépyrimidine en tant que composé (A) dans une étape, avec la résorcine en tant que composé (B).

La réaction est effectuée de façon connue en soi en
 25 faisant réagir les produits dont on part en milieu de solvant inerte, en présence de $AlCl_3$ anhydre. On utilise alors de façon appropriée le trichlorure d'aluminium et le phénol en excès, par exemple on peut utiliser le trichlorure d'aluminium dans un excès de 5 à 15 % molaires
 30 et le phénol de 1 à 30 % molaires, plus particulièrement de 5 à 20 % molaires. Si le composé de formule (A) contient 1 atome de chlore, on peut utiliser pour la réaction, par exemple, 1 à 1,3 mole de composé B par mole de composé A ; si le composé de formule (A) contient 2 ou
 35 3 atomes de chlore, on utilise en règle générale une double ou triple quantité de phénol.

En tant que solvants conviennent par exemple les hydrocarbures, les hydrocarbures chlorés ou les hydrocarbures aromatiques nitrés ; on donne la préférence aux hydrocarbures à haut point d'ébullition comme la
5 ligroïne, le toluène ou le xylène. En règle générale, la température n'est pas un facteur critique ; dans la plupart des cas, on travaille à des températures comprises entre 20 °C et le point d'ébullition du solvant, par exemple entre 50 et 150 °C. On peut effectuer le
10 traitement complémentaire selon des méthodes usuelles, par exemple par filtration et séchage ; si nécessaire, on peut entreprendre d'autres étapes de purification comme par exemple la recristallisation.

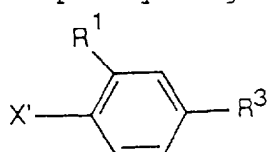
Les groupes hydroxyl phénoliques libres du produit
15 de réaction, en particulier en position para par rapport au cycle de pyrimidine, peuvent être ensuite éthérifiés ou estérifiés de façon connue, cf. par exemple le brevet US-A-3 442 898. Pour la préparation des éthers phénoliques, on fait réagir les phénols libres de
20 préférence avec les époxydes ou les halogénures, notamment avec les composés glycidyliques ou les chlorures ou bromures appropriés.

Les composés de départ de formule (A) sont connus ou on peut les préparer selon des méthodes connues ou par
25 analogie avec les composés connus.

En tant que composés de départ, on peut utiliser par exemple des amino-aryl-pyrimidines dont la synthèse est décrite, entre autres, par D. Simon et al., J. Heterocyclic Chem. 22, 1551 (1985).

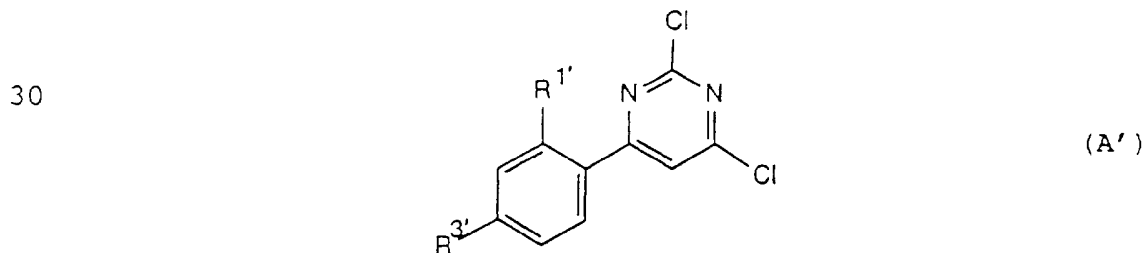
30 La substitution du groupe amino sur le cycle de pyrimidine par -OH, ainsi que la substitution de l'hydroxyle par un halogène, en formant des halogéno-pyrimidines, est décrite par exemple par D. J. Brown und P. Waring, Austr. J. Chem. 26, 443 (1973) ainsi que par le
35 brevet US-A-3 442 898.

Une autre méthode pour la préparation des composés de départ de formule (A), dans lesquels au moins un des substituants R' et R'' n'est pas égal à -Cl, est donnée par la réaction de la 2,4,6-trichloropyrimidine avec
 5 un halogénophénylmagnésium substitué de façon correspondante (réaction de Grignard). On peut également effectuer la réaction de façon connue, en préparant d'abord, l'halogénophénylmagnésium par

10 réaction d'un composé de formule , où X'

représente Cl ou Br, avec du magnésium métallique dans d'un éther, par exemple dans l'éther diéthylique ou le tétrahydrofuranne (THF). Ensuite, on fait réagir ce
 15 réactif avec la 2,4,6-trichloropyrimidine, pour obtenir le composé de formule (A), et cela est de préférence effectué en l'absence de l'oxygène et de l'humidité. Le traitement complémentaire ultérieur peut être effectué encore une fois de façon connue, par exemple par dilution avec un
 20 solvant organique, par exemple le toluène, par hydrolyse de l'halogénophénylmagnésium restant avec du HCl aqueux, ainsi que par séparation, séchage et concentration de la phase organique.

Certains des composés de formule (A) obtenus sont
 25 des composés nouveaux, qui représentent également un objet de la présente invention. Il s'agit alors des composés de formule (A') :



35 où R1' représente H ; les alkyle en C₁-C₁₂ ; cyclohexyle ou trifluorométhyle ; et

R^{3'} représente les alkyle en C₁-C₁₈ ; alcoxy en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ; halogène ; alcoxy en C₃-C₁₈ interrompu par -O- ; ou cyclohexyle. On préfère d'entre eux ceux des composés de formule (A') dans lesquels R^{1'} représente
5 l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄ et R^{3'} représente un alkyle en C₁-C₁₈ ou un alcoxy en C₁-C₁₈ ou Cl, par exemple un alkyle en C₁-C₄ ou un alcoxy en C₁-C₄ ou Cl, avant tout les méthyle, méthoxy ou Cl.

On peut utiliser les composés de formule Ib
10 conformes à l'invention en tant que stabilisants pour matières organiques contre les dégâts provoqués par la lumière, par l'oxygène ou par la chaleur. Les composés conformes à l'invention sont particulièrement appropriés en tant que stabilisants à la lumière. De telles matières
15 à stabiliser peuvent être par exemple les huiles, graisses, cires, cosmétiques, biocides ou matières photographiques. Un intérêt particulier est représenté par l'utilisation dans les matières polymères comme les matières plastiques, caoutchoucs, enduits ou adhésifs. Des
20 exemples de tels polymères et autres substrats qui peuvent être stabilisés de cette façon, sont les suivants :

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

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

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

2. Mélanges des polymères cités dans le point 1, par exemple les mélanges du polypropylène avec le polyisobutylène, du polypropylène avec le polyéthylène (par exemple PP/HDPE, PP/LDPE) et les mélanges de différents types de polyéthylène (par exemple LDPE/HDPE).

3. Copolymères de monooléfines et de dioléfines entre eux ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple les

- copolymères de l'éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) et les mélanges de celui-ci avec le polyéthylène basse densité (LDPE), les copolymères du propylène/butène-1, du propylène/isobutylène, de l'éthylène/butène-1, de l'éthylène/hexène, de l'éthylène/méthylpentène, de l'éthylène/heptène, de l'éthylène/octène, du propylène/butadiène, de l'isobutylène/isoprène, de l'éthylène/acrylate d'alkyle, de l'éthylène/méthacrylate d'alkyle, de l'éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec le monoxyde de carbone ou les copolymères de l'éthylène/acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères de l'éthylène avec le propylène et un diène, tels que les hexadiène, dicyclopentadiène ou éthylidène-norbornène ; de plus, les mélanges de tels copolymères entre eux et les polymères mentionnés dans le point 1) ci-dessus, par exemple les copolymères des polypropylène/éthylène-propylène, LDPE/éthylène-acétate de vinyle, LDPE/éthylène-acide acrylique, LLDPE/éthylène-acétate de vinyle, LLDPE/éthylène-acide acrylique et des copolymères à structure alternante ou statistique du polyalkylène/monoxyde de carbone et leurs mélanges avec d'autres polymères, par exemple les polyamides.
4. Résines à base d'hydrocarbures (par exemple en C₅-C₉), y compris leurs modifications hydrogénées (par exemple, résine d'adhésion et les mélanges de polyalkylènes et de l'amidon.
5. Polystyrène, poly-(p-méthylstyrène), poly-(α -méthylstyrène).
6. Copolymères du styrène ou de l' α -méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, comme par exemple les styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate et méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, styrène/acrylonitrile/ acrylate de méthyle ; les mélanges

des copolymères du styrène à haute résistance au choc et d'un autre polymère, par exemple un polyacrylate, un diène polymère ou un terpolymère de l'éthylène/propylène/diène ; ainsi que les copolymères séquencés du styrène, comme par
5 exemple les styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène-styrène ou styrène-éthylène/propylène-styrène.

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

8. Polymères halogénés,
35 tels que les polychloroprène, caoutchoucs chlorés, polyéthylène chloré ou chlorosulfoné,

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

10

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

20

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

25

11. Polymères dérivant des alcools et des amines
insaturés respectivement leurs dérivés acyles ou acétals,
comme par exemple les alcool polyvinylique, acétate
polyvinylique, stéarate polyvinylique, benzoate
30 polyvinylique, maléate polyvinylique, butyral
polyvinylique, polyallyle-phthalate, polyallyle-mélatamine ;
ainsi que leurs copolymères avec les oléfines citées dans
le point 1, ci-dessus.

35

12. Homopolymères et copolymères des éthers cycliques,
tels que les polyalkylène-glycols, oxyde de polyéthylène,

oxyde de polypropylène ou leurs copolymères avec les éthers bis-glycidyliques.

13. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène ainsi que
5 les polyoxyméthylènes qui contiennent des comonomères, comme l'oxyde d'éthylène ; les polyacétals modifiés par des polyuréthannes thermoplastiques, par des acrylates ou du MBS.

10 14. Oxydes et sulfures de polyphénylène, et leurs mélanges avec les polymères du styrène ou les polyamides.

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

16. Polyamides et copolyamides dérivant des diamines et des acides dicarboxyliques et/ou des acides
20 aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, comme par exemple les polyamide 4, polyamide 6, polyamides 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, polyamide 11, polyamide 12, des polyamides aromatiques partant du m-xylène, de la diamine et de l'acide adipique ;
25 des polyamides préparés à partir de l'hexaméthylènediamine et des acides iso- et/ou téréphtalique et éventuellement avec ou sans élastomère en tant qu'agent de modification, par exemple les poly-(2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-téréphtalamide) ou poly-m-phénylène-isophtalamide ;

30 Des copolymères séquencés des polyamides mentionnés ci-dessus avec des polyoléfines, copolymères d'oléfines, ionomères ou élastomères à liaison chimique ou greffés ; ou avec des polyéthers, par exemple avec les polyéthylène-glycol, polypropylène-glycol ou polytétraméthylène-glycol.
35 De plus, des polyamides ou des copolyamides modifiés par

l'EPDM ou l'ABS ; ainsi que des polyamides condensés au cours du traitement ("systèmes de polyamides RIM").

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

18. Polyesters dérivant des acides dicarboxyliques et des dialcools, et/ou des acides hydroxycarboxyliques ou des lactones correspondantes, comme
10 par exemple du téréphtalate de polyéthylène, du téréphtalate de polybutylène, du poly(téréphtalate de 1,4-diméthylol-cyclohexane), des polyhydroxy-benzoates, ainsi que des polyéther-esters séquencés, dérivant des polyéthers à groupes hydroxy
15 terminaux ;
de plus les polyesters modifiés par des polycarbonates ou du MBS.

19. Polycarbonates et carbonates de polyester.
20

20. Polysulfones, polyéther-sulfones et polyéther-cétones.

21. Polymères réticulés dérivés d'une part des aldéhydes
25 et d'autre part des phénols, de l'urée et de la mélamine, telles que les résines phénol/formaldéhyde, résines urée/formaldéhyde et résines mélamine/formaldéhyde.

22. Résines alkyde siccatives et non siccatives.
30

23. Résines polyester insaturées dérivées des copolyesters des acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des alcools polyhydriques ainsi que des composés vinyliques en tant qu'agents réticulants, ainsi
35 que leurs modifications halogénées difficilement inflammables.

24. Résines acryliques réticulables dérivées des acrylates substitués, par exemple des acrylates époxy, des acrylates uréthane ou des acrylates polyester.
- 5
25. Résines alkyde, résines polyester et résines acrylate réticulées avec des résines de mélamine, résines d'urée, polyisocyanates ou résines époxyde.
- 10 26. Résines époxyde réticulées dérivées des polyépoxydes, par exemple des éthers bisglycidyliques ou des di-époxydes cycloaliphatiques.
- 15 27. Polymères naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc naturel, la gélatine ainsi que leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, comme les acétates de cellulose, propionates de cellulose et butyrates de cellulose, respectivement éthers de cellulose, telles que la méthylcellulose ; ainsi que les colophanes et leurs
- 20 dérivés.
28. Mélanges des polymères mentionnés ci-dessus (polyblends), par exemple, PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermoplastique, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 et copolymères, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.
- 25
- Par conséquent, l'objet de la présente invention concerne aussi une composition contenant
- 30 A) une matière organique sensible à la dégradation par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur, et
- B) en tant que stabilisant, un composé de formule Ib.
- On peut utiliser avantageusement les composés de formule Ib conformes à l'invention dans les compositions
- 35 qui contiennent en tant que composant (A) un polymère organique synthétique, notamment un polymère

thermoplastique ou une matière photographique. En tant que polymères thermoplastiques, conviennent par exemple, les polyoléfinés ainsi que les polymères contenant des hétéroatomes dans la chaîne principale. On préfère des compositions où le composant (A) est une matière photographique ou un polymère thermoplastique qui contient de l'azote, oxygène et/ou soufre, notamment l'azote ou l'oxygène, dans la chaîne principale.

Polymères, qui contiennent des hétéroatomes dans la chaîne principale sont avant des polymères contenant O, S et/ou N. Des exemples de tels polymères sont les classes suivantes de polymères thermoplastiques :

1. Polyacétals tels que le polyoxyméthylène ainsi que les polyoxyméthylènes qui contiennent des comonomères comme par exemple l'oxyde d'éthylène ; les polyacétals modifiés par des polyuréthanes thermoplastiques, par des acrylates ou du MBS.
2. Oxydes et sulfures de polyphénylène, et les mélanges des oxydes de polyphénylène avec les polymères du styrène ou les polyamides.
3. Polyamides et copolyamides, par exemple ceux qui sont dérivés des diamines et des acides dicarboxyliques et/ou des acides aminocarboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple les polyamide 4, polyamide 6, polyamides 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, polyamide 11, polyamide 12, des polyamides aromatiques partant du m-xylène, de la diamine et de l'acide adipique ; des polyamides préparés à partir de l'hexaméthylènediamine et des acides isophtalique et/ou téréphtalique et éventuellement avec ou sans élastomère en tant qu'agent de modification, par exemple les poly-(2,4,4-triméthyl-

hexaméthylène-téréphtalamide) ou poly-m-phénylène-isophtalamide.

Des copolymères séquencés des polyamides mentionnés ci-dessus avec des polyoléfines, copolymères d'oléfines,
5 ionomères ou élastomères à liaison chimique ou greffés ;
ou avec des polyéthers, par exemple avec les polyéthylène-glycol, polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol. De plus, des polyamides ou des copolyamides modifiés par l'EPDM ou l'ABS ; et des polyamides condensés
10 au cours du traitement ("systèmes de polyamides RIM").

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

15 5. Polyesters, par exemple ceux qui sont dérivés des acides dicarboxyliques et des dialcools, et/ou des acides hydroxycarboxyliques ou des lactones correspondantes, comme par exemple du téréphtalate de polyéthylène, du téréphtalate de polybutylène,
20 du poly(téréphtalate de 1,4-diméthylol-cyclohexane) et des polyhydroxy-benzoates, ainsi que des esters-polyéthers séquencés dérivant des polyéthers à groupes hydroxy terminaux ; de plus, les polyesters modifiés par des polycarbonates ou du MBS.

25

6. Polycarbonates et carbonates de polyester, notamment les polycarbonates aromatiques, comme par exemple ceux qui sont à base de 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane ou 1,1-bis(4-hydroxyphényl)-cyclohexane.

30

7. Polysulfones, polyéther-sulfones et polyéther-cétones, notamment les polymères aromatiques de cette classe.

35

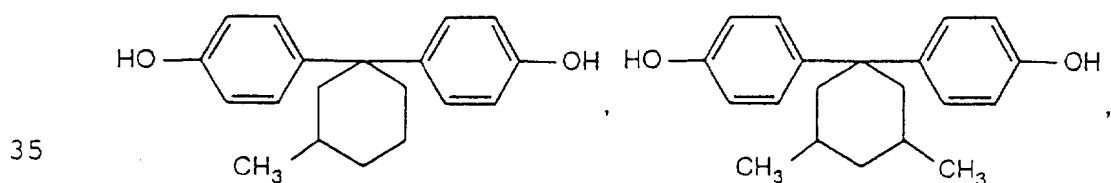
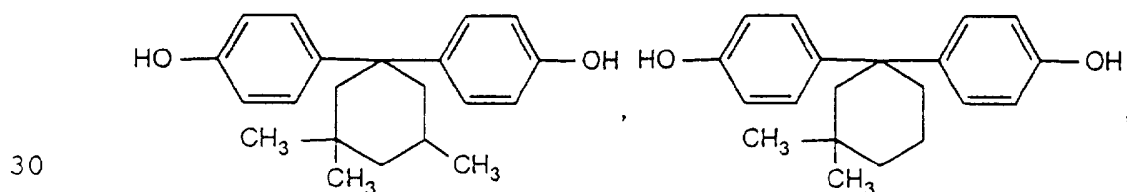
8. Mélanges (polyblends) de tels polymères entre eux ou avec d'autres polymères, par exemple avec des

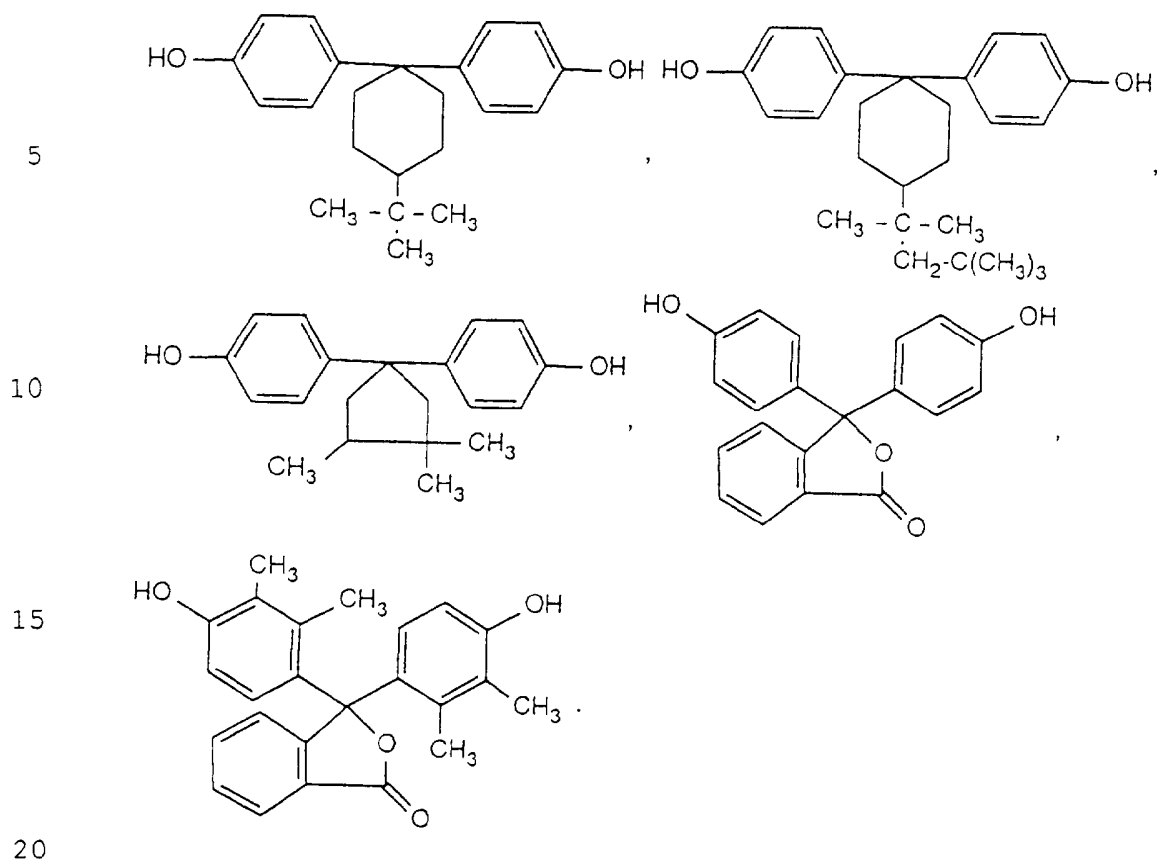
polyoléfines, polyacrylates, polydiènes ou autres élastomères en tant qu'agents modifiants la résilience.

On préfère d'entre eux les polycarbonates, polyesters, polyamides, polyacétals, oxydes de polyphénylènes et sulfures de polyphénylènes, mais plus particulièrement les polycarbonates. On doit entendre sous ce vocable notamment de tels polymères, dont l'unité constitutive répétitive (constitutional repeating unit)

10 correspond à la formule
$$\left[\text{O}-\text{A}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]$$

où A représente un radical phénolique bivalent. Des exemples de A sont, entre autres, cités dans les brevets US-A-4 960 863 et DE-A-3 922 496. A peut dériver par exemple de l'hydroquinone, de la résorcine, du dihydroxybiphénylène ou des bisphénols dans le sens le plus large, tels que les bis-(hydroxyphényl)-alcane, -cycloalcanes, des sulfures, éthers et cétones de bis(hydroxyphényle), des bis(hydroxyphényle)-sulfones, -sulfoxydes, α, α' -bis-(hydroxyphényl)-diisopropylbenzènes, par exemple des composés de 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane, 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane, ou des composés de formules





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

L'invention concerne aussi un procédé pour la stabilisation de la matière organique contre la dégradation par la lumière, par l'oxygène et/ou par la chaleur, caractérisé en ce qu'on ajoute à celle-ci en tant que stabilisant un composé de formule Ib, ainsi que l'utilisation des composés de formule Ib pour stabiliser la matière organique.

La quantité du stabilisant à utiliser est régie par la matière organique à stabiliser et par l'utilisation prévue de la matière stabilisée. En règle générale, la composition conforme à l'invention contient, pour

100 parties en poids du composant A, de 0,01 à 15, en particulier de 0,05 à 10, et avant tout de 0,1 à 5 parties en poids du stabilisant (composant B).

On peut effectuer l'incorporation dans les polymères organiques, par exemple dans les polymères synthétiques organiques, plus particulièrement thermoplastiques, par addition des composés conformes à l'invention et éventuellement d'autres additifs selon des méthodes usuelles dans l'industrie. On peut effectuer l'incorporation de façon appropriée avant ou pendant le moulage, par exemple par mélange des composants pulvérulents ou par addition du stabilisant à la matière fondue ou à la solution du polymère ou par dépôt des composés dissous ou dispersés sur le polymère, éventuellement en évaporant ultérieurement le solvant. Dans le cas d'élastomères, ceux-ci peuvent aussi être stabilisés en tant que latex. Une autre possibilité d'incorporation des composés conformes à l'invention dans les polymères réside dans l'addition avant ou pendant la polymérisation, respectivement avant la réticulation, des monomères correspondants.

On peut ajouter les composés conformes à l'invention ou leurs mélanges aussi sous forme de mélanges maîtres, qui contiennent ces composés, par exemple dans une concentration de 2,5 à 25 % en poids, à la matière plastique à stabiliser.

On peut effectuer l'incorporation des composés conformes à l'invention de façon appropriée selon les méthodes suivantes :

- en tant qu'émulsion ou dispersion (par exemple par addition au latex ou polymères en émulsion)
- en tant que mélange sec pendant le mélange des composants ajoutés ou des mélanges de polymères
- par addition directe dans l'appareil de traitement (par exemple l'extrudeur, le mélangeur interne, etc.)
- en tant que solvant ou matière fondue.

Les compositions de polymères stabilisées ainsi obtenues peuvent être transformées selon des méthodes usuelles, comme par exemple par pressage à chaud, par filage, par extrusion ou par moulage à injection, en
5 objets moulés, comme par exemple fibres, feuilles, bandes, plaques, tuiles à nervures, récipients, tuyaux et autres profilés.

Par conséquent, l'invention concerne de plus l'utilisation des compositions polymères conformes à
10 l'invention pour la préparation d'un objet moulé.

L'utilisation en systèmes multicouches représente aussi un intérêt particulier. A cet effet, on dépose une composition polymère conforme à l'invention ayant une teneur relativement élevée en stabilisant de formule Ib,
15 par exemple de 5 à 15 % en poids, en couche mince (10 à 100 μm) sur un objet moulé en un polymère, qui contient peu ou pas de stabilisant de formule Ib. Le dépôt peut se faire simultanément au moulage de l'objet de base, par exemple par le procédé appelé la coextrusion. Mais on peut
20 aussi effectuer le dépôt sur des objets de base moulés finis, par exemple par laminage avec une pellicule ou par enduction avec un solvant. La couche extérieure respectivement les couches extérieures de l'objet fini ont la fonction d'un filtre UV, qui protège l'intérieur de
25 l'objet contre la lumière UV. La couche extérieure contient de préférence de 5 à 15 % en poids, plus particulièrement de 5 à 10 % en poids, d'au moins un stabilisant de formule Ib.

L'utilisation de la composition polymère conforme à
30 l'invention pour la préparation de systèmes multicouches, la/les couche(s) extérieure(s) d'une épaisseur de 10 à 100 μm se composant d'une composition polymère conforme à l'invention, alors que la couche intérieure contient peu ou pas de stabilisant de formule Ib, représente de ce fait
35 un autre objet de la présente invention.

Un intérêt particulier représente l'utilisation d'une composition polymère conforme à l'invention, où le composant A est un polycarbonate, pour la préparation de systèmes multicouches.

5 Les polymères ainsi stabilisés se caractérisent par une résistance élevée aux intempéries, avant tout par une résistance élevée à la lumière UV. De ce fait, ils conservent pendant longtemps, même dans les utilisations extérieures, leurs caractéristiques mécaniques ainsi que
10 leur couleur et leur brillance.

Le stabilisant (composant B) peut aussi être un mélange de deux ou de plusieurs composés conformes à l'invention. Les compositions conformes à l'invention, les revêtements stabilisés ou les matières organiques peuvent
15 contenir, outre le stabilisant de formules I, Ia ou Ib, encore d'autres stabilisants et autres adjuvants, comme par exemple des anti-oxydants, d'autres agents de protection contre la lumière, des désactivateurs de métaux, des phosphites ou phosphonites. Des exemples à cet
20 effet sont les stabilisants suivants.

1. Anti-oxydants

1.1 Monophénols alkylés, par exemple les :

2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, 2-butyl-4,6-
25 diméthylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol,
2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphénol, 2,6-di-tert-
butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-
méthylphénol, 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-
diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol,
30 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-tert-butyl-4-
méthoxyméthylphénol, 2,6-di-nonyl-4-méthylphénol,
2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, 2,4-
diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, 2,4-
diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et leurs
35 mélanges.

1.2 Alkylthiométhylphénols, par exemple les :

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

5 1.3 Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple les :

2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-amyl-hydroquinone, 2,6-di-phényl-4-octadécyloxyphénol, 2,6-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, stéarate de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle, adipate de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle).

10

15 1.4 Ethers thiodiphényliques hydroxylés, par exemple les :

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

20

1.5 Alkylidène-bis-phénols, par exemple les :

2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-méthyl-phénol),
25 2,2'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-4-éthyl-phénol),
2,2'-méthylène-bis-[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-cyclohexyl-phénol), 2,2'-méthylène-bis-(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis-(4,6-di-tert-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis-(6-tert-butyl-4-isobutyl-phénol), 2,2'-méthylène-bis-[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis-[6-(α,α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis-(2,6-di-tert-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis-(6-tert-butyl-2-méthyl-phénol), 1,1-bis-(5-tert-

30

35

- butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-butane, 2,6-bis-(3-tert-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-butane, 1,1-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-3-n-dodécylmercaptobutane, bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)-butyrate] de l'éthylène-glycol, bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)-dicyclopentadiène, téréphtalate de bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-tert-butyl-4-méthyl-phényle], 1,1-bis-(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propane, 2,2-bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)-4-n-dodécylmercaptobutane, 1,1,5,5-tétra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-méthyl-phényl)pentane.
- 1.6 Composés O-, N- et S de benzyle, par exemple les :
 éther 3,5,3',5'-tétra-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-dibenzyle, 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylmercaptoacétate d'octadécyle, tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, dithiotéréphtalate de bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), sulfure de bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyle), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercapto-acétate d'isooctyle.
- 1.7 Malonates hydroxybenzylés, par exemple les :
 malonate de di-octadécyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyle), malonate de di-octadécyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyle), malonate de di-dodécylmercaptoéthyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyle), malonate de bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényle]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyle).
- 1.8 Composés aromatiques hydroxybenzylés, par exemple les :
 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène, 1,4-bis-(3,5-di-tert-butyl-

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

1.9 Dérivés de la triazine, par exemple les :

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

1.10 Phosphonates de benzyle, par exemple les :

2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, 5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, sel de calcium de l'ester mono-éthylrique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonique.

1.11 Acylaminophénols, par exemple les :

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

1.12 Esters de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des alcools monovalents ou polyvalents, par exemple avec les :

méthanol, éthanol, octadécanol, 1,6-hexane-diol, 1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-diol, néopentyl-glycol, thio-diéthylène-glycol,

diéthylène-glycol, triéthylène-glycol, pentaérythritol, isocyanurate de tris-(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexane-diol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

1.13 Esters de l'acide β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)-propionique avec des alcools monovalents ou polyvalents, par exemple avec les : méthanol, éthanol, octadécanol, 1,6-hexane-diol, 1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-diol, néopentyl-glycol, thio-diéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylène-glycol, pentaérythritol, isocyanurate de tris-(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexane-diol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

1.14 Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)-propionique avec des alcools monovalents ou polyvalents, par exemple avec les : méthanol, éthanol, octadécanol, 1,6-hexane-diol, 1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-diol, néopentyl-glycol, thiodiéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylène-glycol, pentaérythritol, isocyanurate de tris-(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexane-diol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.

1.15 Esters de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phényl acétique avec des alcools monovalents ou polyvalents, par exemple avec les :

- méthanol, éthanol, octadécanol, 1,6-hexane-diol, 1,9-nonane-diol, éthylène-glycol, 1,2-propane-diol, néopentyl-glycol, thiodiéthylène-glycol, diéthylène-glycol, triéthylène-glycol, pentaérythritol, isocyanurate de tris-(hydroxyéthyle), diamide de l'acide N,N'-bis-(hydroxyéthyl)oxalique, 3-thiaundécanol, 3-thiapentadécanol, triméthylhexane-diol, triméthylolpropane, 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octane.
- 10 1.16 Amides de l'acide β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)-propionique, par exemple les :
- N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hexaméthylènediamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-
- 15 triméthylènediamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hydrazine.
2. Absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière
- 2.1 2-(2'-Hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple les :
- 20 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényl)-benzotriazole, 2-(3',5'-
- 25 di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxy-phényl)-benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)-
- 30 benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(3',5'-bis-(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxy-phényl)-benzotriazole, mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)-5-chloro-
- 35 benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-

- chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxy-carbonyléthyl)phényl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxy-carbonyléthyl)phényl)-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-(2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole et 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)phényl)-benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis-[4-(1,1,3,3-tétraméthyl-butyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; le produit de transestérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxy-phényl]-benzotriazole avec le polyéthylène glycol 300 ;
 $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ avec $R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle$.
- 2.2 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.
- 2.3 Esters des acides benzoïques éventuellement substitués, par exemple les :
- salicylate de 4-tert-butylphényle, salicylate de phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoyl-résorcinol, bis-(4-tert-butylbenzoyl)-résorcinol, benzoyl-résorcinol, ester 2,4-di-tert-butylphénylique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoïque, ester hexadécylique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoïque, ester octadécylique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoïque, ester 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphénylique de l'acide 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoïque.
- 2.4 Acrylates, par exemple les :

ester éthylique, respectivement isooctylique, de l'acide α -cyano- β,β -diphénylacrylique, ester méthylique de l'acide α -carbométhoxy-cinnamique, ester méthylique, respectivement isobutylique de l'acide α -cyano- β -méthyl-p-méthoxy-cinnamique, ester méthylique de l'acide α -carbométhoxy-p-méthoxy-cinnamique et N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthyl-indoline.

2.5 Dérivés du nickel, par exemple :

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

2.6 Amines à empêchement stérique, par exemple les :

sébaçate de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), succinate de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridyle), sébaçate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridyle), ester bis-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-pipéridylique) de l'acide n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonique, le produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxy-pipéridine et de l'acide succinique, le produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-hexaméthylène-diamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, nitrilotriacétate de tris-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-

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

2.7 Diamides de l'acide oxalique, par exemple les :
 4,4'-dioctyloxy-oxalanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-
 di-tert-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-
 30 tert-butoxanilide, 2-éthoxy-2'-éthoxanilide, N,N'-
 bis(3-diméthylaminopropyl)oxalamide, 2-éthoxy-5-
 tert-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-
 éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butoxanilide et
 mélanges d'oxanilides di-substitués par des groupes
 35 méthoxy en positions ortho et para, et mélanges

d'oxanilides di-substitués par des groupes éthoxy en positions ortho et para.

2.8 2-(2-Hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple les :

5 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthyl-phényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyl-10 oxyloxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthyl)-1,3,5-triazine,

3. Désactivateurs de métaux, par exemple les :

20 diamide de l'acide N,N'-diphényloxalique, N-salicylal-N'-salicyloyl-hydrazine, N,N'-bis-(salicyloyl)-hydrazine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl-propionyl)-hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, dihydrazide de 25 l'acide bis-(benzylidène)-oxalique, oxanilide, dihydrazide de l'isophtalique, bis-phénylhydrazide de l'acide sébacique, N,N'-diacétyl-dihydrazide de l'acide adipique, dihydrazide de N,N'-bis-(salicyloyl)oxalyle, dihydrazide de l'acide N,N'-bis-(salicyloyl)-oxalique, dihydrazide de l'acide 30 N,N'-bis-salicyloyl-thiopropionique.

4. Phosphites et phosphonites, par exemple les :

35 phosphite de triphényle, phosphites de diphénylalkyle, phosphites de phényldialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite

- de distéaryl du pentaérythritol, phosphite de tris-(2,4-di-tert-butylphényle), diphosphite de diisodécyl du pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butylphényl) du pentaérythritol, 5 diphosphite de bis-(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl) du pentaérythritol, diphosphite de diisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl) du pentaérythritol, diphosphite de bis-(2,4,6-tris-(tert-butylphényl) du pentaérythritol, triphosphite 10 de tristéaryl du sorbitol, diphosphonite de tétrakis-(2,4-di-tert-butylphényl)-4,4'-biphénylène, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, 6-fluoro- 15 2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12-méthyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-méthyle, phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-éthyle.
5. Pièges à peroxydes, par exemple les :
- 20 esters de l'acide β -thiodipropionique, par exemple les esters laurylique, stéarylique, myristylique ou tridécylique, mercaptobenzimidazole ou le sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de 25 dioctadécyle, tétrakis-(β -dodécylmercapto)-propionate de pentaérythritol.
6. Stabilisants des polyamides, par exemple les :
- des sels de cuivre en combinaison avec des iodures et/ou avec des composés du phosphore et des sels du 30 manganèse bivalent
7. Co-stabilisants basiques, par exemple les :
- mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyanodiamide, cyanurate de triallyle, dérivés de l'urée, dérivés 35 de l'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthannes, sels de métaux alcalins et sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs, par exemple les

stéarate de calcium, stéarate de zinc, béhénate de magnésium, stéarate de magnésium, ricinoléate de sodium et palmitate de potassium, pyrocatécholate d'antimoine ou pyrocatécholate d'étain.

- 5 8. Agents de nucléation, par exemple les :
acide 4-tert-butyl-benzoïque, acide adipique, acide diphénylacétique.
9. Charges et agents de renforcement, par exemple des :
10 carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, des oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite.
10. Autres additifs, par exemple des :
15 plastifiants, lubrifiants, émulsionnants, pigments, azurants optiques, agents ignifugeants, agents antistatiques et agents porogènes.
11. Benzofuranones et indolinones, par exemple ceux divulgués dans les brevets US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 ou US-A-5 175 312, ou les 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)-phényl]benzofuran-2-one, 3,3'-bis-[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)-benzofuran-2-one],
25 5,7-di-tert-butyl-3-(4-éthoxyphényl)benzofuran-2-one, 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxy-phényl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one.
30 one.

Le type et la quantité des autres stabilisants ajoutés sont déterminés par le type du substrat à stabiliser et son utilisation ultérieure ; souvent, on utilise de 0,1 à 5 % en poids par rapport au polymère à
35 stabiliser.

Un autre objet de la présente invention est

l'utilisation d'un composé de formule Ib dans des matières photographiques en tant que stabilisants contre la dégradation par la lumière, plus particulièrement la dégradation par la lumière UV, et le matériau photographique contenant un composé de formule Ib, en
5 tenant compte aussi des mélanges de composés de formule Ib.

On peut utiliser les composés conformes à l'invention pour toutes sortes de matières
10 photosensibles. Par exemple, on peut les utiliser pour des papiers couleur, papiers couleur inversibles, matériaux couleur positif direct, pellicules couleur négative, pellicules couleur positive, pellicules à couleur inversible et autres. Entre autres, on les
15 utilise de préférence pour du matériau photographique couleur photosensible qui contient un substrat inversé ou qui forme des positifs.

De plus, on peut combiner les composés conformes à l'invention avec d'autres absorbeurs d'UV, plus
20 particulièrement avec une gélatine aqueuse dispersible, par exemple avec des hydroxyphénylbenzotriazoles (cf. par exemple les brevets US-A-4 853 471, US-A-4 973 702, US-A-4 921 966 et US-A-4 973 701), benzophénones, oxanilides, cyanoacrylates, esters de l'acide
25 salicylique, acrylonitriles ou thiazolines. Il est alors avantageux d'ajouter ces autres absorbeurs d'UV dissous dans de l'huile, à d'autres couches du matériau photographique, qui sont différents de celles où se trouve l'absorbeur d'UV conforme à l'invention. Plus
30 particulièrement, on peut stabiliser avec un résultat satisfaisant les matériaux photographiques similaires à ceux qui sont décrits dans le brevet US-A-4 518 686.

Par conséquent, l'objet de la présente invention concerne le matériau photographique contenant sur un
35 support une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au bleu, une couche sensible au vert et/ou une

couche sensible au rouge, ainsi qu'éventuellement une couche de protection, en disposant sur la couche supérieure d'émulsion d'halogénure d'argent une couche contenant un absorbeur d'UV, caractérisé en ce que
5 l'absorbeur d'UV répond à la formule Ib.

Dans un autre mode d'exécution, le matériau conforme à l'invention contient une couche avec un absorbeur d'UV de formule Ib, qui est disposée entre la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert
10 et la couche sensible au rouge, une autre couche contenant un absorbeur d'UV de formule Ib pouvant être disposée au-dessus de la couche supérieure d'émulsion d'halogénure d'argent.

On obtient de bons résultats aussi lorsque
15 l'absorbeur d'UV de formule Ib est contenu de plus dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au rouge.

En outre, on préfère des matériaux photographiques qui présentent une couche contenant un composé de formule
20 Ib disposée au-dessus de la couche supérieure d'émulsion d'halogénure d'argent et/ou entre la couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au vert et la couche sensible au rouge, un absorbeur d'UV soluble dans l'huile pouvant être de plus contenu dans une couche qui ne
25 contient pas d'absorbeur d'UV de formule Ib.

Par conséquent, il peut être avantageux, lorsque tout ou une partie desdites couches, qui peuvent contenir un absorbeur d'UV, présentent un absorbeur d'UV de formule Ib et/ou un autre absorbeur d'UV dispersible dans
30 la gélatine aqueuse, cependant l'absorbeur d'UV de formule Ib devant être contenu dans au moins une couche.

De préférence, le matériau conforme à l'invention contient entre les couches d'émulsion d'halogénure d'argent des couches intermédiaires de gélatine.

35 On préfère de tels matériaux photographiques qui contiennent en tant qu'halogénure d'argent dans la couche

sensible au bleu, sensible au vert et/ou sensible au rouge, du chlorobromure d'argent, qui se compose d'au moins 90 moles % de chlorure d'argent.

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

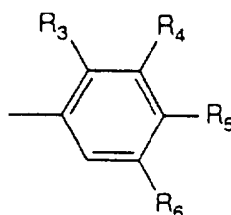
Les matériaux photographiques conformes à l'invention offrent par rapport aux matériaux contenant des absorbeurs d'UV de type de benzotriazole, l'avantage que l'on n'a besoin que d'une quantité relativement faible en absorbeurs d'UV de formule Ib, pour procurer une protection suffisante contre les rayons UV. Cela signifie que l'épaisseur des couches dans lesquelles est incorporé l'absorbeur d'UV de formule Ib peut être très fine, ce qui agit positivement par exemple sur la netteté des images préparées avec ce matériau.

Les copulants jaune, utilisables dans le matériau conforme à l'invention, sont par exemple les composés de formule A :



où R_1 représente un alkyle ou un aryle, R_2 représente un aryle et Q représente l'hydrogène ou un groupe, qui peut être éliminé par réaction avec le révélateur oxydé.

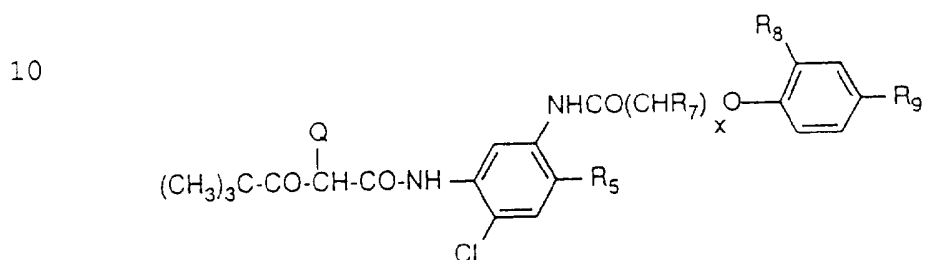
Un groupe de copulants jaunes sont de tels composés de formule A, dans lesquels R_1 représente le t-butyle et R_2 représente un groupe de formule :



où R_3 représente l'hydrogène, les halogène, alkyle ou

alcoxy et R_4 , R_5 et R_6 représentent l'hydrogène, les halogène, alkyle, alcényle, alcoxy, aryle, carboxy, sulfamoyle, un groupe alkylsulfonamino, un groupe acylamino, un groupe uréido ou un groupe amino.

5 De préférence, R_3 représente le chlore, R_4 et R_5 représentent l'hydrogène et R_6 un groupe acylamino. On compte parmi eux aussi les composés de formule :

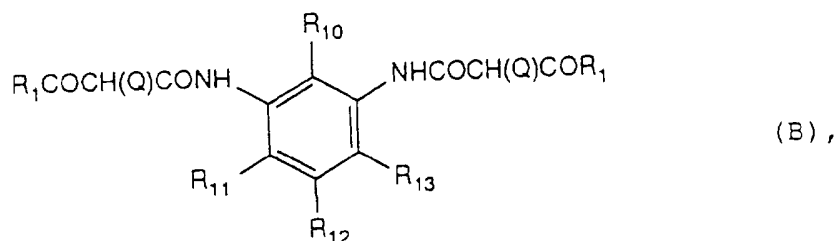


15

où x va de 0 à 4, R_7 représente l'hydrogène ou un alkyle et R_8 et R_9 représentent un alkyle.

Un autre groupe de copulants jaunes correspond à la formule B :

20



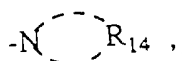
où R_{10} représente l'hydrogène, les halogène ou alcoxy, R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent l'hydrogène, les halogène, alkyle, alcényle, alcoxy, aryle, carboxyle, alcoxycarbonyle, un groupe carbamoyle, un groupe sulfone, un groupe sulfamoyle, un groupe sulfonamido, un groupe acylamino, un groupe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

On compte parmi eux les composés de formule B dans
35 lesquels R_1 représente le t-butyle, R_{10} représente le chlore, R_{11} et R_{13} représentent l'hydrogène et R_{12}

représente un alcoxycarbonyle.

Dans les composés de formules A et B, le groupe éliminable Q peut être l'hydrogène ou un autre groupe hétérocyclique

5



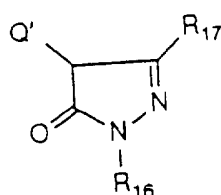
où R_{14} représente un groupe organique bivalent, qui complète le cycle en un cycle à 4 à 7 chaînons, ou Q est
10 un groupe $-OR_{15}$, où R_{15} représente les alkyle, aryle, acyle ou un radical hétérocyclique.

On utilise les copulants jaunes en règle générale dans une quantité de 0,05 à 2 moles et de préférence de 0,1 à 1 mole par mole d'halogénure d'argent.

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

20 Un groupe de copulants magenta sont les 5-pyrazolones de formule C :

25

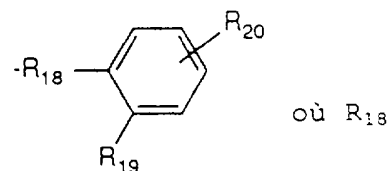


(C)

telle qu'elle est décrite par le brevet britannique
30 2 003 473. R_{16} représente l'hydrogène, les alkyle, aryle, alcényle ou un groupe hétérocyclique. R_{17} représente l'hydrogène, les alkyle, aryle, un groupe hétérocyclique, un groupe ester, un groupe alcoxy, un groupe alkylthio, un groupe carboxyle, un groupe arylamino, un groupe
35 acylamino, un groupe (thio)-urée, un groupe (thio)-carbamoyle, un

groupe guanidino ou un groupe sulfonamido.

On préfère R_{17} comme groupe



où R_{18}

5

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

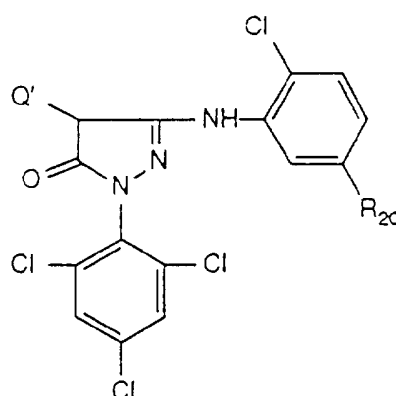
10

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

Des exemples typiques de ce type de copulants magenta sont les composés de formule :

15

20



25

où R_{20} a les significations données ci-dessus, et Q' comme il a été décrit ci-dessus, est un groupe éliminable. Ces composés se trouvent de préférence dans le matériau conforme à l'invention.

30

D'autres exemples de tels copulants magenta tétraéquivalents se trouvent dans les brevets US-A-2.983.608, 3.061.432, 3.062.653, 3.127.269, 3.152.896, 3.311.476, 3.419.391, 3.519.429, 3.558.319, 3.582.322, 3.615.506, 3.684.514, 3.834.908, 3.888.680, 3.891.445, 3.907.571, 3.928.044, 3.930.861, 3.930.866 et 3.933.500 et dans le brevet JP-A-89/309.058.

35

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

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

Deux cycles de pyrazolone peuvent être reliés par l'intermédiaire d'un Q' bivalent et on obtient des copulants appelés copulants bis. De tels copulants sont décrits par exemple dans les brevets US-A-2.632.702, US-
 20 A-2.618.864, GB-A-968.461, GB-A-786.859, JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 et 74/29638. On préfère Y comme un groupe O-alkyloxyarylthio.

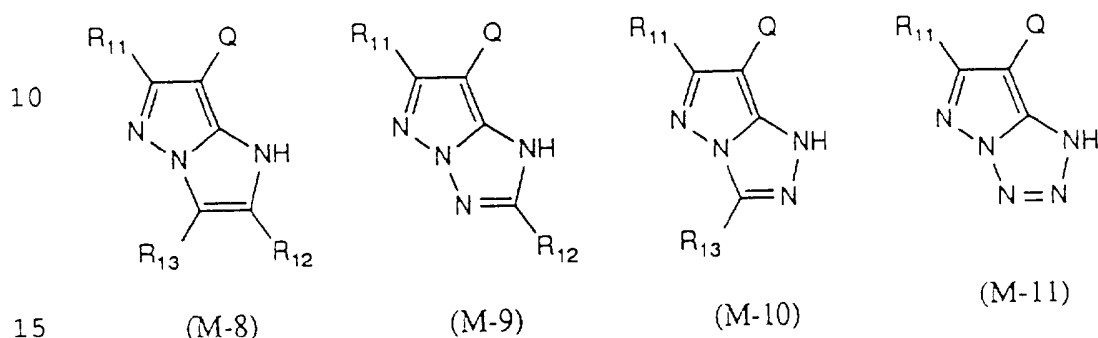
Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, on peut aussi utiliser en tant que copulants magenta des
 25 pyrazoles condensées avec des hétérocycles à 5 chaînons, appelés pyrazoloazoles. Leurs avantages par rapport aux pyrazoles simples réside dans le fait qu'ils présentent des couleurs ayant une résistance à la formaline plus élevée et des spectres d'absorption plus purs.

30 Les copulants magenta de type pyrazolopyrazole, que l'on préfère également, peuvent être représentés par les formules



où R_1 représente l'hydrogène ou un substituant, Z représente des atomes non métalliques nécessaires à compléter un cycle à 5 chaînons avec 2 ou 3 atomes d'azote, ce cycle pouvant être substitué, et Q représente
 5 l'hydrogène ou un groupe éliminable.

A ce propos, on préfère les copulants magenta de formules :



R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent, indépendamment l'un de l'autre, par exemple l'hydrogène, un halogène, un groupe de formule $-CR_3$, où les radicaux R , indépendamment l'un
 20 de l'autre, représentent l'hydrogène ou un alkyle, les aryle, hétérocyclyle, cyano, hydroxy, nitro, carboxyle, amino, alcoxy, aryloxy, acylamino, alkylamino, anilino, uréido, sulfamoylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamoyle, sulfamoyle,
 25 sulfonyle, alcoxycarbonyle, hétérocyclyl-oxy, azo, acyloxy, carbamoyloxy, silyloxy, aryloxycarbonylamino, imido, un cycle hétérocyclique thio, les sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou azolye et de préférence l'hydrogène ;
 30 un halogène (par exemple le chlore, le brome), un groupe de formule $-CR_3$, où les radicaux R , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un alkyle, les arylalkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle ou cycloalcényle et on préfère particulièrement les méthyle,
 35 éthyle, propyle, isopropyle, t-butyle, tridécyne, 2-méthanesulfonyléthyle, 3-(3-pentadécylphénoxy)propyle,

- 3-(4-(2-(4-(4-hydroxyphénylsulfonyl)phénoxy)dodécanamido)-
phényl)-propyle, 2-éthoxytridécyle, trifluorométhyle,
cyclopentyle, 3-(2,4-di-t-amylphénoxy)propyle ;
aryle (par exemple phényle, 4-t-butylphényle, 2,4-di-t-
5 amylphényle, 4-tétradécanamidophényle) ;
hétérocyclyle (par exemple les 2-furyle, 2-thiényne,
2-pyrimidinyle, 2-benzothiazolyle) ;
cyano ;hydroxy, nitro ;carboxy ;amino ;
alcoxy (par exemple les méthoxy, éthoxy, 2-méthoxy-
10 éthoxy ; 2-dodécyléthoxy, 2-méthane-sulfonyléthoxy) ;
aryloxy (par exemple les phénoxy, 2-méthylphénoxy, 4-t-
butylphénoxy, 3-nitrophénoxy, 3-t-butyloxy-carbamoyl-
phénoxy, 3-méthoxycarbamoyle) ;
acylamino (par exemple les acétamido, benzamido,
15 tétradécanamido, 2-(2,4-di-t-amylphénoxy)-butanamido,
4-(3-t-butyl-4-hydroxyphénoxy)butanamido, 2-(4-(4-
hydroxy-phénylsulfonyl)-phénoxy-décanamido) ;
méthylbutylamino ;
anilino (par exemple les phénylamino, 2-chloranilino,
20 2-chloro-5-tétradécanaminoanilino, 2-chloro-5-dodécyl-
oxycarbonylanilino, N-acétylanilino, 2-chloro-5-(alpha-
(3-t-butyl-4-hydroxyphénoxy)dodécanamidoanilino) ;
uréido (par exemple les phényluréido, méthyluréido,
N,N-dibutyluréido) ;
25 sulfamoylamino (par exemple les N,N-
dipropylsulfamoylamino, N-méthyl-N-décylsulfamoylamino) ;
alkylthio (par exemple les méthylthio, octylthio,
tétradécylthio, 2-phénoxyéthylthio, 3-phénoxypropylthio,
3-(4-t-butylphénoxy)propylthio) ;
30 arylthio (par exemple les phénylthio, 2-butoxy-5-t-
octylpentylthio, 3-pentadécylphénylthio, 2-carboxy-
phénylthio, 4-tétradécanamidophénylthio) ;
alcoxycarbonylamino (par exemple les
méthoxycarbonylamino, tétradécylloxycarbonylamino) ;
35 sulfonamido (par exemple les méthane-sulfonamido,
hexadécane-sulfonamido, benzènesulfonamido, p-toluène-

- sulfonamido, octadécane-sulfonamido, 2-méthoxy-5-t-butylbenzène-sulfonamido) ;
- carbamoyle (par exemple les N-éthylcarbamoyle, N,N-dibutylcarbamoyle, N-(2-dodécyloxyéthyl)-carbamoyle,
- 5 N-méthyl-N-dodécylcarbamoyle, N-(3-(2,4-di-t-amylphénoxy)propyl)carbamoyle) ;
- sulfamoyle (par exemple les N-éthylsulfamoyle, N,N-dipropylsulfamoyle, N-2-(dodécyloxyéthyl)sulfamoyle, N-éthyl-N-dodécylsulfamoyle), N,N-diéthylsulfamoyle) ;
- 10 sulfonyle (par exemple les méthane-sulfonyle, octane-sulfonyle, benzène-sulfonyle, toluène-sulfonyle) ;
- alcoylocarbonyle (par exemple les méthoxycarbonyle, butoxycarbonyle, dodécyloxycarbonyle, octadécyloxycarbonyle) ;
- 15 des cycles oxy hétérocycliques (par exemple les 1-phényltétrazol-5-oxy, 2-tétrahydropyranyloxy) ;
- azo (par exemple les phénylazo, 4-méthoxyphénylazo, 4-pivaloylaminophénylazo, 2-hydroxy-4-propanoylphénylazo) ;
- 20 acyloxy (par exemple l'acétoxy) ;
- carbamoyloxy (par exemple les N-méthylcarbamoyloxy, N-phénylcarbamoyloxy) ;
- silyloxy (par exemple les triméthylsilyloxy, dibutylméthylsilyloxy) ;
- 25 aryloxycarbonylamino (par exemple le phénoxy-carbonylamino) ;
- imido (par exemple les N-succinimido, N-phthalamido, 3-octa-décénylsuccinimido) ;
- des cycles thio hétérocycliques (par exemple les
- 30 2-benzothiazolylthio, 2,4-diphényloxy-1,3,5-triazol-6-thio, 2-pyridylthio) ;
- sulfinyle (par exemple les dodécanesulfinyle, 3-pentadécylphénylsulfinyle, 3-phénoxypropylsulfinyle) ;
- phosphonyle (par exemple les phénoxyphosphonyle,
- 35 octyloxyphosphonyle, phénylphosphonyle) ;
- aryloxycarbonyle (par exemple le phénoxycarbonyle) ;

acyle (par exemple les acétyle, 3-phénylpropanoyle, benzoyle, 4-dodécyloxybenzoyle) ;

azolyle (par exemple les imidazolyle, pyrazolyle, 3-chloro-pyrazol-1-yle).

- 5 Ces substituants sont éventuellement substitués davantage, par exemple par des halogènes ou par un radical organique lié par l'intermédiaire d'un atome C, O, N ou S.

Les groupes R_{11} préférés sont les alkyle, aryle, 10 alcoxy, aryloxy, alkylthio, uréido, uréthane et acylamino.

R_{12} peut avoir la signification de R_{11} et est de préférence l'hydrogène, les alkyle, aryle, un cycle hétérocyclique, les alcoxycarbonyle, carbamoyle, 15 sulfamoyle, sulfinyle, acyle ou cyano.

R_{13} peut avoir la signification de R_{11} et est de préférence l'hydrogène, les alkyle, aryle, hétérocyclyle, alcoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonyle, carbamoyle ou acyle, de préférence les alkyle, aryle, 20 hétérocyclyc, alkylthio ou arylthio.

Q représente l'hydrogène ou un groupe éliminable comme les halogène, alcoxy, aryloxy, acyloxy, alkyl- ou arylsulfonyloxy, acylamino, alkyl- ou aryl-sulfonamido, alcoxycarbonyloxy, aryloxcarbonyloxy, alkyl-, aryl- ou 25 hétérocyclyl-S-carbamoylamino, un radical hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons, un imido et un arylazo. Ces groupes sont éventuellement substitués encore, comme il est indiqué pour R_{11} .

De préférence Q représente les halogène (par 30 exemple fluor, chlore, brome) ;
alcoxy (par exemple les éthoxy, dodécyloxy, méthoxyéthylcarbamoylméthoxy, carboxypropyloxy, méthylsulfonyléthoxy, éthoxycarbonylméthoxy) ;
aryloxy (par exemple les 4-méthylphénoxy, 4- 35 chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-carboxyphénoxy, 3-éthoxycarboxyphénoxy,

3-acétylaminophénoxy, 2-carboxyphénoxy) ;
acyloxy (par exemple les acétoxy, tétradécanoyloxy, benzoyloxy) ;
alkyl- ou aryl-sulfonyloxy (par exemple les
5 méthanesulfonyloxy, toluène-sulfonyloxy) ;
acylamino (par exemple les dichloracétylamino, heptafluorobutyrylamino) ;
alkyl- ou arylsulfonamido (par exemple méthanesulfonamido, trifluorométhanesulfonamido, p-
10 toluolsulfonylamido) ;
alcoxycarbonyloxy (par exemple les éthoxycarbonyloxy, benzyloxycarbonyloxy) ;
aryloxycarbonyloxy (par exemple le phénoxycarbonyloxy) ;
alkyl-, aryl- ou hétérocyclyl-S- (par exemple les
15 dodécylthio, 1-carboxydodécylthio, phénylthio, 2-butoxy-5-t-octylphénylthio, tétrazolylthio) ;
carbamoylamino (par exemple les N-méthylcarbamoylamino, N-phénylcarbamoylamino) ;
un cycle azoté à 5 ou 6 chaînons (par exemple les
20 imidazolyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, 1,2-dihydro-2-oxo-1-pyridyne) ;
imido (par exemple les succinimido, hydantoinyle) ;
arylazo (par exemple phénylazo, 4-méthoxyphénylazo).

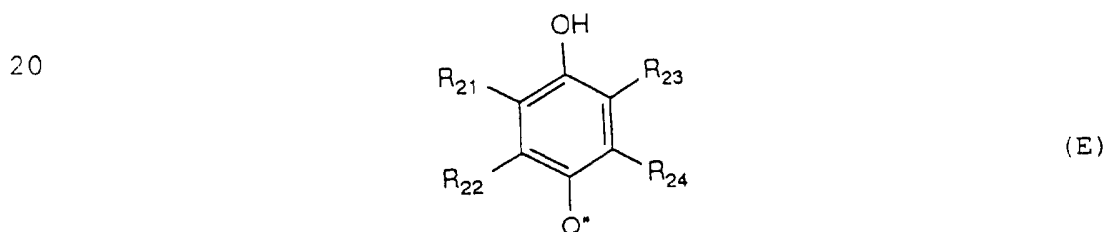
Q peut aussi former des composés bis correspondants
25 par condensation d'un agent de copulation à quatre équivalents avec un aldéhyde ou une cétone. En outre, Q peut contenir des groupes photographiquement actifs, comme des inhibiteurs de développement ou des accélérateurs de développement. De préférence, Q
30 représente les halogène, alcoxy, aryloxy, alkyl-, aryl-thio ou un groupe hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons, qui est lié à l'endroit du couplage par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

Les pyrazolotétrazoles sont décrits dans le brevet
35 JP-A-85/33552 ; les pyrazolopyrazoles sont décrits dans le brevet JP-A-85/43695 ; les pyrazoloimidazoles sont

décrits dans les brevets JP-A-85/35732, JP-A-86/18949 et US-A-4.500.630 ; les pyrazolotriazoles sont décrits dans les brevets JP-A-85/186.567, JP-A-86/47957, JP-A-85/215.687, JP-A-85/197.982, JP-A-85/172.982, EP-A-119.860, EP-A-173,256, EP-A-178.789, EP-A-178.788 et dans le document Research Disclosure 84/24.624.

D'autres copulants magenta de type pyrazolopyrazole sont décrits dans les brevets JP-A-86/28.947, JP-A-85/140.241, JP-A-85/262.160, JP-A-85/213.937, JP-A-87/278.552, JP-A-87/279.340, JP-A-88/100.457, EP-A-177.765, EP-A-176.804, EP-A-170.164, EP-A-164.130, EP-A-178.794, DE-A-3.516.996, DE-A-3.508.766 et dans le document Research Disclosure 81/20919, 84/24531 et 85/25758.

Des copulants cyan peuvent être par exemple des dérivés du phénol, du 1-napthol ou du pyrazoloquinazolone. On préfère les structures de formule E,



25 où R_{21} , R_{22} , R_{23} et R_{24} représentent l'hydrogène, les halogène, alkyle, carbamoyle, amino, sulfonamido, phosphoramido ou uréido. R_{21} représente de préférence H ou Cl, R_{22} représente de préférence un groupe alkyle ou amino. R_{23} représente de préférence un groupe amino et R_{24} représente de préférence l'hydrogène. Q'' représente l'hydrogène ou un groupe éliminable, qui est séparé dans la réaction avec le révélateur oxydé. Une énumération détaillée des copulants cyan se trouve dans le brevet 35 US-A-4.456.681.

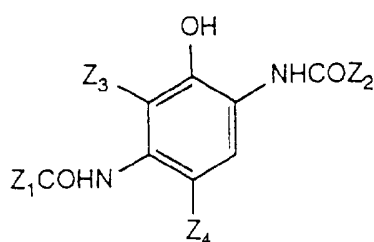
D'autres exemples de copulants cyan sont cités dans

les brevets US-A suivants : 2.369.929, 2.423.730,
 2.434.272, 2.474.293, 2.521.293, 2.521.908, 2.698.794,
 2.706.684, 2.772.162, 2.801.171, 2.895.826, 2.908.573,
 3.034.892, 3.046.129, 3.227.550, 3.253.294, 3.311.476,
 5 3.386.301, 3.419.390, 3.458.315, 3.476.560, 3.476.563,
 3.516.831, 3.560.212, 3.582.322, 3.583.971, 3.591.383,
 3.619.196, 3.632.347, 3.652.286, 3.737.326, 3.758.308,
 3.839.044, 3.880.661, 4.004.929, 4.124.396, 4.333.999,
 4.463.086, 4.456.681, 4.873.183 et 4.923.791 et dans les
 10 brevets EP-A-354.549 et EP-A-398.664.

Dans la couche d'émulsion d'halogénure d'argent
 sensible au rouge du matériau conforme à l'invention on
 utilise de préférence des copulants cyan de formule :

15

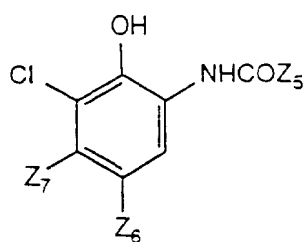
(E-7)



20

et/ou de formule :

25 (E-8)



où

30 Z_1 représente les alkyle, aryle, Z_2 représente les alkyle,
 cycloalkyle, aryle, un groupe hétérocyclique ou un groupe
 inerte, Z_3 représente l'hydrogène ou un halogène, Z_1 et Z_3
 ensemble peuvent former un cycle, et Z_4 représente
 l'hydrogène ou un groupe éliminable, et Z_5 représente un
 35 groupe inerte, Z_6 représente l'hydrogène ou un groupe
 éliminable et Z_7 est un alkyle.

Les révélateurs de couleur utilisés habituellement pour le matériau de photographie couleur sont les p-dialkylaminoanilines. Citons à titre d'exemples les 4-amino-N,N-diéthylaniline, 3-méthyl-4-amino-N,N-diéthyl-
 5 aniline, 4-amino-N-éthyl-N- α -hydroxyéthylaniline, 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N- α -hydroxyéthylaniline, 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N- α -hydroxyéthylaniline, 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N- α -méthanesulfonamido-éthylaniline, 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N- α -méthoxyéthylaniline, 3- α -
 10 méthanesulfonamidoéthyl-4-amino-N,N-diéthylaniline, 3-méthoxy-4-amino-N-éthyl-N- α -hydroxyéthylaniline, 3-méthoxy-4-amino-N-éthyl-N- α -méthoxyéthylaniline, 3-acétamido-4-amino-N,N-diéthyl-aniline, 4-amino-N,N-diméthylaniline, N-éthyl-N- α -[α' -(α'' -
 15 méthoxyéthoxy)éthoxy]éthyl-3-méthyl-4-aminoaniline, N-éthyl-N- α -(α' -méthoxyéthoxy)éthyl-3-méthyl-4-amino-aniline, ainsi que les sels de tels composés, comme par exemple les sulfates, chlorhydrates ou toluènesulfonates.

Les absorbeurs d'UV de formule Ib utilisés
 20 conformément à l'invention, peuvent être incorporés seuls ou conjointement avec le copulant chromogène et éventuellement avec d'autres adjuvants dans le matériaux de photographie couleur, en les dissolvant dans des solvants organiques à haut point d'ébullition. On utilise
 25 de préférence des solvants dont le point d'ébullition est supérieur à 160 °C. Des exemples typiques de tels solvants sont les esters de l'acide phtalique, de l'acide phosphorique, de l'acide citrique, de l'acide benzoïque ou des acides gras ainsi que les alkylamides et les
 30 phénols.

Le plus souvent, on utilise encore de plus un solvant à faible point d'ébullition, pour faciliter l'incorporation des adjuvants dans le matériau de photographie couleur. Des exemples de tels solvants sont
 35 les esters, comme par exemple l'acétate d'éthyle, les alcools, comme par exemple le butanol, les cétones, comme

par exemple la méthylisobutylcétone, les hydrocarbures chlorés, comme le chlorure de méthylène ou les amides comme par exemple le diméthylformamide. Si les adjuvants eux-mêmes sont liquides, on peut les incorporer dans le
5 matériau photographique même sans avoir recours aux solvants.

On peut disperser les absorbeurs d'UV conformes à l'invention éventuellement sans utilisation d'huile dans la couche de gélatine ; Research Disclosure 88/296017 et
10 89/303070.

D'autres détails concernant les solvants à haut point d'ébullition utilisables sont cités dans les publications suivantes :

Phosphates : GB-A-791.219, BE-A-755.248, JP-A-76/76739,
15 78/27449, 78/218.252, 78/97573, 79/148.133, 82/216.177, 82/93323 et 83/216.177 et EP-A-265.296.

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

Amides : GB-A-791.129, JP-A-76/105.043, 77/13600,
20 77/61089, 84/189.556, 87/239.149, US-A-928.741, EP-A-270.341, WO 88/00723.

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

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

Autres composés : JP-A-72/115.369, 72/130.258,
30 73/127.521, 73/76592, 77/13193, 77/36294, 79/95233, 91/2.748, 83/105.147 et le document Research Disclosure 82/21918.

La quantité de solvant à haut point d'ébullition se situe par exemple dans le domaine de 50 mg à 2 g/m² de
35 support, de préférence de 200 mg à 1 g par m².

D'autres copulants chromogènes préférés pour

utiliser dans les compositions conformes à l'invention, des exemples de telles composés, d'autres adjuvants comme les inhibiteurs de voile couleur, les copulants DIR et autres agents protecteurs contre la lumière comme les
5 absorbeurs d'UV, les phénols, les composés de phosphore III, les complexes organométalliques, les hydroquinones et les éthers d'hydroquinones, ainsi que des indications plus précises concernant la structure des différents matériaux photographiques sont cités par exemple dans les
10 publications EP-A-531 258 et EP-A-520 938 et dans la littérature citée dans celles-ci.

Les exemples ci-après décrivent plus en détail l'agent de revêtement conforme à l'invention, sans la limiter à ces exemples. Dans ces exemples, les parties
15 sont des parties en poids et les pourcentages sont les pourcentages en poids. Si on cite dans un des exemples la température ambiante, on doit entendre une température dans le domaine de 20 à 25 °C, sauf si autrement indiqué.

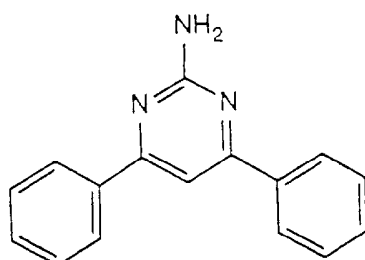
A) EXEMPLES DE PREPARATION

20 Les Exemples A1 à A3 illustrent la préparation des matières de départ.

EXEMPLE A1

On prend 212,6 g (1,0 mole) de 1,3-diphényl-2-propèn-1-one à 98 %, 249,1 g (2,0 moles) de nitrate de
25 guanidine à 98 % et 1,5 litre d'éthanol absolu à 70 °C. On ajoute à la suspension blanche, progressivement, en l'espace de 40 minutes, 289,2 g (4,0 moles) de méthylate de potassium à 97 %. Après 20 heures au reflux, on refroidit la suspension de couleur jaune à 50 °C, on la
30 verse dans 6 litres d'eau, on extrait avec l'acétate d'éthyle, on évapore et on recristallise le résidu dans de l'isopropanol. On obtient 88,1 g d'une matière cristalline de couleur jaune clair du composé 1

5



Composé 1

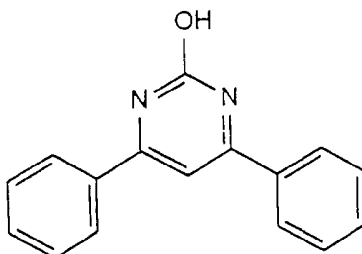
10 (rendement = 35,6 %) avec un point de fusion de 134 à 136 °C.

EXEMPLE A2

On introduit 98,9 g (0,4 mole) de 2-amino-4,6-diphényl-1,3-pyrimidine (composé 1) dans une solution qui
15 se compose de 1,5 litre d'eau et de 1 litre d'acide sulfurique (concentré). On ajoute, goutte à goutte, à la suspension jaune une solution de 75,0 g (1,088 mole) de nitrite de sodium dans 500 ml d'eau, en l'espace de 25 heures, au-dessous du niveau. Après 20 heures, à 20-
20 25 °C, on verse la suspension jaune dans 15 litres d'eau et on l'alcalinise avec 2,25 litres d'ammoniaque aqueux à 25 %. Le produit précipite sous forme de matière solide de couleur beige. On le filtre, on lave à l'eau et on sèche dans une étuve sous vide.

25 On obtient 88,3 g (rendement = 88,9 %) d'une matière cristalline de couleur beige de formule :

30



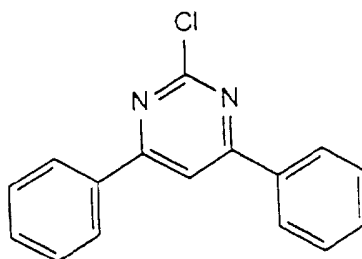
35

Composé 2

avec un point de fusion de 234 à 236 °C.

EXEMPLE A3

On agite 86,9 g (0,35 mole) de 2-hydroxy-4,6-diphényl-1,3-pyrimidine (Composé 2) dans 400 ml
5 (4,38 moles) de chlorure de phosphoryle, pendant 6 heures au reflux. On refroidit le mélange réactionnel à 20 à 25 °C et on l'ajoute, goutte à goutte, à 4 litres d'eau. On sépare par filtration le précipité de couleur beige, on lave à l'eau et on sèche dans une étuve à vide. On
10 obtient 89,0 g (rendement = 95,4 %) d'une matière cristalline de couleur beige de formule :



Composé 3

ayant un point de fusion de 112 à 114 °C.

Les Exemples A4 à A10 et A12 à A13 illustrent la préparation des composés conformes à l'invention.

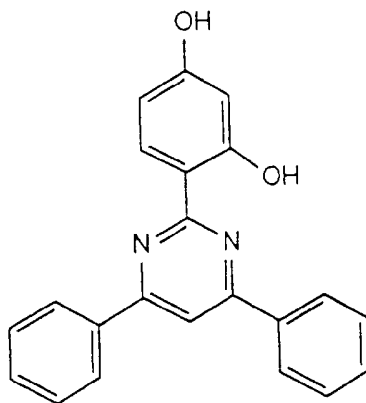
25 EXEMPLE A4

On introduit 40 g (0,15 mole) de 2-chloro-4,6-diphényl-1,3-pyrimidine (Composé 3) avec 22,5 g
(0,165 mole) de chlorure d'aluminium anhydre à 98 % dans 150 ml de mélange d'isomères de xylène à 70 à 75 °C. On
30 ajoute progressivement 20,0 g (0,18 mole) de résorcine p.a. à 99 %. Après 25 heures au reflux, on verse le mélange réactionnel dans 1 litre d'eau. On lave le dépôt à l'eau et on décante. On délaie le résidu dans 1,5 litre d'hexane. On sépare par filtration et on sèche le dépôt
35 fin de couleur beige. On obtient 46,9 g (rendement = 92 %) d'une matière cristalline de couleur beige de

formule :

5

10

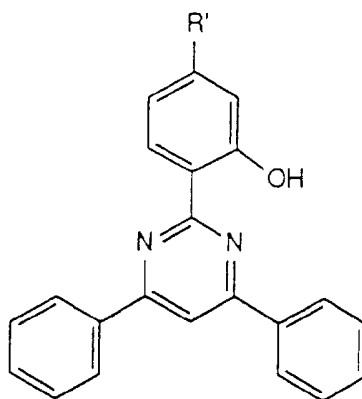


Composé 4

ayant un point de fusion de 225 à 228 °C.

Les exemples ci-après décrivent la préparation des
15 composés 5 à 10 de formule générale :

20



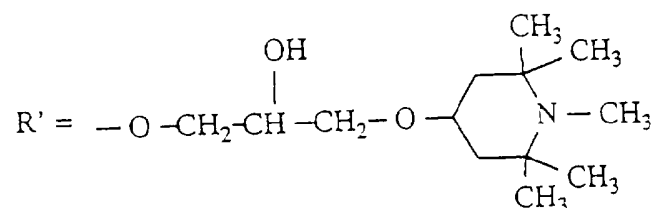
25

Les radicaux R' ont alors les significations suivantes :

30

- Composé 5 : $R' = -OCH_2\overset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}CH_2OCH_2\overset{C_2H_5}{\underset{|}{CH}}C_4H_9$
- Composé 6 : $R' = -OC_6H_{13}$
- Composé 7 : $R' = -O-CH_2-COOC_2H_5$
- Composé 8 : $R' = -O-CH(C_6H_{13})-COOC_8H_{17}$
- Composé 9 : $R' = -O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-C_{14}H_{29}$

Composé 10 :



5 EXEMPLE A5

On agite 3,4 g (0,01 mole) de 2-(2',4'-dihydroxyphényl)-4,6-diphényl-1,3-pyrimidine (Composé 4) avec 2,1 g (0,011 mole) d'éther 2-éthylhexylglycidyle et 0,2 g (0,0005 mole) de bromure d'éthyltriphenylphosphonium pendant 30 minutes à 150 °C. On refroidit le mélange réactionnel à 110 °C. On ajoute 25 ml de toluène et 0,25 g de terre décolorante (Prolith Rapid®) et on filtre à chaud sur de la diatomite. On fractionne la solution limpide de couleur jaune par filtration sur du gel de silice 60 (Kieselgel 60) (granulométrie de 60 à 230 µm ; Merck, Darmstadt). LM (solvant) : toluène.

On délaie l'huile limpide jaune dans de l'hexane, le produit se sépare alors par cristallisation. On obtient 3,8 g (rendement = 71,7 %) de matière cristalline jaune clair, point de fusion de 67 à 69 °C (Composé 5).

EXEMPLE A6

On ajoute à un mélange de 13,6 g (0,04 mole) du Composé 4, de 5,8 g (0,042 mole) de carbonate de potassium et de 100 ml de DMF, à température ambiante, 6,0 ml (0,042 mole) de 1-bromo-hexane. On agite le mélange à 130 °C pendant 5 heures, ensuite on refroidit à la température ambiante et on verse dans un litre de H₂O. Ensuite, on sépare par filtration le produit cristallin et on recristallise dans de l'hexane. On obtient le Composé 6 (R' = -OC₆H₁₃) ayant un point de fusion de 103 à 107 °C.

EXEMPLE A7

On introduit 13,6 g (0,04 mole) du Composé 4 dans 120 ml d'éthanol absolu et on ajoute 11,2 g (0,10 mole) de tert-butylate de potassium. On ajoute à la suspension jaune, en l'espace de 5 minutes, à 20 °C, 8,5 ml

(0,08 mole) d'ester éthylique de l'acide chloroacétique. On maintient le mélange pendant 24 heures en agitant à la température de reflux. Après refroidissement à la température ambiante, on verse dans 1,5 litre de H₂O. On
 5 sépare par filtration le produit cristallin et on recrystallise dans l'éthanol. On obtient le Composé 7, (R' = -O-CH₂-COOC₂H₅) ayant un point de fusion de 138 à 140 °C.

EXEMPLE A8

10 On ajoute à 2,8 g (0,02 mole) de carbonate de potassium dans 50 ml d'éther diméthylique du diéthylène-glycol (Diglyme), à 100 °C, 6,8 g (0,02 mole) du Composé 4 et 0,1 g d'iodure de potassium. On ajoute à la solution, en l'espace de 20 minutes, 6,4 g (0,022 mole)
 15 de bromure de 1-octyloxycarbonyl-heptyle. On agite le mélange pendant 7 heures à 120 °C. Après refroidissement à la température ambiante, on verse la suspension dans 500 ml de H₂O, on extrait le produit avec l'acétate d'éthyle et on évapore la phase organique. On obtient le
 20 Composé 8 (R' = -O-CH(C₆H₁₃)-COOC₈H₁₇) sous forme de liquide jaune. Spectrométrie de masse : M⁺ = 594 g/mole.

Analyse élémentaire :

25	Calculé	% C	76,7	trouvé	% C	76,1
		% H	7,8		% H	7,9
		% N	4,7		% N	4,6

EXEMPLE A9

On agite 8,5 g (0,025 mole) du Composé 4, 8,05 g (0,0275 mole) d'éther tétradécylglycidylique et 0,46 g (0,00125 mole) de bromure d'éthyltriphénylphosphonium,
 30 pendant 3 heures, à 150 °C. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute à la matière fondue limpide de couleur rouge foncé, 15 ml de toluène. On lave le catalyseur à l'eau. Le produit se sépare lentement par cristallisation. On obtient le Composé 9 (R' =
 35 -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C₁₄H₂₉) en tant que produit de couleur beige ayant un point de fusion de 68 à 69 °C.

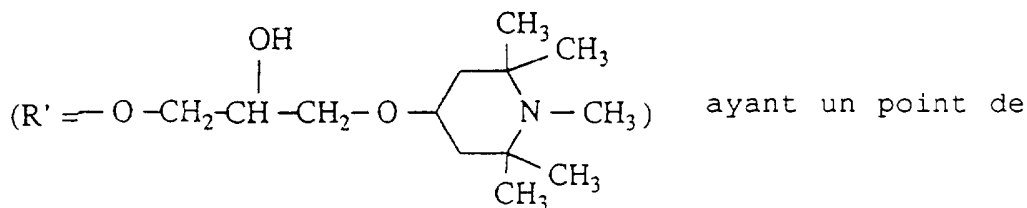
Analyse élémentaire :

Calculé	% C	76,69	trouvé	% C	76,51
	% H	8,25		% H	8,28
	% N	4,59		% N	4,59

5 EXEMPLE A10

On agite 10,2 g (0,03 mole) du Composé 4, 7,7 g (0,033 mole) de 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-(oxiran-2-yl-méthoxy)-pipéridine et 0,56 g (0,0015 mole) de bromure d'éthyltriphénylphosphonium, pendant 2,5 heures, à 10 150 °C. Après refroidissement à la température ambiante, on dissout le mélange réactionnel dans 70 ml d'acétate d'éthyle, on clarifie par filtration et on évapore.

On recristallise la matière solide obtenue de couleur jaune, dans l'acétonitrile. On obtient le compo- 15 sé 10



20

fusion de 167 à 170 °C.

Spectrométrie de masse : $M^+ = 568$ g/mole ; poids moléculaire : 567,73 g/mole.

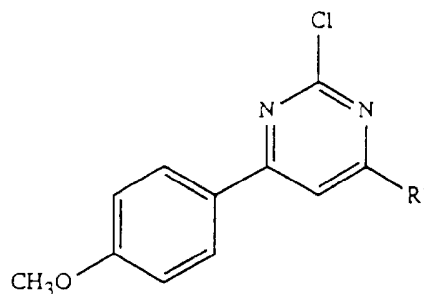
Analyse élémentaire :

25 Calculé	% C	74,05	trouvé	% C	73,93
	% H	7,28		% H	7,34
	% N	7,40		% N	7,37

EXEMPLE A11

Préparation de produits intermédiaires de formule :

30



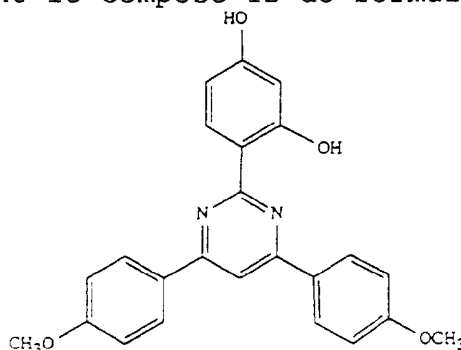
35

où R' signifie le 4-méthoxyphényle (Composé 11a) ou
 où R' signifie Cl (Composé 11b).

On ajoute à une solution de 18,3 g (= 0,1 mole) de
 2,4,6-trichloropyrimidine dans 65 ml de tétrahydrofurane
 5 anhydre (THF), en l'espace d'une heure, une solution de
 bromure de 4-méthoxyphényl-magnésium (préparé à partir de
 37,4 g [0,2 mole] de 4-bromanisol et de 4,9 g [0,2 mole]
 de copeaux de magnésium activés par de l'iode dans 50 ml
 de THF), sous une atmosphère d'azote, goutte à goutte, en
 10 maintenant la température du mélange dans le domaine de 0
 à 20 °C. Après avoir terminé l'addition, on agite encore
 le mélange pendant une durée de 48 heures, à 20 °C, puis
 on dilue avec 90 ml de toluène et on verse dans 90 ml de
 HCl aqueux à 12 %. On sépare la phase organique, on lave
 15 à l'eau jusqu'à neutralité et on concentre dans un
 évaporateur rotatif. L'huile de couleur brune obtenue
 (34 g) est séparée par chromatographie sur colonne sur
 500 g de SiO₂ (30 à 63 µm) ; l'éluant est le
 toluène:hexane de 60:40 à 100:0. On obtient les Composés
 20 11a et 11b de formule ci-dessus,
 la 2-chloro-4,6-bis-(4-méthoxyphényl)-pyrimidine (11a ;
 R' = 4-méthoxyphényl), point de fusion de 187 à 189° C,
 et
 la 2,4-dichloro-6-(4-méthoxyphényl)-pyrimidine (11b ;
 25 R' = Cl), point de fusion de 86-89° C.

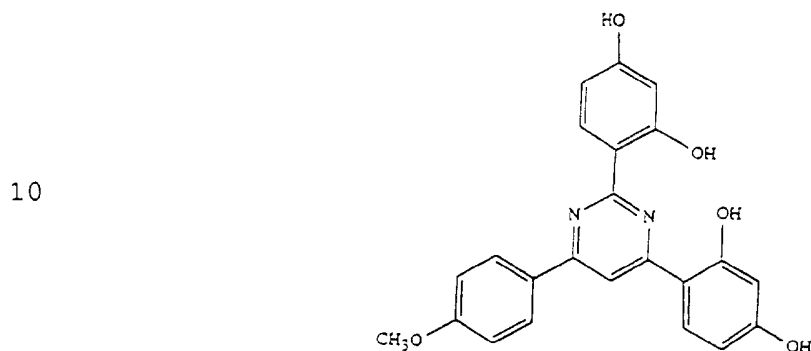
EXEMPLE A12

De façon analogue avec la méthode décrite dans
 l'Exemple A4, on fait réagir le Composé 11a obtenu dans
 l'Exemple A11 avec 1,2 équivalent de résorcine à 99 %
 30 (p.a.). On obtient le Composé 12 de formule



EXEMPLE A13

De façon analogue avec la méthode décrite dans l'Exemple A4, on fait réagir le Composé 11b obtenu dans l'Exemple A11 avec 2,4 équivalents de résorcine à 99 % (p.a.). On obtient le Composé 13 de formule



15 **B) EXEMPLES D'APPLICATION**

EXEMPLE B1**Stabilisation d'un vernis métallique à deux couches**

On incorpore l'agent protecteur contre la lumière dans 5 à 10 g de xylène et on l'essaie dans une laque transparente de composition suivante :

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

1) Résine acrylate, Soc. Hoechst AG ; solution à 65 % dans du xylène/butanol 26:9

2) Résine acrylate, Soc. Hoechst AG ; solution à 75% dans du Solvesso® 100 ⁴⁾

3) Résine mélamine, Soc. Hoechst AG ; solution à 55%

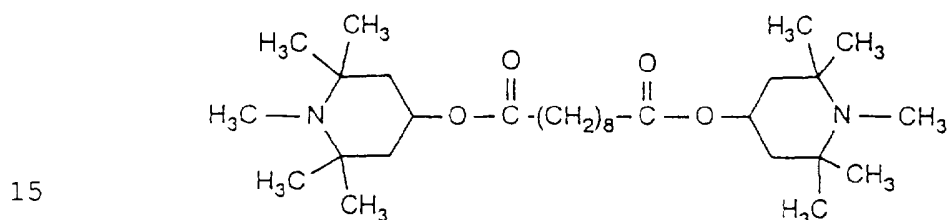
dans de l'isobutanol

4) Fabricant : Soc. ESSO

5) Fabricant : Soc. Shell

6) 1 % dans du Solvesso® 150 ; fabricant : Soc.
5 Bayer AG.

On ajoute à la laque transparente 2 % de
stabilisant par rapport à la teneur en matières solides
du vernis. On prépare quelques autres échantillons de
verniss qui contiennent, outre le stabilisant conforme à
10 l'invention, 0,7 % du composé



(Composé A) par rapport à la teneur en matières solides
du vernis. En tant qu'étalon, on se sert d'un laque
transparente qui ne contient pas d'agent protecteur
20 contre la lumière.

On dilue la laque transparente avec du Solvesso®
100 pour la rendre apte à la pulvérisation et on la
pulvérise sur une tôle d'aluminium prétraitée (coil coat,
charge, vernis de base métallisé argenté) et on fait
25 cuire à 130 °C pendant 30 minutes. Il en résulte une
épaisseur de pellicule sèche de 40 à 50 µm de laque
transparente.

Ensuite, on expose les échantillons dans un
appareil d'exposition aux agents atmosphériques UVCON® de
30 la société Atlas Corp. (lampes UVB-313) avec un cycle de
8 heures d'exposition aux rayons UV à 70 °C et un cycle
de 4 heures de condensation à 50 °C.

On mesure sur les échantillons à intervalles
réguliers la brillance de la surface (brillance sous 20 °
35 selon la norme DIN 67530). Les résultats des mesures sont
indiqués dans le tableau 1.

TABLEAU 1
BRILLANCE SOUS 20 ° SELON LA NORME DIN 67530
AVANT ET APRES EXPOSITION AUX INTEMPERIES

5	Stabilisant	Brillance sous 20 ° après exposition aux intempéries pendant							
		0	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200 h
10	Sans	90	67	21*					
	2 % Composé 6	91	92	91	90	42*			
	2 % Composé 7	91	93	92	80	23*			
	2 % Composé 8	91	92	92	89	35*			
	2 % Composé 5 + 0,7 % A	92	90	90	89	90	90	89	83
	2 % Composé 6 + 0,7 % A	90	93	91	90	91	91	91	78
	2 % Composé 7 + 0,7 % A	90	92	88	90	91	90	90	90
15	2 % Composé 8 + 0,7 % A	90	92	91	90	91	90	90	87

* Fissuration

L'échantillon stabilisé présente une meilleure stabilité aux intempéries (tenue de la brillance, résistance à la fissuration) que l'échantillon témoin non stabilisé.

EXEMPLE B2

Stabilisation de polycarbonate

On dissout dans 50 g de chlorure de méthylène 10 g de poudre de polycarbonate (Lexan® 115) sous agitation à la température ambiante, opération qui nécessite plusieurs heures. On y ajoute 0,2 g d'absorbeur d'UV, ce qui correspond à une concentration d'addition de 2 %. A partir de cette solution, on forme par coulée des pellicules d'une épaisseur de 20 µm.

On irradie les pellicules dans un Atlas Weatherometer CI 65 pour une température de panneau noir de 63 °C et pour une humidité relative de 60 %. Avant le début de l'expérience d'exposition à la lumière, on examine la couleur initiale (YI_{AZ}) et ensuite, à intervalles réguliers, la décoloration des échantillons

par mesure de l'indice de jaunissement (Yellowness Index) (YI, méthode ASTM D 1925). Dans le tableau 2, on montre la couleur initiale (YI_{AZ}). On continue à exposer à la lumière les pellicules jusqu'à rigidification, qui se manifeste par fissuration des pellicules.

TABLEAU 2
COULEUR INITIALE (INDICE DE JAUNISSEMENT
AU DEBUT DE L'EXPOSITION AUX INTEMPERIES ; YI_{AZ})

Absorbeur d'UV	YI _{AZ}
Sans	0,1
2 % Composé 6	0,4
2 % Composé 7	0,3

Les échantillons stabilisés par les composés conformes à l'invention ne présentent pratiquement pas de décoloration avant le début de l'exposition aux intempéries par rapport aux échantillons non stabilisés. Les expériences de l'exposition à la lumière montrent que le substrat est protégé de façon excellente par les composés conformes à l'invention contre la décoloration et la rigidification.

EXEMPLE B3

25 Stabilité propre d'une couche photographique

On dissout 43,7 mg du Composé 5 dans 2 ml d'acétate d'éthyle, qui contient du phosphate de tricrésyle dans une concentration de 24 g/l. On mélange 1 ml de cette solution avec 9 ml d'une solution qui contient pour 1 litre 27,6 g de gélatine et 6,8 g d'une solution aqueuse de 4,8-diisobutylnaphtalène-2-sulfonate de sodium aqueuse à 8 % en tant qu'agent mouillant. On émulsifie le mélange jusqu'à homogénéité dans un bain d'ultrasons, pendant 3 minutes. Ensuite, on mélange 7,5 ml de l'émulsion obtenue avec 4,5 ml d'une solution de durcissement aqueuse contenant 0,24 % du sel de potassium de

2-hydroxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine. On dépose chaque fois 8 ml de cette émulsion sur des pellicules polyester de dimensions 13 x 18 cm, ce qui correspond à une concentration en absorbeurs d'UV de 0,467 g/m².

5 On sèche les échantillons pendant 7 jours à température ambiante. Ensuite, on détermine à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS la densité optique sur le maximum d'absorption.

On expose les échantillons dans un Atlas
10 Weatherometer CI 35 pour une température du panneau noir de 62 °C et pour une humidité relative de 50 %. Après une durée d'irradiation correspondant à 60 kJ/cm², on répète la mesure de la densité optique à la longueur d'onde inchangée, et on détermine à partir de celle-ci la perte
15 en densité optique suite à l'exposition.

La perte en densité optique de l'échantillon stabilisé avec le Composé 5 était de 2,1 %.

Le stabilisant conforme à l'invention dispose de ce fait d'une excellente solidité à la lumière dans les
20 couches photographiques.

EXEMPLE B4

Stabilisation du polyamide

On mélange à sec de la poudre de polyamide-6 (Ultramid® B3S, fabricant BASF) avec le stabilisant
25 conforme à l'invention dans un mélange de type Henschel, pendant 2 minutes, et ensuite on traite dans un extrudeur à double vis de Berstorff à un nombre de tours de 95/minute et à des températures réglées à 230 °C/235 °C/240 °C/240 °C. Les quantités de stabilisant
30 sont indiquées en pourcentage en poids par rapport à la quantité de polyamide utilisée. A partir de chaque mélange, on prépare à l'aide d'une installation de moulage à injection (type Arburg L, température du matériau 240 °C, température du moule 80 °C) des plaques
35 d'une épaisseur de 2 mm. A des fins de comparaison, on prépare un autre échantillon sans le stabilisant conforme

à l'invention.

On irradie les plaques dans un Atlas Weatherometer
CI 65 à une température de panneau noir de 63 °C et une
humidité relative de 60 %, en réglant un cycle d'arrosage
5 à 102 minutes sec/18 minutes humide. On mesure le temps
écoulé jusqu'à ce que la fissuration des plaques devienne
visible.

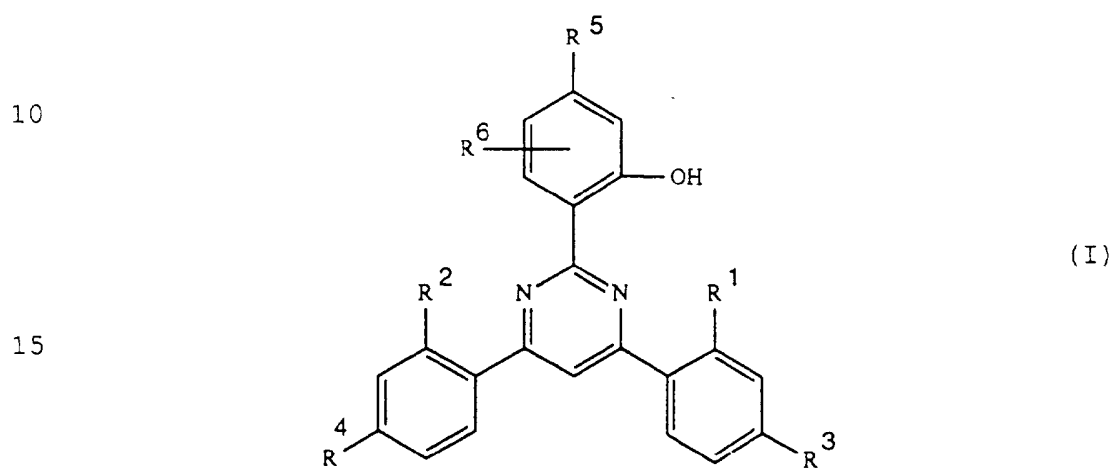
Outre les stabilisants conformes à l'invention
cités ci-dessus, on utilise les stabilisants
10 supplémentaires suivants :

- A N,N'-bis-(3-[3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphényl]-
propionyl)-hexaméthylènediamine
- B phosphite de tris-(2,4-di-tert-butyl-phényl)
- C Produit de condensation de N,N'-bis-(2,2,6,6-
15 tétraméthyl-4-pipéridyl)-hexaméthylènediamine et de 4-
tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine ayant un
point de fusion de 120-150 °C.

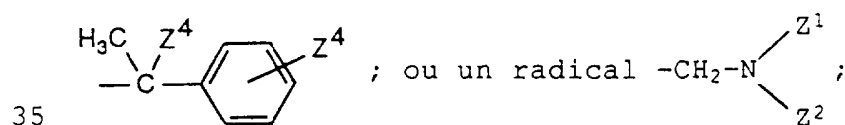
Les échantillons stabilisés conformément à
l'invention présentent une très bonne résistance à la
20 fissuration.

REVENDICATIONS

1. Agent de revêtement, contenant
 A) un liant à base d'un polymère organique, et
 5 B) en tant que stabilisant contre la dégradation par la lumière, par la chaleur et par l'oxygène, un composé de formule I :

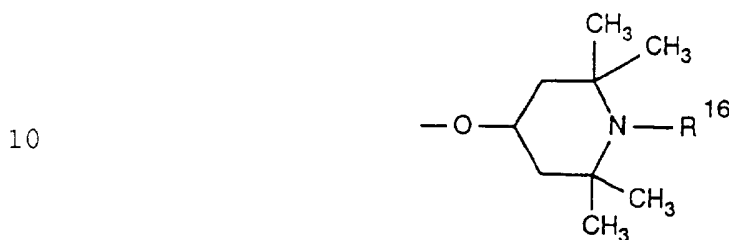


- où
 20 R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, signifient H ; OH ; un alkyle en C₁-C₁₂ ; un cyclohexyle ou un trifluorométhyle ;
 R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour R⁷ ou représentent -OR⁷ ou un
 25 halogène ;
 R⁵ a l'une des significations données pour R⁷ ou représente un halogène ; -O-CO-R¹² ; -O-SO₂-R¹³ ou -O-R⁷ ;
 R⁶ représente H, un alcényle en C₂-C₁₈ ; -X-Z³ ; un
 30 benzoyle non substitué ou substitué sur le noyau de phényle par les méthyle, halogène, -CN ou méthoxy ;
 -C(Z³)=N-Z³ ; -CH(Z³)-NH-Z³ ; un radical de formule



R⁷ représente l'hydrogène, les alkyle en C₁-C₁₈ ; (alcoxy

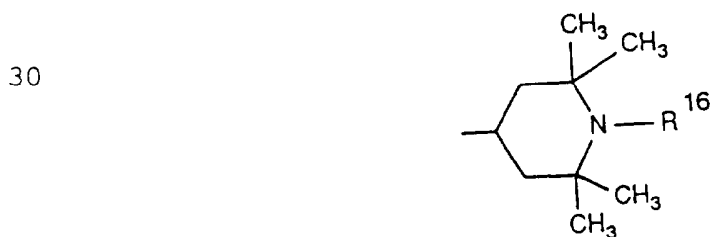
en C₅-C₁₈) carbonyle ; ou alcényle en C₂-C₁₈ ; ou R⁷ signifie un alkyle en C₁-C₁₈, qui est substitué par OH, les alcoxy en C₁-C₁₈, alcanoyle en C₂-C₁₈, (alcényle en C₂-C₈) oxy, halogène, -COOH, -COOR⁸, -CONH₂, -CONHR⁹, -CON(R⁹)(R¹⁰),
 5 -NH₂, -NHR⁹, -N(R⁹)(R¹⁰), -NHCOR¹¹, -CN, -OCOR¹¹, un groupe de formule :



et/ou phénoxy, qui est non substitué ou substitué par les
 15 alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ; ou R⁷ représente un alkyle en C₄-C₂₀ interrompu par O et substitué par OH ou alcoxy en C₁-C₁₂ ; les glycidyle ; cycloalkyle

en C₃-C₈ ; cyclohexyle substitué par OH, alkyle en C₁-C₄
 20 ou -OCOR¹¹ ; ou représente un phénylalkyle en C₇-C₁₁ non substitué ou substitué par OH, Cl ou CH₃ ;

R⁸ représente les alkyle en C₁-C₁₈ ; hydroxyalkyle en C₂-C₆ ; alcényle en C₃-C₁₈ ; alkyle en C₃-C₂₀ interrompu par O, N ou S et/ou substitué par OH ; alkyle en
 25 C₁-C₄ substitué par -P(O)(OR¹⁴)₂, -N(R⁹)(R¹⁰) ou -OCOR¹¹ et/ou OH ; les glycidyle ; cyclohexyle ou phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; ou représente un groupe de formule :



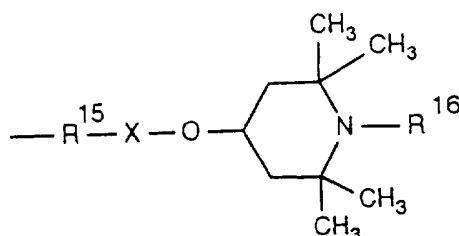
35 R⁹ et R¹⁰, indépendamment l'un de l'autre, représentent les alkyle en C₁-C₁₂ ; alcoxyalkyle en C₃-C₁₂ ; di(alkyle

en C₄-C₁₆) aminoalkyle ou cycloalkyle en C₅-C₁₂, ou
 R⁹ et R¹⁰ ensemble, représentent un alkylène en C₃-C₉ ou un
 oxaalkylène en C₃-C₉ ou un azaalkylène en C₃-C₉ ;

R¹¹ signifie les alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₂-C₁₈ ou
 5 phényle ;

R¹² représente un alkyle en C₁-C₁₈ ; un alcényle en
 C₂-C₁₈ ; un phényle ; ou représente -R¹⁵-O-CO-R¹¹ ; ou un
 groupe de formule :

10



15

R¹³ signifie un alkyle en C₁-C₁₂ ; un phényle ; un naphtyle
 ou un (alkyle en C₇-C₁₄)phényle ; et

20 R¹⁴ représente les alkyle en C₁-C₁₂ ou phényle ;

R¹⁵ représente les alkylène en C₁-C₁₈ ou alcénylène en
 C₂-C₁₈ ;

R¹⁶ représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyle en
 C₁-C₈ ; alkyle en C₁-C₁₈ ; hydroxyalkyle en C₂-C₁₈ ;
 25 hydroxyalkyle en C₃-C₁₈ interrompu par O ; alcoxy en
 C₁-C₁₈ ; cycloalkyle en C₅-C₈ ; cycloalcoxy en C₅-C₈ ;
 phénylalkyle en C₇-C₁₁ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ qui est
 substitué sur le cycle de phényle par 1 à 3 radicaux
 alkyle en C₁-C₄ ou alcanoyle en C₁-C₈ ; ou représente un
 30 phénylalcoxy en C₇-C₁₁ ;

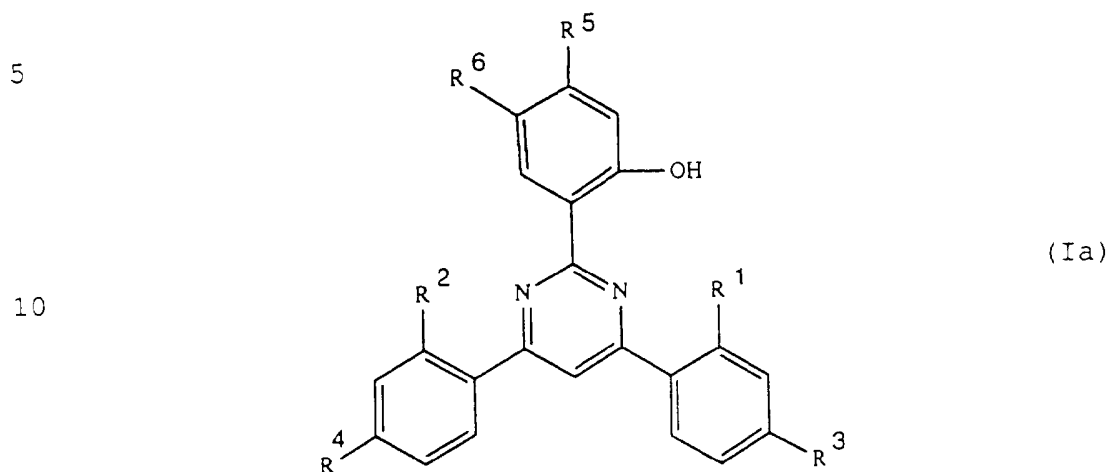
X signifie une liaison directe ou -CO- ;

Z¹ et Z², indépendamment l'un de l'autre, représentent les
 alkyle en C₁-C₁₂ ou ensemble, un alkylène en C₄-C₁₀, qui
 peut être interrompu par un atome d'oxygène ;

35 Z³ représente un alkyle en C₁-C₂₀, et

Z⁴ représente l'hydrogène ou le méthyle.

2. Agent de revêtement selon la revendication 1, qui contient en tant que composant B un composé de formule Ia :



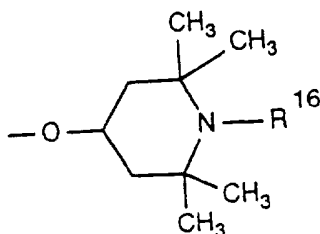
où

R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent $-H$; $-OH$; un alcoxy en C_1-C_{18} ; $-Cl$; ou $-Br$ ou peuvent avoir l'une des significations données pour R^7 ;

20 R^5 a l'une des significations données pour R^7 ou représente les $-Cl$; $-Br$; $-O-CO-R^{12}$; ou $-O-R^7$;

R^7 représente les alkyle en C_1-C_{18} , ou alcényle en C_3-C_{18} ; ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{12} , qui est substitué par $-OH$, un alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$, $-NHCOR^{11}$,

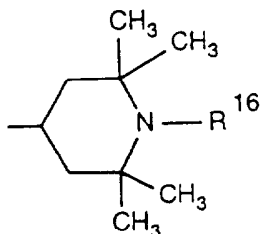
25 $-CN$, $-OCOR^{11}$, un groupe de formule :



et/ou représente le phénoxy ; ou R^7 signifie un alkyle en C_4-C_{20} interrompu par 1 à 6 $-O-$ et substitué par $-OH$ ou un alcoxy en C_1-C_{12} ; R^7 signifie aussi les glycidyle ; cycloalkyle en C_5-C_8 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{11} ;

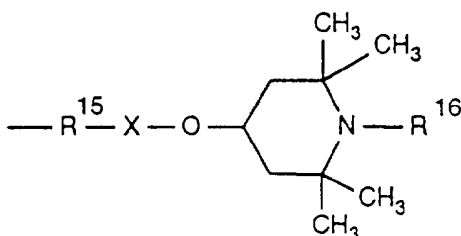
35 R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_6 ; alcényle en C_3-C_{18} ; ou un groupe de formule

5



R¹¹ signifie les alkyle en C₁-C₁₈ ou alcényle en C₂-C₁₈ ;
 R¹² représente les alkyle en C₁-C₁₈ ; alcényle en
 10 C₂-C₁₈ ; ou -R¹⁵-O-CO-R¹¹ ; ou un groupe de formule

15



R¹⁵ représente les alkylène en C₁-C₁₈ ou alcénylène en
 C₄-C₁₈ ; et
 20 R¹⁶ représente l'hydrogène ; les alcanoyle en C₂-C₈ ;
 alkyle en C₁-C₁₂ ; alcoxy en C₁-C₁₂ ; cycloalkyle en
 C₅-C₈ ; cycloalcoxy en C₅-C₈ ; ou phénylalkyle en C₇-C₁₁
 et les autres radicaux ont les significations données
 pour la formule I dans la revendication 1.

25

3. Agent de revêtement selon la revendication 1
 contenant en tant que composant B un composé de
 formule I, où

R¹ représente l'hydrogène ou OH ou un alkyle en C₁-C₄ ; et
 30 R² représente l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄ ;

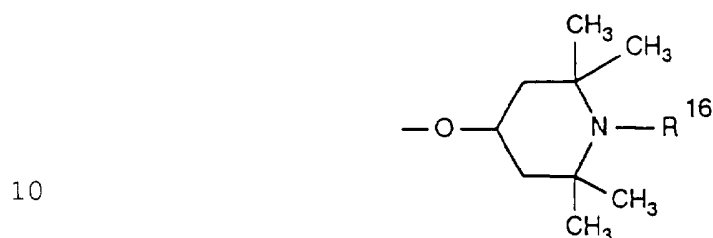
R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent
 l'hydrogène ou -OH ou ont l'une des significations
 données pour R⁷ ou représentent -OR⁷ ;

R⁵ a l'une des significations données pour R⁷ ou
 35 représente les -Cl ; -Br ; -O-CO-R¹² ; ou -O-R⁷ ;

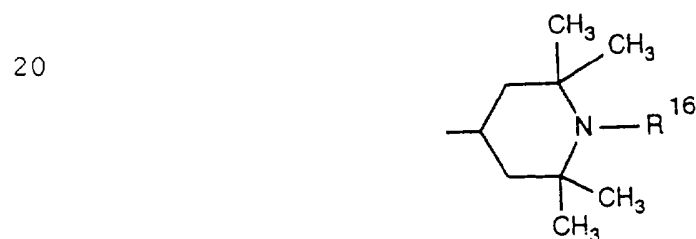
R⁶ représente l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₆ ou un

allyle ;

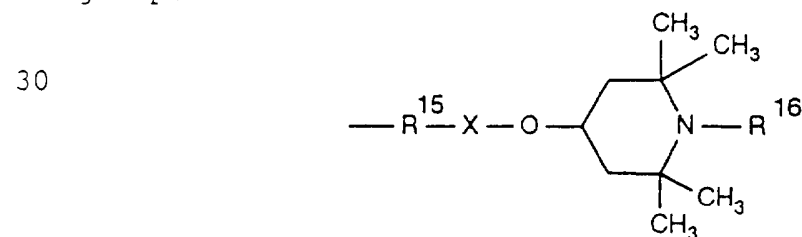
R^7 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; ou alcényle en C_3-C_{18} ; ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{12} , qui est substitué par $-OH$, un alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$, ou un
5 groupe de formule :



et/ou $-OCOR^{11}$; ou R^7 représente un alkyle en C_7-C_{18} interrompu par 1 à 6 $-O-$ ou substitué par $-OH$; un
15 cycloalkyle en C_5-C_8 ; ou un phénylalkyle en C_7-C_{11} ;
 R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_6 ; ou alcényle en C_3-C_{18} ; ou un groupe de formule



25 R^{11} signifie les alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_2-C_{18} ;
 R^{12} représente les alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ; $-R^{15}-O-CO-CH=CH_2$; ou $-R^{15}-O-CO-C(CH_3)=CH_2$; ou un
groupe de formule



35

R^{15} représente un alkylène en C_2-C_{18} ; et

R^{16} représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyle en C_2-C_8 ; alkyle en C_1-C_{12} ; hydroxyéthyle ; alcoxy en C_1-C_{12} ; cycloalkyle en C_5-C_8 ; cycloalcoxy en C_5-C_8 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{11} .

5

4. Agent de revêtement selon la revendication 3, contenant en tant que composant B un composé de formule I, où

R^1 et R^2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent
10 l'hydrogène ou le méthyle ;

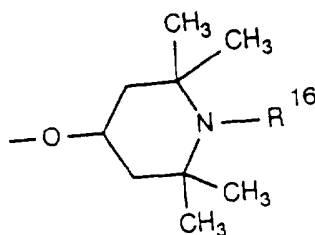
R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ; le méthyle ; ou un alkyle en C_1-C_{12} , qui est substitué par -OH, alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$ et/ou $-COOR^{11}$; ou représentent un alcoxy en C_1-C_{12} , qui est substitué par
15 -OH, un alcoxy en C_1-C_8 , $-COOR^8$ et/ou $-OCOR^{11}$;

R^5 représente les alkyle en C_1-C_{18} , alcényle en C_3-C_{18} ; -Cl ; -Br ; $-O-CO-R^{12}$; ou $-O-R^7$;

R^6 représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_6 ou un allyle ;

20 R^7 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; ou alcényle en C_3-C_{18} ; ou R^7 signifie un alkyle en C_1-C_{12} , qui est substitué par -OH, un alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$, $-OCOR^{11}$ et/ou un groupe de formule

25



30

ou R^7 représente un alkyle en C_7-C_{18} interrompu par 1 à 3 -O- ou substitué par -OH ;

R^{16} représente l'hydrogène ; les acétyle ; alkyle en C_1-C_8 ; alcoxy en C_4-C_{12} ; cycloalkyle en C_5-C_8 ;

35 cycloalcoxy en C_5-C_8 ; ou benzyle.

5. Agent de revêtement selon la revendication 3, contenant en tant que composant B un composé de formule I où

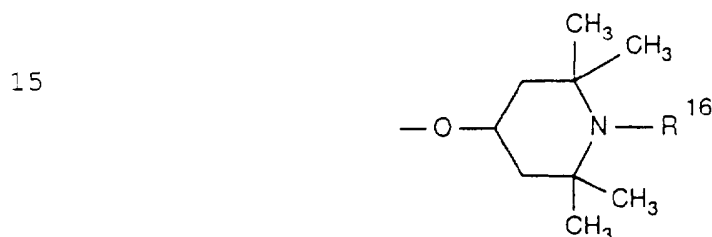
R^1 et R^2 sont identiques et signifient l'hydrogène ou le méthyle ;

R^3 et R^4 sont identiques et signifient l'hydrogène ou le méthyle ou le méthoxy ;

R^5 représente $-O-R^7$;

R^6 représente l'hydrogène ;

R^7 représente un alkyle en C_1-C_{19} ; ou R^7 représente un alkyle en C_1-C_{12} qui est substitué par $-OH$, un alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$, $-OCOR^{11}$, et/ou un groupe de formule :



R^8 représente un alkyle en C_1-C_{12} ; et R^{11} représente un alkyle en C_1-C_{12} .

6. Agent de revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant A est un agent liant composé d'une résine acrylate fonctionnelle et d'un agent réticulant.

7. Agent de revêtement selon la revendication 1, contenant pour 100 parties en poids d'agent liant solide A 0,01 à 10 parties en poids de stabilisant B.

8. Agent de revêtement selon la revendication 1, contenant outre les composants A et B, en tant qu'autres composants, des solvants, pigments, colorants, plastifiants, stabilisants, agents thixotropes, catalyseurs de séchage et/ou agents de démoulage.

9. Agent de revêtement selon la revendication 8, contenant outre les composants A et B, en tant que composant C, un agent protecteur contre la lumière du type amine à empêchement stérique, 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines et/ou 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazoles.

10. Utilisation d'un agent de revêtement selon la revendication 1, en tant que couche de protection d'un vernis pour automobile.

10

11. Procédé pour la stabilisation d'un revêtement à base de polymères organiques contre la dégradation par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur, caractérisé en ce qu'on ajoute par mélange à l'agent de revêtement un composé de formule I selon la revendication 1.

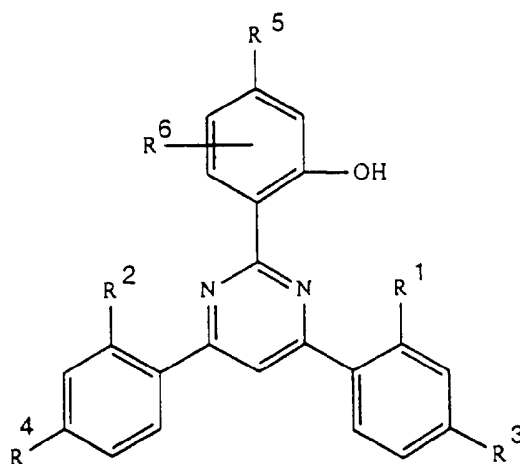
15

12. Utilisation des composés de formule I dans les agents de revêtement selon la revendication 1, en tant que stabilisants contre la dégradation par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur.

20

13. Composé de formule Ib :

25



(Ib)

30

35

où

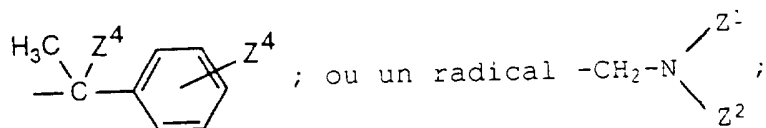
R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, signifient H ; OH ; un alkyle en C₁-C₁₂ ; un cyclohexyle ou un trifluorométhyle ;

R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent
5 l'hydrogène ; -OH ; les alkyle en C₁-C₃ ; alcoxy en C₁-C₃ ; ou halogène ou ont l'une des significations données pour R⁷ ou représentent -OR⁷ ;

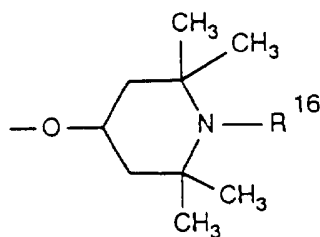
R⁵ a l'une des significations données pour R⁷ ou représente un halogène ; un alkyle en C₁-C₃ ; -O-CO-R¹² ;
10 -O-SO₂-R¹³ ou -O-R⁷ ;

R⁶ représente H ; un alcényle en C₂-C₁₈ ; -X-Z³ ; un benzoyle non substitué ou substitué sur le noyau de phényle par les méthyle, halogène, -CN ou méthoxy ;
-C(Z³)=N-Z³ ;

15 -CH(Z³)-NH-Z³ ; un radical de formule



R⁷ représente un alkyle en C₄-C₁₈ ou un alcényle en
20 C₂-C₁₈ ou un alkyle en C₅-C₁₈ oxycarbonyle ; ou R⁷ signifie un alkyle en C₁-C₁₈ qui est substitué par OH, un alcoxy en C₁-C₁₈, un alcanoyle en C₂-C₁₈, un halogène, -COOH, -COOR⁸, -CONH₂, -CONHR⁹, -CON(R⁹)(R¹⁰), -NH₂, -NHR⁹, -N(R⁹)(R¹⁰), -NHCOR¹¹, -CN, -OCOR¹¹, un groupe de
25 formule



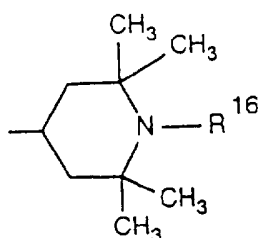
30

et/ou un phénoxy, qui est non substitué ou substitué par les alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou halogène ; ou R⁷
35 représente un alkyle en C₄-C₂₀ interrompu par O et substitué par OH ou un alcoxy en C₁-C₁₂ ; les glycidyle ;

cycloalkyle en C_3-C_8 ; cyclohexyle substitué par OH, alkyle en C_1-C_4 ou $-OCOR^{11}$; ou représente un phénylalkyle en C_7-C_{11} non substitué ou substitué par OH, Cl ou CH_3 ;

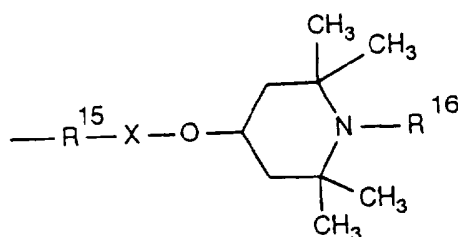
- 5 R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_6 ; alcényle en C_3-C_{18} ; alkyle en C_3-C_{20} interrompu par O, N ou S et/ou substitué par OH ; alkyle en C_1-C_4 substitué par $-P(O)(OR^{14})_2$, $-N(R^9)(R^{10})$ ou $-OCOR^{11}$ et/ou OH ; les glycidyle ; cyclohexyle ou phénylalkyle en
10 C_7-C_{11} ; ou représente un groupe de formule :

15



- R^9 et R^{10} , indépendamment l'un de l'autre, représentent les alkyle en C_1-C_{12} ; alcoxyalkyle en C_3-C_{12} ; (dialkyle en C_4-C_{16}) aminoalkyle ou cycloalkyle en C_5-C_{12} , ou
20 R^9 et R^{10} ensemble représentent un alkylène en C_3-C_9 ou un oxaalkylène en C_3-C_9 ou un azaalkylène en C_3-C_9 ;
 R^{11} signifie un alkyle en C_1-C_{18} ; un alcényle en C_2-C_{18} ou un phényle ;
25 R^{12} représente un alkyle en C_1-C_{18} ; un alcényle en C_2-C_{18} ; un phényle ; ou représente $-R^{15}-O-CO-R^{11}$; ou un groupe de formule :

30



- 35 R^{13} signifie les alkyle en C_1-C_{12} ; phényle ; naphtyle ou (alkyle en C_7-C_{14})phényle ; et

R^{14} représente les alkyle en C_1-C_{12} ou phényle ;
 R^{15} représente les alkylène en C_1-C_{18} ou alcénylène en C_2-C_{18} ;
 R^{16} représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyale en
5 C_1-C_8 ; alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_{18} ;
hydroxyalkyle en C_3-C_{18} interrompu par O ; alcoxy en
 C_1-C_{18} ; cycloalkyle en C_5-C_8 ; cycloalcoxy en C_5-C_8 ;
phénylalkyle en C_7-C_{11} ; phénylalkyle en C_7-C_{11} qui est
substitué sur le cycle de phényle par 1 à 3 radicaux
10 alkyle en C_1-C_4 ou alcanoyale en C_1-C_8 ; ou phénylalcoxy en
 C_7-C_{11} ;
X signifie une liaison directe ou $-CO-$;
 Z^1 et Z^2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un
alkyle en C_1-C_{12} ou, ensemble, un alkylène en C_4-C_{10} , qui
15 peut être interrompu par un atome d'oxygène ;
 Z^3 représente un alkyle en C_1-C_{20} , et
 Z^4 représente l'hydrogène ou le méthyle ;
à l'exception d'un composé de formule Ib dans lequel deux
des radicaux R^3 , R^4 et R^5 signifient un alcoxy et le
20 troisième radical a une signification différente d'un
alcoxy.

14. Composé de formule Ib selon la revendication 13, où
 R^1 et R^2 , indépendamment l'un de l'autre, signifient H ;
25 OH ; les alkyle en C_1-C_{12} ; cyclohexyle ou
trifluorométhyle ;
 R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent
l'hydrogène ; $-OH$; les alkyle en C_1-C_{18} ; alcoxy en
 C_1-C_{18} ; ou halogène ou peuvent avoir l'une des
30 significations données pour R^7 ;
 R^5 a l'une des significations données pour R^7 ou
représente un halogène ; $-O-CO-R^{12}$; $-O-SO_2-R^{13}$ ou $-O-R^7$;
 R^6 représente H ou un alkyle en C_1-C_{12} ;
 R^7 représente un alcényle en C_2-C_{18} ou R^7 signifie un
35 alkyle en C_1-C_{12} qui est substitué par OH, un alcoxy en
 C_1-C_{18} , un halogène, $-COOH$, $-COOR^8$, $-CONH_2$, $-CONHR^9$,

C_1-C_{18} , un halogène, $-COOH$, $-COOR^8$, $-CONH_2$, $-CONHR^9$,
 $-CON(R^9)(R^{10})$, $-NH_2$, $-NHR^9$, $-N(R^9)(R^{10})$, $-NHCOR^{11}$, $-CN$,
 $-OCOR^{11}$ et/ou un phénoxy, qui est non substitué ou
 5 halogène ; ou R^7 représente un alkyle en C_4-C_{20} interrompu
 par un ou plusieurs O ou substitué par OH ou alcoxy en
 C_1-C_{12} ; représente les glycidyle ; cycloalkyle en C_5-C_8 ;
 cyclohexyle substitué par OH, un alkyle en C_1-C_4 ou
 $-OCOR^{11}$; ou un phénylalkyle en C_7-C_{11} non substitué ou
 10 substitué par OH, Cl ou CH_3 ;

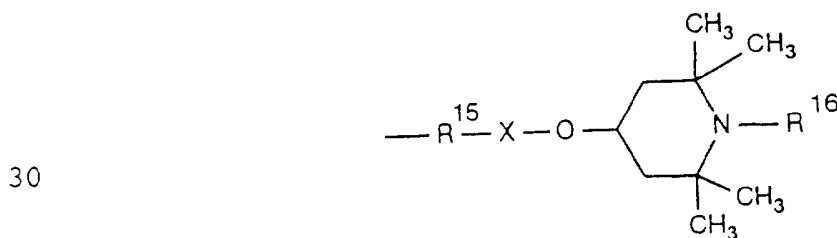
R^8 représente les alkyle en C_1-C_{18} ; hydroxyalkyle en C_2-C_6 ;
 alcényle en C_3-C_{18} ; un alkyle en C_3-C_{20} interrompu
 par O, N ou S et/ou substitué par OH ; un alkyle en C_1-C_4
 substitué par $-P(O)(OR^{14})_2$, $-N(R^9)(R^{10})$ ou $-OCOR^{11}$ et/ou
 15 OH ; représente les glycidyle ; cyclohexyle ou
 phénylalkyle en C_7-C_{11} ;

R^9 et R^{10} , indépendamment l'un de l'autre, représentent
 les alkyle en C_1-C_{12} ; alcoxyalkyle en C_3-C_{12} ; dialkyle en
 C_4-C_{16} aminoalkyle ou cycloalkyle en C_5-C_{12} ou

20 R^9 et R^{10} ensemble représentent les alkylène en C_3-C_9 ou
 oxaalkylène en C_3-C_9 ou azaalkylène en C_3-C_9 ;

R^{11} signifie les alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ou
 phényle ;

R^{12} représente les alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_{18} ;
 25 phényle ; ou $-R^{15}-O-CO-R^{11}$; ou un groupe de formule



R^{13} signifie les alkyle en C_1-C_{12} ; phényle ; naphtyle ou
 (alkyle en C_7-C_{14})phényle ; et

35 R^{14} représente les alkyle en C_1-C_{12} ou phényle ;

R^{15} représente les alkylène en C_1-C_{18} ou alcénylène en

C₂-C₁₈ ;

R¹⁶ représente l'hydrogène ; les alcanoyles en C₁-C₈ ; alkyle en C₁-C₁₈ ; alcoxy en C₁-C₁₈ ; cycloalkyle en C₅-C₈ ; cycloalcoxy en C₅-C₈ ; phénylalkyle en C₇-C₁₁ ;

5 phénylalkyle en C₇-C₁₁ qui est substitué sur le cycle de phényle par 1 à 3 radicaux alkyle en C₁-C₄ ou alcanoyles en C₁-C₈ ; ou phénylalcoxy en C₇-C₁₁ ; et

X signifie une liaison directe ou -CO-.

10 15. Composé de formule Ib selon la revendication 13, où R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₄ ;

R³ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ; les alkyles en C₁-C₃ ; alcoxy en C₁-C₃ ; ou

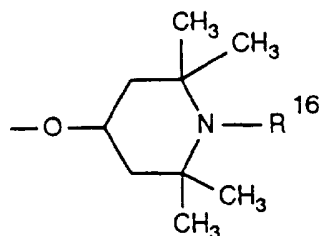
15 halogène ou ont l'une des significations données pour R⁷ ; ou représentent -O-R⁷ ;

R⁵ a l'une des significations données pour R⁷ ou représente un halogène ; -O-CO-R¹² ou -O-R⁷ ;

R⁶ se trouve en position ortho par rapport à R⁵ et en 20 position para par rapport à -OH et représente l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₆, un allyle, un alcanoyles en C₁-C₁₈, un benzoyles ou un α -méthylbenzyle ;

R⁷ représente un alkyle en C₄-C₁₈ ou un alcényle en C₂-C₁₈ ; ou R⁷ représente un alkyle en C₁-C₁₂, qui est

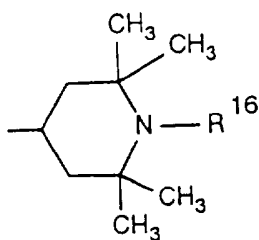
25 substitué par OH, un alcoxy en C₁-C₁₈, -COOR⁸ ou un groupe de formule :



et/ou -OCOR¹¹ ; ou R⁷ représente un alkyle en C₇-C₁₈ interrompu par 1 à 6 -O- ou substitué par OH ; ou 35 représente un phénylalkyle en C₇-C₁₁ ;

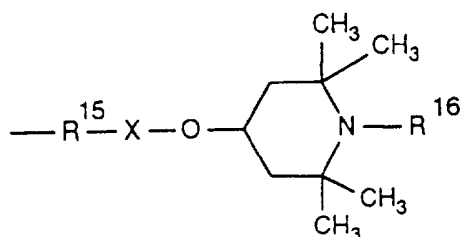
R⁸ représente les alkyles en C₁-C₁₈ ; alcényle en C₃-C₁₈ ou

5



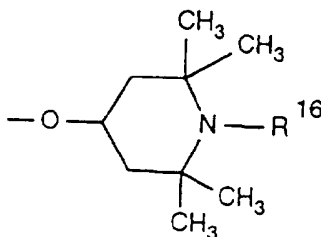
10 formule :

15



R^{15} représente un alkylène en C_2-C_{18} ; et
 R^{16} représente l'hydrogène ; les oxyle ; alcanoyle en C_2-C_8 ; alkyle en C_1-C_{12} ; hydroxyéthyle ; alcoxy en C_1-C_{18} ;
 20 cycloalkyle en C_5-C_8 ; cycloalcoxy en C_5-C_8 ; ou phénylalkyle en C_7-C_{11} .

16. Composé de formule Ib selon la revendication 13, où
 25 R^1 et R^2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_4 ;
 R^3 et R^4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou alcoxy en C_1-C_4 ou un alkyle en C_1-C_4 ;
 R^5 représente un $-O-R^7$;
 30 R^6 se trouve en position ortho par rapport à R^5 et en position para par rapport à $-OH$ et représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_6 ou un allyle ;
 R^7 représente un alkyle en C_4-C_{18} ou un alcényle en C_3-C_{18} ; ou R^7 représente un alkyle en C_1-C_{12} , qui est
 35 substitué par OH , un alcoxy en C_1-C_{18} , $-COOR^8$, un groupe de formule :



5

et/ou $-\text{OCOR}^{11}$;

R^8 représente un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; et

R^{11} signifie les alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_3$.

10

17. Composition contenant

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

B) en tant que stabilisant, un composé de formule Ib

15

selon la revendication 13.

18. Composition selon la revendication 17, contenant pour 100 parties en poids du composant A, de 0,01 à 15 parties en poids du composant B.

20

19. Composition selon la revendication 17, contenant outre les composants A et B, un ou plusieurs autres stabilisants ou autres adjuvants.

25

20. Procédé pour la stabilisation de la matière organique contre la dégradation par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur, caractérisé en ce qu'on ajoute à celle-ci en tant que stabilisant un composé de formule Ib selon la revendication 13.

30

21. Utilisation des composés de formule Ib selon la revendication 13 pour la stabilisation de la matière organique contre la dégradation par la lumière, l'oxygène et/ou la chaleur.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

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

Numero de la demande
nationale

BO 5097
BE 9400499

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	GB-A-1 029 045 (CIBA LTD) * comp. 21, 22, 24, 27 *	12-21	C08K5/3462 C07D401/12
X	* page 4, alinéa D * ---	1-11	C09D7/12 C07D239/26
X	PURE APPL. CHEM., vol. 36, no. 1-2, 1973, pages 141-61, XP002025100 HELLER, BLATTMANN: "stabiliz. of polymers" * figure 3 * -----	12-21	C08L0/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08K C07D C09D C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 Février 1997		Schueler, D	
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	

BO 5097
BE 9400499

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.

12-02-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-1029045		BE-A- 647377	30-10-64
		CH-A- 448083	
		FR-A- 1396684	02-08-65
		NL-A- 6404860	05-11-64
		US-A- 3442898	06-05-69
