

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 12960

(54)

Compositions stables à la lumière contenant des composés pyréthrinoïdes et procédé de préparation de ces compositions.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ⁹). C 09 K 15/16.

(22)

Date de dépôt..... 11 juin 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 18-12-1981.

(71)

Déposant : ROUSSEL-UCLAF, société anonyme régie par les articles 118 à 150 de la loi sur les sociétés commerciales, résidant en France.

(72)

Invention de : Jean-Jacques Hervé, Colette Meinard et Jean-Claude Suglia.

(73)

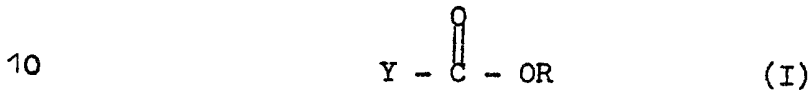
Titulaire : *Idem* (71)

(74)

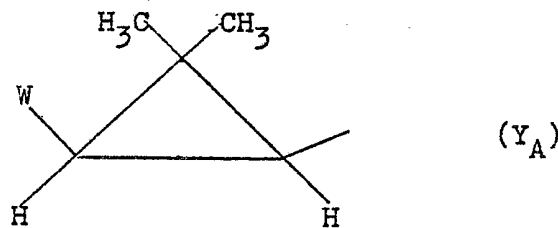
Mandataire : Pierre Burlot,
102, route de Noisy, 93230 Romainville.

L'invention concerne des compositions stables à la lumière contenant des composés pyréthrinoides et des colorants azoïques.

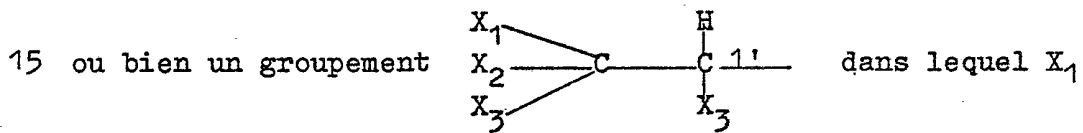
L'invention a pour objet les compositions stables à la lumière contenant, d'une part, un ou plusieurs véhicules liquides et au moins une substance tensio active soluble dans le milieu liquide, et, d'autre part, un ou plusieurs principes actifs choisis dans le groupe constitué par les composés de formule générale (I) :



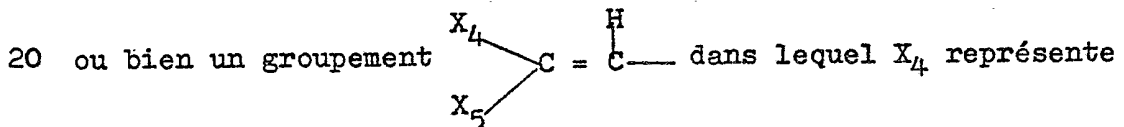
dans laquelle Y représente :
soit un groupement Y_A



dans lequel W représente :



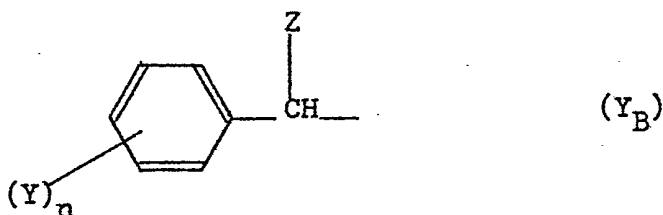
représente un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome, X_2 , identique ou différent de X_1 , représente un atome de fluor, de chlore ou de brome, X_3 représente un atome de chlore, de brome ou d'iode



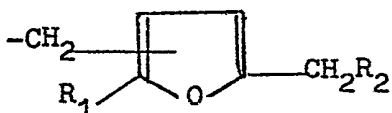
un atome d'halogène, et X_5 représente un atome d'halogène, (différent éventuellement de celui représenté par X_4) le groupement Y_A pouvant exister sous l'une quelconque de ses formes stéréoisomères (1R, cis ; 1S, cis ; 1R, trans ; 1S, trans)

25 ou sous forme de mélange de ces stéréoisomères et le groupement tétrahalogéné pouvant exister sous forme d'isomère A,

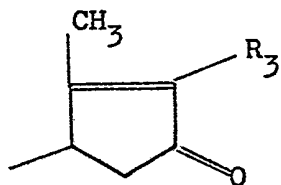
d'isomère B ou de mélange de ces isomères, dû à l'existence du carbone asymétrique en position 1' de la chaîne éthylique,
 - soit un groupement Y_B



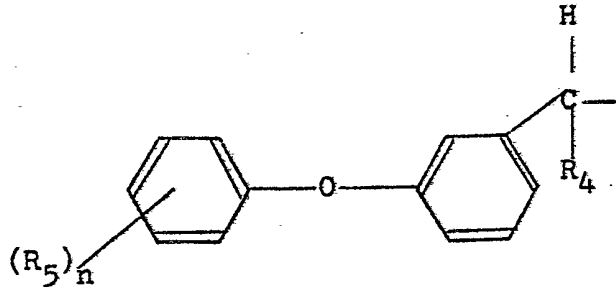
- 5 dans lequel Z représente un radical alcoyle inférieur comportant de 1 à 6 atomes de carbone,
 Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement cyano, un groupement nitro, un radical alcoyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoyle
 10 comportant de 1 à 4 atomes de carbone,
 et n représente un des nombres 0, 1, 2 ou 3,
 et R représente :
 - ou bien un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par
 15 les radicaux alcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alcényles comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcényloxy comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcadiényles comportant de 4 à 8 atomes de carbone, le radical méthylène dioxyle, le radical benzyle et
 20 les atomes d'halogène,
 - ou bien un groupement :



- dans lequel le substituant R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et le substituant R_2 un aryle monocyclique ou un groupement $-CH_2-C\equiv CH$ et notamment un groupement
 25 5-benzyl 3-furyl méthyle,
 - ou bien un groupement :



dans lequel R_3 représente un radical organique aliphatique comportant de 2 à 6 atomes de carbone et une ou plusieurs insaturations carbone-carbone et notamment le radical vinyle, propen-1-yle, buta-1,3-diényle ou buten-1-yle,
5 - ou bien un groupement :

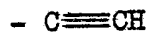


dans lequel R_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement :



un groupement

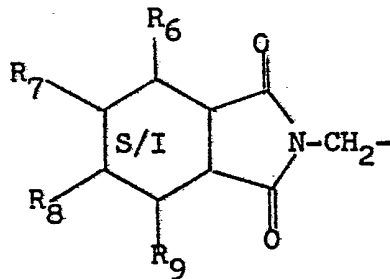
10



ou un groupement



et R_5 représente un atome de chlore ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et notamment le grou-
15 pement 3-phénoxy benzylique, α -cyano 3-phénoxy benzylique ou α -éthynyl 3-phénoxy benzylique,
- ou bien un groupement :



dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 représentent de
20 l'hydrogène, un atome de chlore, ou un radical méthyle et
dans lequel le symbole S/I indique un cycle aromatique ou un
cycle analogue dihydro ou tétrahydro, la copule alcoolique
 $R-OH$ pouvant comporter un ou plusieurs atomes de carbone
asymétrique et exister sous forme de divers stéréoisomères,
25 ces dites compositions étant caractérisées en ce qu'elles
contiennent comme agent de stabilisation au moins l'un des

colorants azoïques choisis dans le groupe constitué par :

- le 1-//4-(phénylazo) phényl/azo/-3-naphtalénol,
- le 4//4-(phénylazo)phényl/azo/phénol,
- le 1-//4-(phénylazo)phényl/azo/naphtalène,
- 5 le 1-//2-méthyl-4-/(2-méthylphényl)azo/phényl/azo/-2-naphtalénol,
- le 1-/(2-méthoxyphénol)azo/-2-naphtaphénol,
- le 1-/(1-naphtalényl)azo/-2-naphtalénol,
- le 1-(phénylazo)-2-naphtalénol,
- 10 le 1-/(2-hydroxy-4-méthylphényl)azo/-2-naphtalénol,
- le 1-//diméthyl-4/(diméthylphényl)azo/phényl/azo/-2-naphtalénol,
- la N-éthyl 1-//4-(phénylazo)phényl/azo/ 2-naphtalénylamine,
- le 1-/(1-naphtalényl)azo/2,4-benzène diamine,
- 15 le 2-/(2-méthoxyphényl)azo/phénol,
- le dérivé disodé de l'acide 4-hydroxy-3-/(4-sulfo-1-naphtalényl) azo/-1-naphtalène sulfonique,
- le 4-/(4-éthoxyphényl)azo/-1-naphtalénol,
- le 2,4-dihydro-5-méthyl-2-phényl-4-(phénylazo)-3H-pyrazol
- 20 3-one (jaune à la graisse 3G)
- la N,N-diéthyl-4-(phénylazo)-benzenamine (jaune à la graisse GCN),
- la 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-6-/(4-phénylazo)-1-naphtalényl/azo/ 1H-perimidine (noir à la graisse HB) et
- 25 le chlorure de N/4/(phényl) (4-phénylamino)-1-naphtalényl/méthylène/2,5-cyclohexadiens-1-ylidène) N-méthyl méthaniminium (bleu à la graisse B).

L'invention concerne notamment les compositions stables à la lumière caractérisées en ce qu'elles sont réalisées

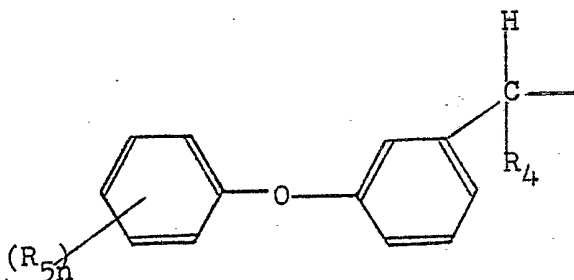
- 30 sous forme de concentrés émulsifiables.

L'invention concerne plus précisément les compositions stables à la lumière caractérisées en ce que le colorant azoïque qu'elles contiennent est constitué par un mélange de 1-//4-(phénylazo) phényl/azo/-3-naphtalénol et de 4-//4-

- 35 (phénylazo) phényl/azo/ phénol (ou écarlate R pour graisse), les compositions stables à la lumière, caractérisées en ce que le colorant azoïque qu'elles contiennent est la N-éthyl 1-//4-(phénylazo) phényl/azo/ 2-naphtalénylamine (ou rouge à la graisse 7 B), les compositions stables à la lumière,
- 40 caractérisées en ce que le colorant azoïque qu'elles con-

tiennent est le N,N-diéthyl-4-(phénylazo) benzenamine (jaune à la graisse G-G-N).

L'invention a notamment pour objet des compositions stables à la lumière, caractérisées en ce que le principe actif qu'elles contiennent est un composé de formule générale (I) tel que défini précédemment dans lequel le substituant R représente un groupement



10 dans lequel R_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement
 - $C \equiv N$
 un groupement



ou un groupement



15 et R_5 représente un atome de chlore ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2, le groupement R_5 représentant notamment, les groupements 3-phénoxy benzylique, α -cyano 3-phénoxy benzylique ou α -éthynyl-3-phénoxy benzylique.

20 L'invention a en particulier pour objet des compositions stables à la lumière, caractérisées en ce que le principe actif qu'elles contiennent est le (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle, ou le (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichloro 25 1,2-dibromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle, ou le (1R,trans) 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro 1,2-dibromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle ou le (1R,cis) 2,2-diméthyl-3-(1,2,2, 30 3-phénoxybenzyle.

L'invention a plus spécialement pour objet des compositions stables à la lumière, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme principe actif un ou plusieurs composés de

formule générale (I), à raison de 5g à 100g par litre, au total, du ou des principes actifs et comme agent stabilisant un ou plusieurs colorants azoïques, tels que définis précédemment et à raison de 0,1g à 10g par litre, au total, du ou des 5 colorants.

Les véhicules liquides utilisés dans la réalisation des compositions selon l'invention peuvent être de nature variée. On peut employer avantageusement des hydrocarbures aromatiques, tels que le xylène.

10 Les agents tensio actifs utilisés peuvent être également de diverses natures. Des exemples en sont donnés plus loin.

Dans les compositions selon l'invention, on ajoute avantageusement un composé permettant une meilleure fixation des constituants de la composition sur le feuillage des végé- 15 taux, tel que, par exemple, l'éthyl cellulose.

L'invention a aussi pour objet un procédé de stabilisation à la lumière de compositions renfermant un ou plusieurs véhicules liquides et au moins une substance tensio active soluble dans le milieu liquide et à titre de principe actif 20 au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on incorpore aux compositions à stabiliser, comme agent de stabilisation, au moins un des colorants azoïques énumérés précédemment.

25 L'invention a également pour objet un procédé de stabilisation à la lumière caractérisé en ce que le ou les composés pyréthriinoïdes sont choisis dans le groupe défini précédemment, et en ce que le ou les colorants azoïques sont ceux qui ont été définis précédemment.

30 L'invention a également pour objet un procédé de stabilisation à la lumière, caractérisé en ce que les compositions stables à la lumière auxquelles aboutit le procédé contiennent comme principe actif un ou plusieurs composés de formule générale (I), à raison de 5g à 100g par litre, au total, du 35 ou des principes actifs et comme agent stabilisant un ou plusieurs colorants azoïques tels que définis précédemment à raison de 0,1g à 10g par litre, au total, du ou des colorants.

On s'est aperçu que les concentrés émulsifiables contenant des pyréthriinoïdes comme matière active voient ceux-ci 40 se dégrader à la lumière de façon telle que l'usage pratique

de ces compositions peut devenir impossible.

Grâce aux nouvelles compositions stabilisées de l'invention, compositions qui se trouvent sous forme de concentré émulsifiable et qui contiennent des colorants azoïques,

5 les diverses classes de pyréthri-noïdes énumérés précédemment voient leur stabilité augmenter; il en est par exemple ainsi dans les produits mentionnés plus loin dans la partie expérimentale.

Ces composés stabilisés sont alors aptes à être utilisés
10 notamment en plein champs, en usage agricole, sans perte d'activité et dans les meilleures conditions économiques.

Les mêmes composés non stabilisés par les colorants azoïques se dégradent parfois d'une façon tellement importante, par l'action de la lumière que leur utilisation n'est pas
15 rentable.

Etant donné l'activité insecticide intense des pyréthri-noïdes énumérés, l'invention revêt une grande importance pratique.

Les tableaux donnés ci-dessous montrent les stabilisa-
20 tions à la lumière, très importantes, obtenues expérimentalement grâce à l'adjonction de solvant azoïque.

Etude de la stabilité, en fonction du temps, de compositions stabilisées selon l'invention :

a) Concentré émulsifiable utilisé pour les essais

25 On opère de façon comparative en utilisant pour tous les composés à tester un concentré émulsifiable de même composition. Cette composition est la suivante :

- matière active (composé à tester) 25g
- produit d'oxyéthylénation d'un mélange d'alcools
30 aliphatiques comportant de 12 à 13 atomes de carbone non ionique 82g
- phényl sulfonate de calcium anionique 18g
- éthyl cellulose 10g
- colorant azoïque 1g
- 35 - xylène 11

b) Noms chimiques des composés à tester

- Le 1R,cis 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxybenzyle (composé A)
- Le 1R,cis 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichloro 1,2-dibromoéthyl)
40 cyclopropane-1-carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxybenzyle

(composé B).

- Le 1R, trans 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro 1,2-dibromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle (composé C).

5 - Le (1R,cis) 2,2-diméthyl 3-(1,2,2,2-tétrabromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle (composé D).

c) Préparation des échantillons et protocole des essais

Pour mesurer la cinétique de dégradation sous plafonnier lumineux on place 200 μ l de concentré émulsifiable contenant le principe actif contenant 25 g/l (soit 4mg) dans des béciers de 25ml (diamètre = 30 mm) en s'efforçant d'étaler le dépôt sous forme d'anneau au fond du bécier. On essaie ainsi d'éviter les inégalités de surface d'irradiation pour les 15 divers échantillons.

On élimine le solvant organique de la formulation à l'aide d'un courant d'air chaud pendant 20 minutes environ. Les béciers ainsi préparés sous plafonnier lumineux (150 klux 1 heure d'exposition correspondant à 14 heures d'ensoleillement moyen) et sont retirés à des temps donnés. Après irradiation lumineuse le contenu du bécier est repris par 1 à 2 ml de chlorure de méthylène et l'on effectue le dosage du composé à tester par chromatographie liquide haute pression.

d) Mélange des composés chimiques à tester et des colorants azoïques correspondants

- Mélange de composé A et de rouge à la graisse 7B ou N-éthyl 1-//4-(phénylazo) phényl/ azo/ 2-naphtalénylamine
- Mélange de composé A et de jaune à la graisse G-G-N ou N,N-diéthyl-4-(phénylazo) benzénamine
- 30 - Mélange de composé B et de rouge à la graisse 7B
- Mélange de composé B et de jaune à la graisse G-G-N
- Mélange de composé B et d'Ecarlate R (mélange de 1-//4-(phénylazo) phényl/ azo/-3-naphtalénol et de 4-//4-(phénylazo) phényl/ azo/ phénol
- 35 - Mélange de composé C et de rouge à la graisse 7B
- Mélange de composé C et de jaune à la graisse G-G-N
- Mélange de composé C et d'Ecarlate R
- Mélange de composé D et de rouge à la graisse 7B liquide (rouge à la graisse 7B en solution à 65% dans un solvant aromatique).
- 40

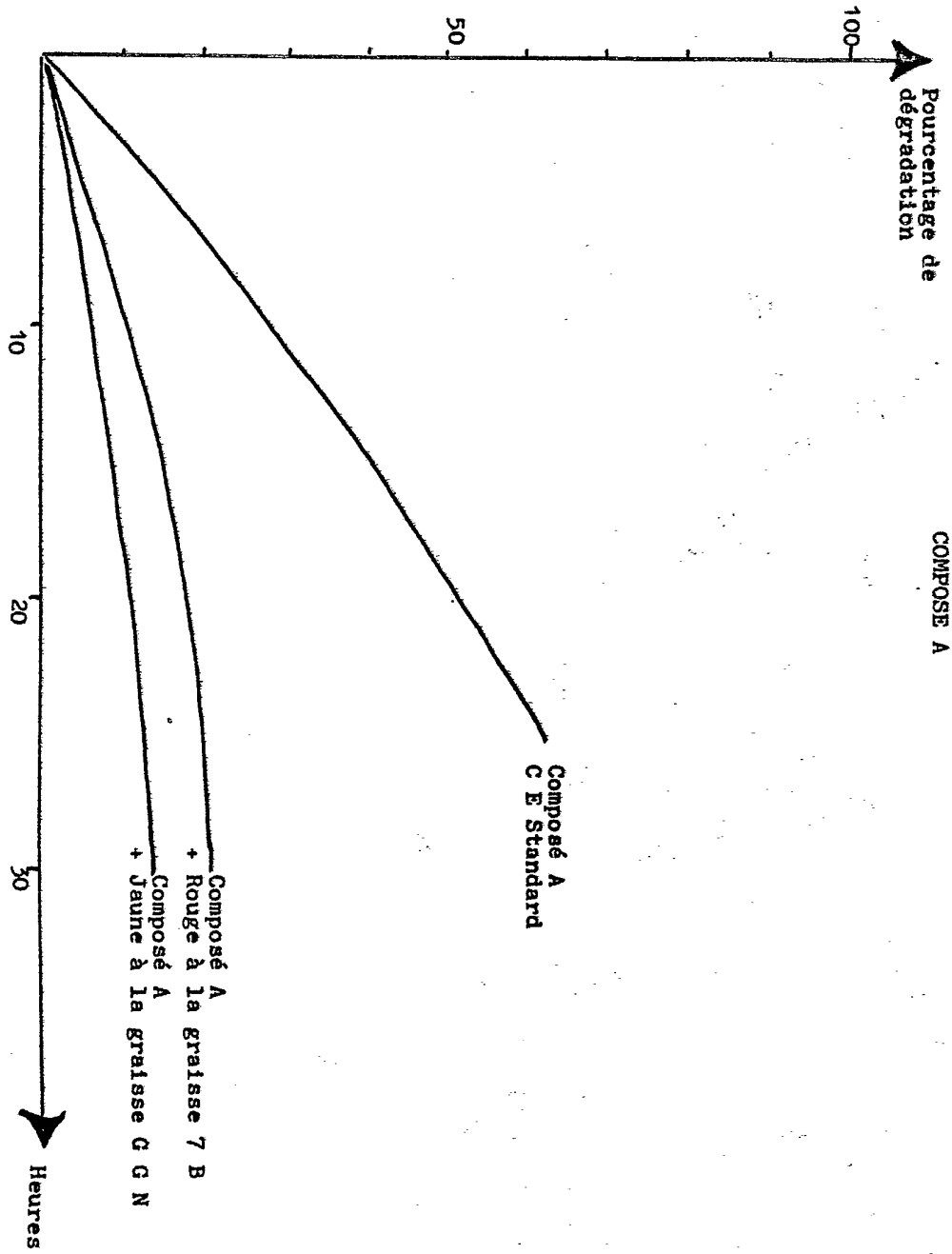
- Mélange de composé D et de bleu à la graisse B ou chlorure de N/4-phényl/ /4-phénylamino/-1-naphtalényl méthylène/ 2,5-cyclohexadien-1-ylidène N-méthyl méthaniminium
- Mélange de composé D et de jaune à la graisse G liquide
- 5 (colorant liquide dont la structure ne figure pas au Color Index).
- Mélange de composé D et de jaune à la graisse G-G-N
- Mélange de composé D et de jaune à la graisse 3G ou 2,4-dihydro-5-méthyl-2-phényl-4-phénylazo-3H- pyrazol 3-one
- 10 - Mélange de composé D et de noir à la graisse HB ou 2,3-dihydro 2,2-diméthyl-6-//4-phénylazo/-1-naphtalényl/ azo/ 1H-périnidine
- Mélange de composé D et de rouge à la graisse 7B (poudre)
- Mélange de composé B et d'Ecarlate R
- 15 - Mélange de composé C et d'Ecarlate R
- Mélange de composé D et d'Ecarlate R
- Mélange de composé D et de rouge organol BS
- Mélange de composé D et de rouge Soudan IV
- Mélange de composé D et de vermillon organol
- 20 - Mélange de composé D et de rouge à la graisse G
- Mélange de composé D et d'azorubine
- Mélange de composé D et de brun à la graisse B (1/3), de brun à la graisse RR (1/3), d'Ecarlate R - R pour graisse (1/3)
- Mélange de composé D et de brun à la graisse B
- 25 - Mélange de composé D et de rouge à la graisse 5B
- Mélange de composé D et de rouge à la graisse 7B
- Mélange de composé D et de brun à la graisse RR
- Mélange de composé D et de Soudan 1
- Mélange de composé D et de Soudan 2
- 30 e) Conditions dans lesquelles les résultats expérimentaux concernant la dégradation des divers composés, en fonction des colorants utilisés, sont obtenus :
- Les pourcentages de dégradation, en fonction du temps sont donnés, ci-après, dans les tableaux et graphiques suivants.
- 35 Les essais sont effectués en comparaison avec un concentré émulsifiable, décrit précédemment, dit "concentré émulsifiable standard" ne contenant pas de colorant mais dont la composition est par ailleurs identique à celle du concentré émulsifiable stabilisé.
- 40 Dans ces concentrés émulsifiables, standards ou stabilisés,

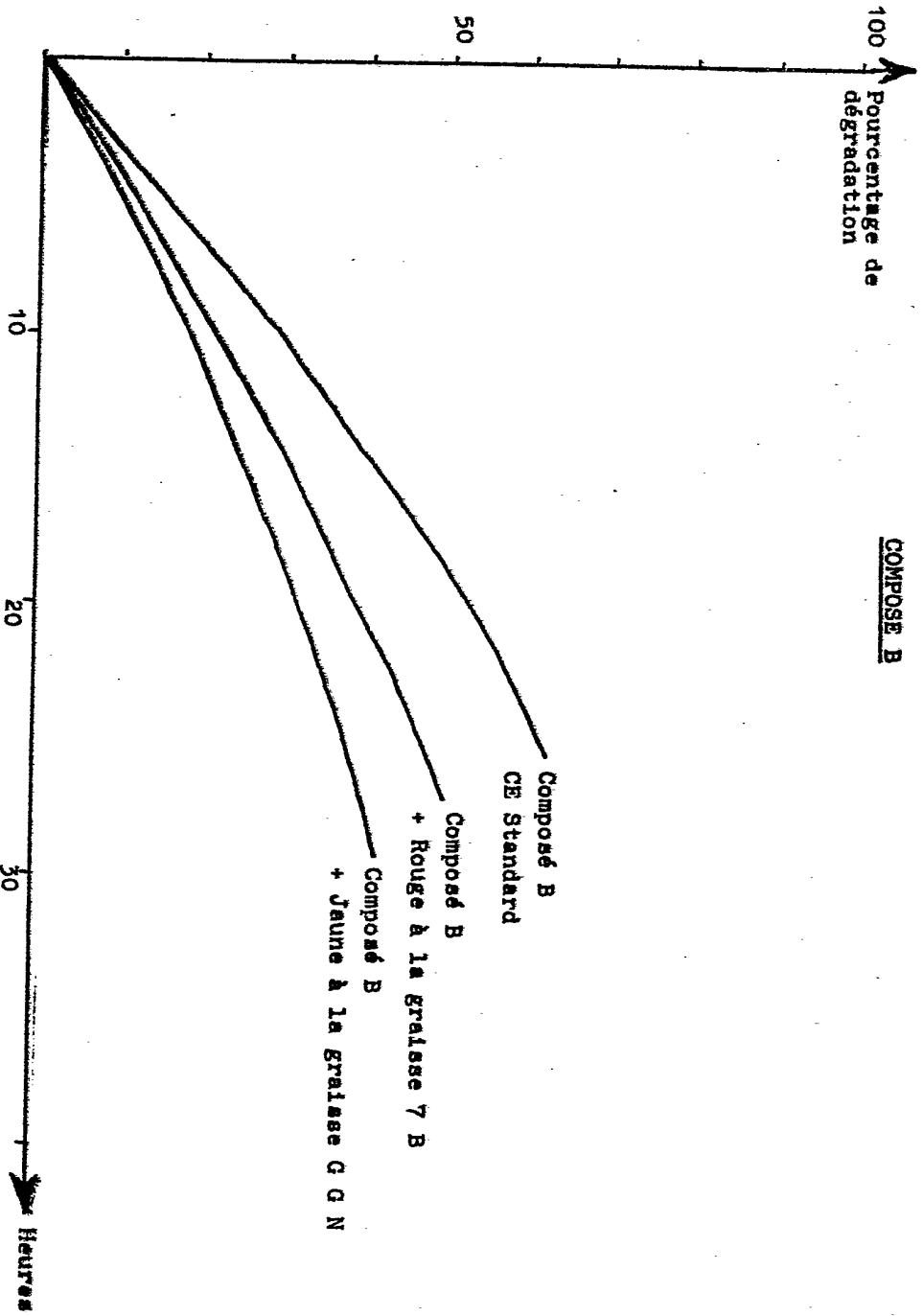
on peut remplacer les agents tensio actifs décrits précédemment, notamment par les suivants :

- polyoxyéthylène poly méthyl siloxane
- polyéthylène polyoxy propylène polyméthyl siloxane
- 5 - monolaurate de sorbitol anhydre oxyéthylène
- monooléate de sorbitol anhydre oxyéthylène
- alcool tridécytique oxyéthylène
- monyl phénol oxyéthylène
- éthers poly glycoliques d'alcool gras
- 10 - éthers de tributyl phényl poly glycoliques
- sel de calcium d'un acide alcoyl sulfonique
- esters phosphoriques
- dérivés alkylaminopolycarboxyliques
- sels alcalins d'amine polyvalente
- 15 - sels d'acides organiques ou organosulfoniques
- lignosulfonate
- N sulfo-ou N phosphosuccinates d'esters d' α aminoacides
- alkyl naphtalène sulfonate de sodium
- produits de condensation d'acides amino sulfoniques ou
- 20 amino carboxyliques avec des acides alkyls halogènoacétiques

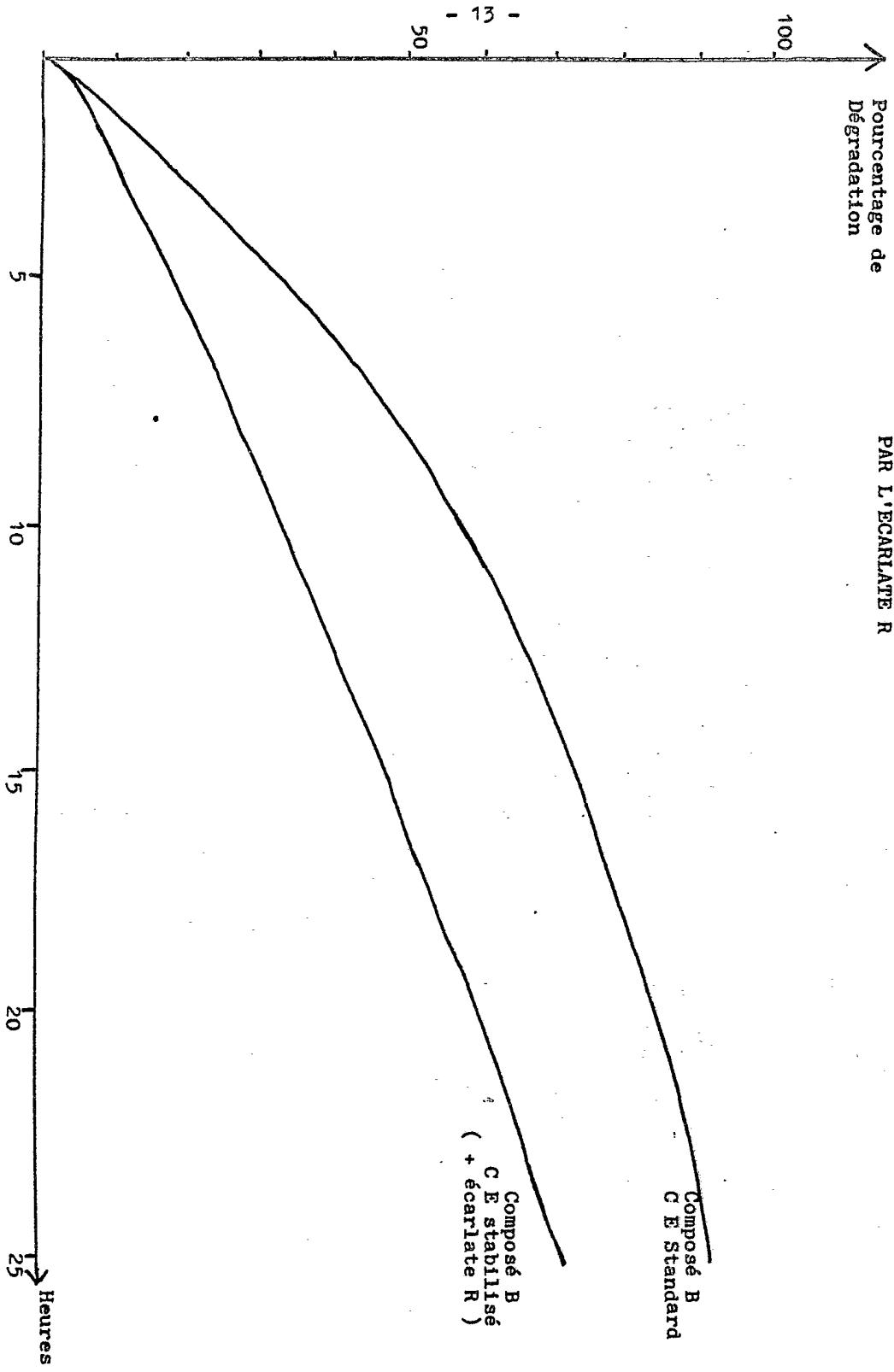
Le degré de protection des pyréthrénoïdes n'est évidemment pas identique pour chacun des tensio actifs utilisés, les autres facteurs étant considérés comme identiques.

Les tableaux donnés ci-après illustrent l'invention sans
25 la limiter.





STABILISATION DU COMPOSE B SOUS 150 KIUX
PAR L'ECARLATE R

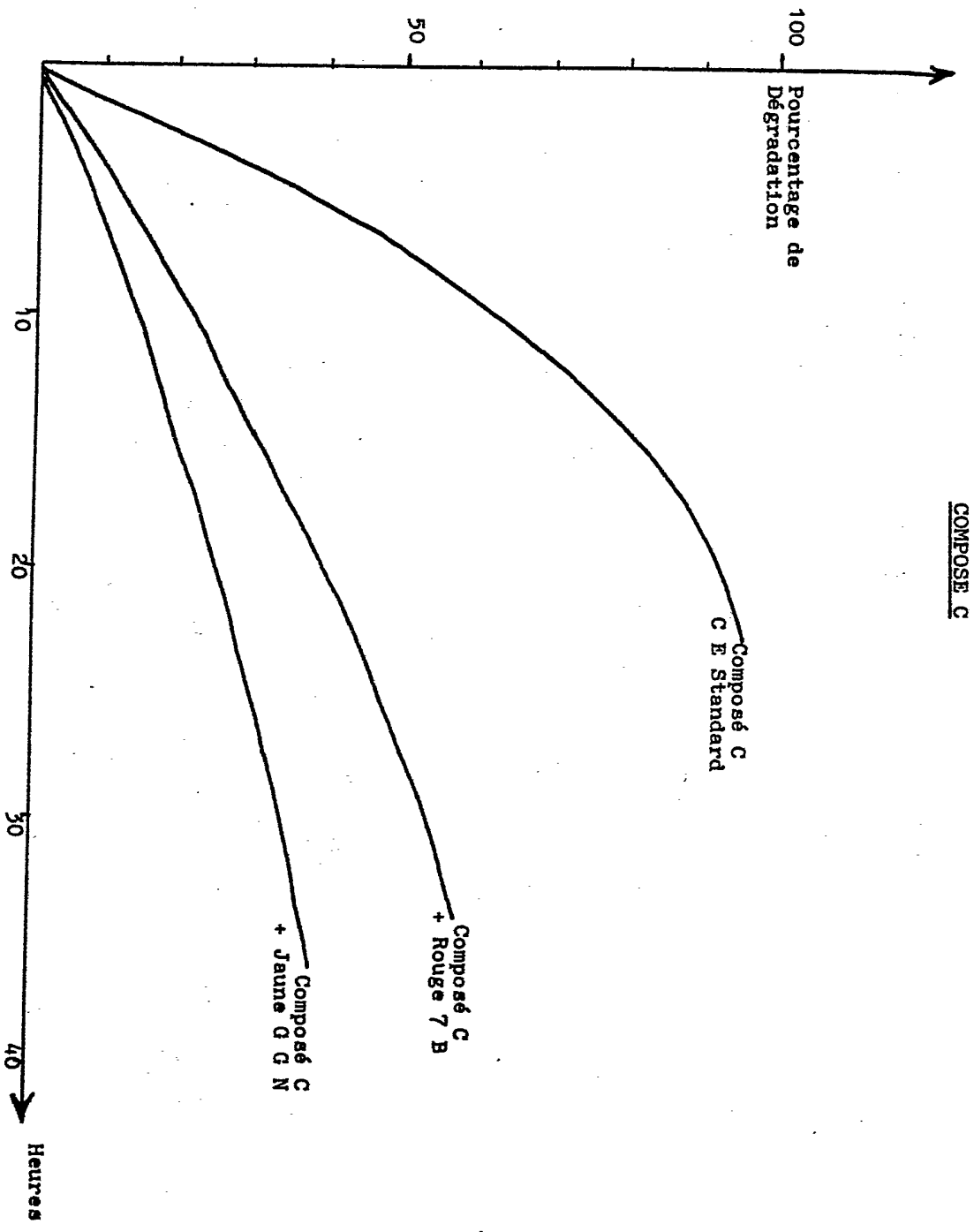


- 13 -
50

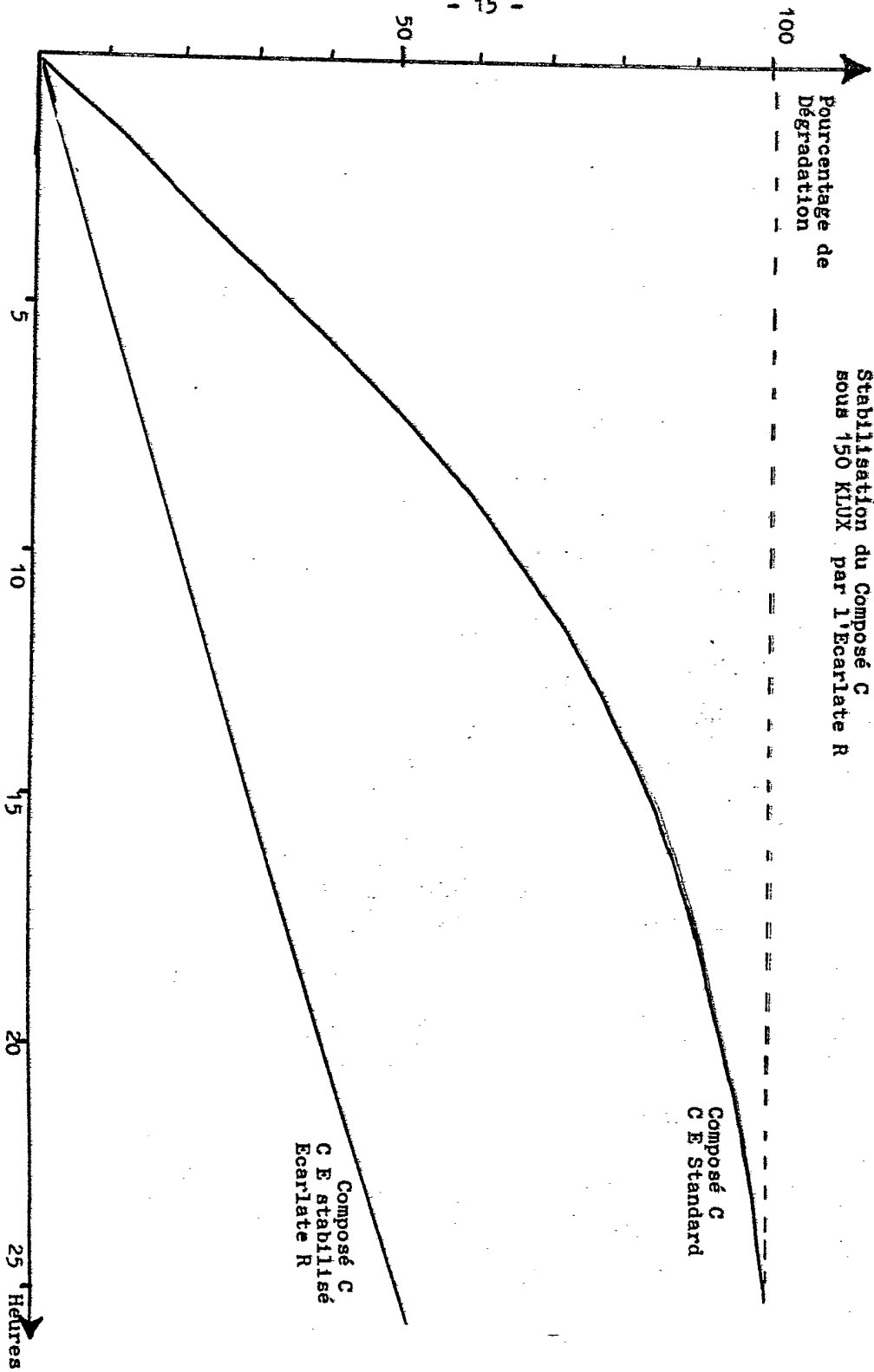
Composé B
C E Standard

Composé B
C E stabilisé
(+ écarlate R)

Heures



COMPOSE C



Pourcentage de Degréadation

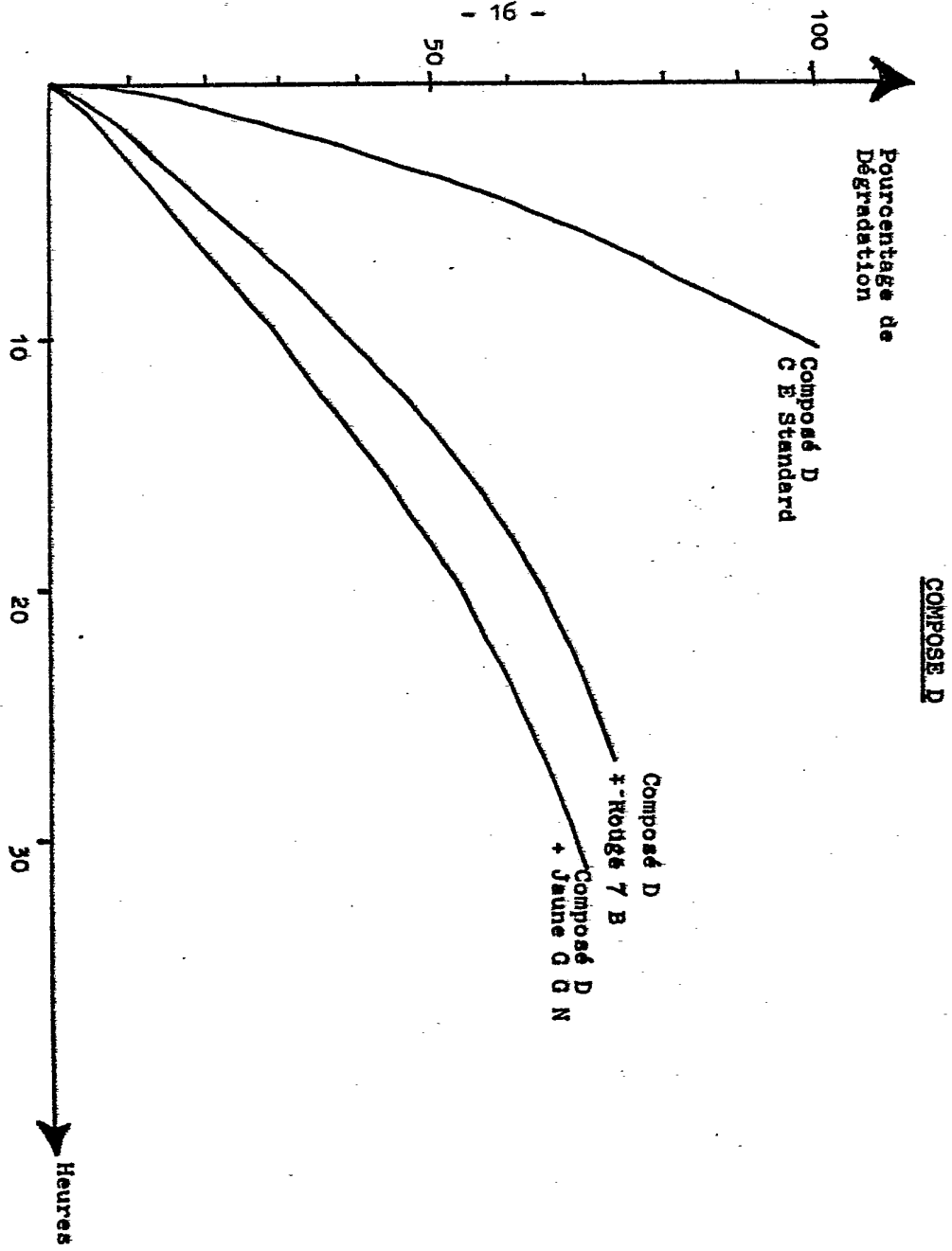
Stabilisation du Composé C sous 150 KIUX par l'Ecarlate R

Composé C C E Standard

Composé C C E stabilisé Ecarlate R

25 Heures

- 16 -



Pourcentage de Dégradation

COMPOSE D

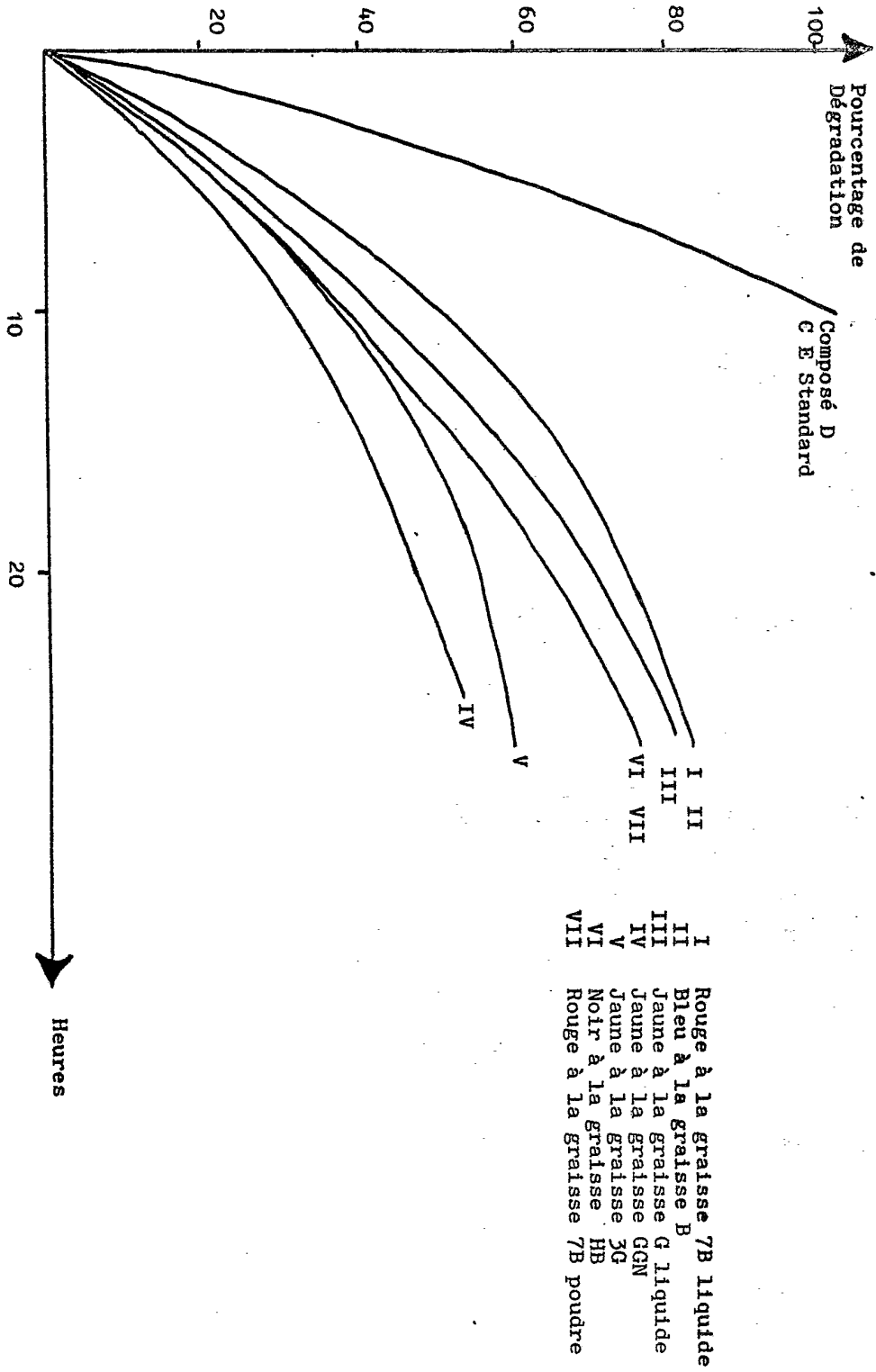
Composite D
C E Standard

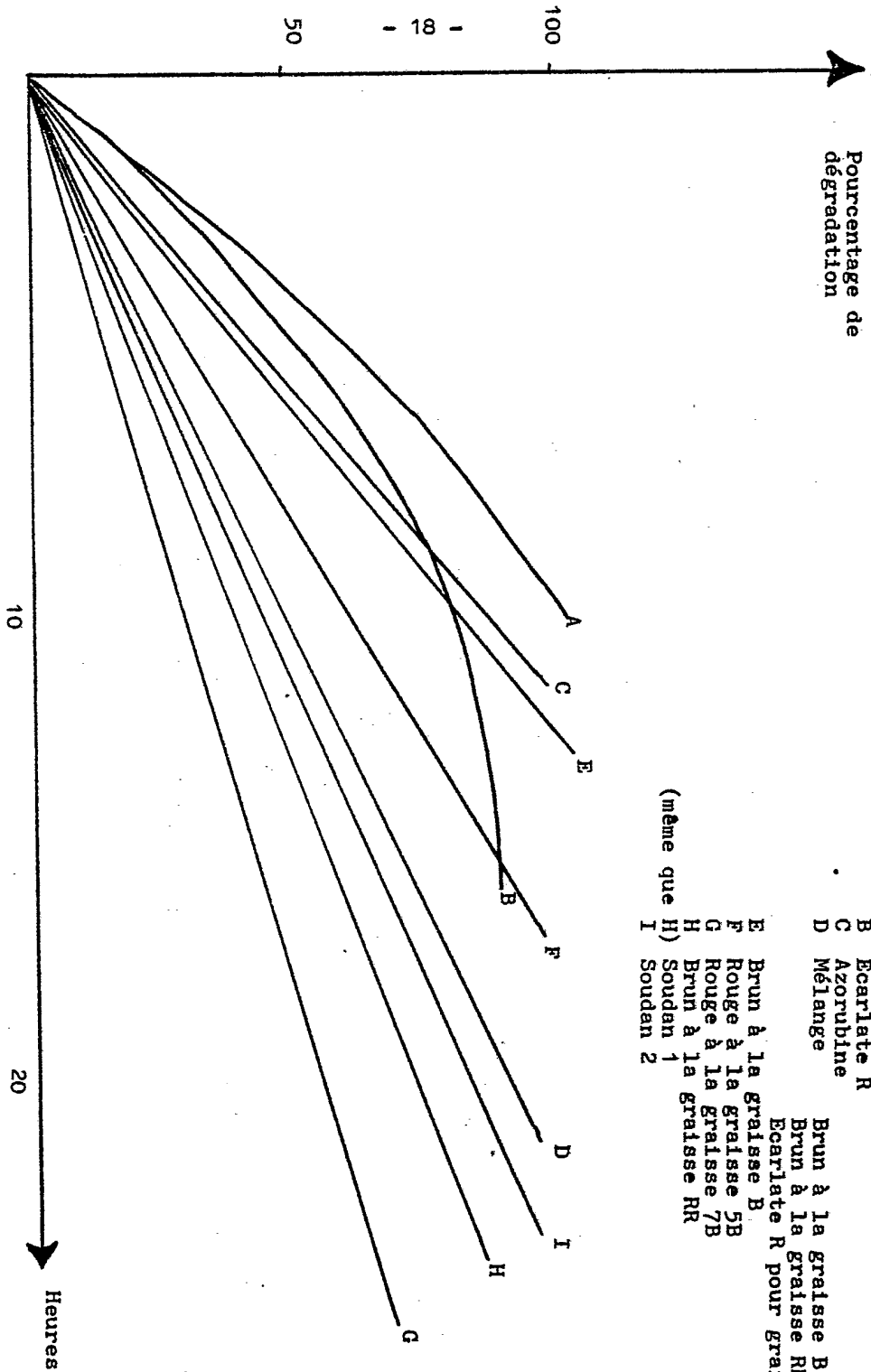
Composite D
+ Rouge 7 B

Composite D
+ Jaune O O N

Heures

Stabilisation du Composé D sous suntest (150 Klux)
avec différents colorants

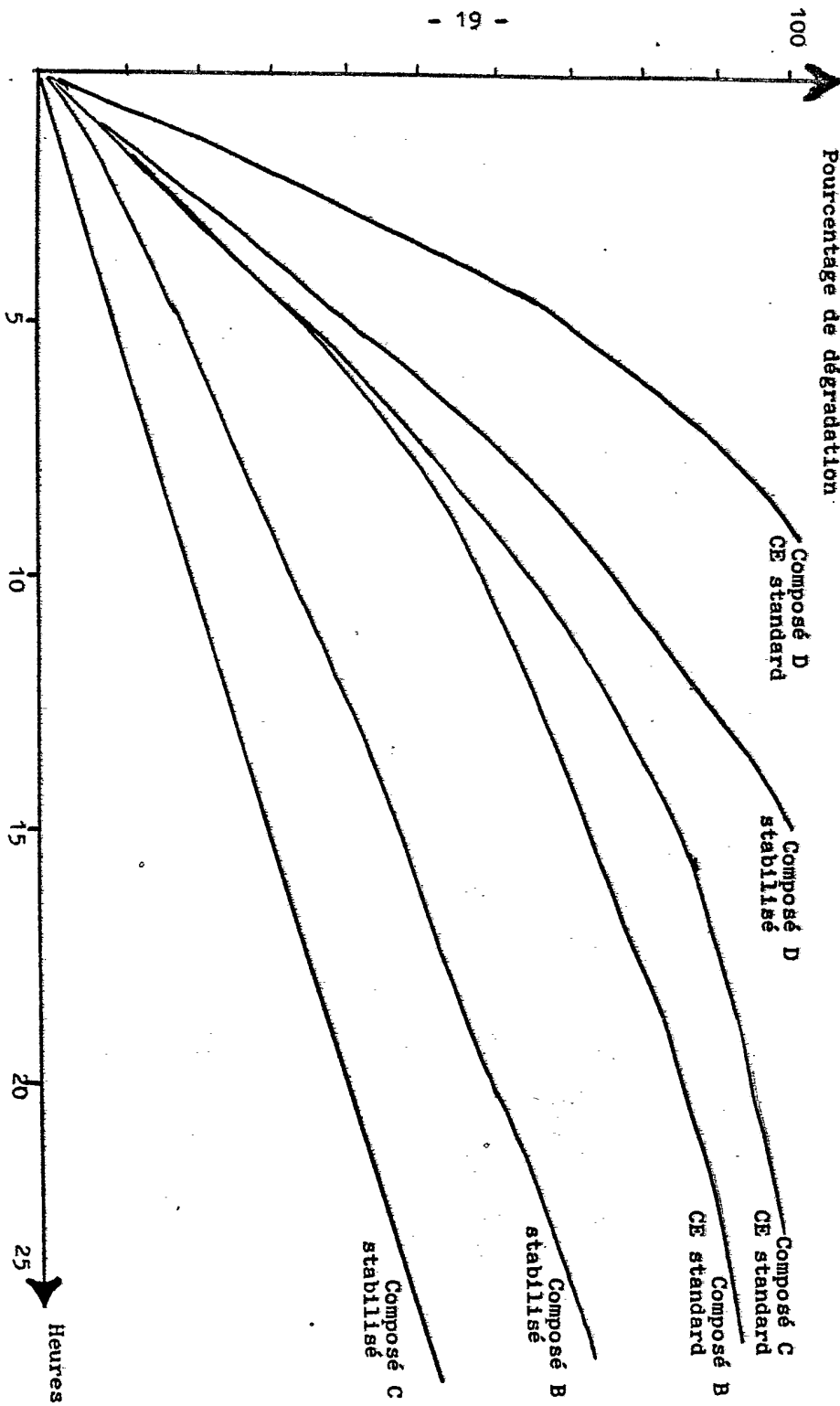




COMPOSE D
Stabilisation avec différents colorants

- A CE Standard
 - B Ecarlate R
 - C Azorubine
 - D Mélange
 - E Brun à la graisse B
 - F Brun à la graisse 5B
 - G Rouge à la graisse 7B
 - H Brun à la graisse RR
 - I Soudan 1
- (même que H)
Soudan 2
- Brun à la graisse B 1/3
 - Brun à la graisse RR 1/3
 - Ecarlate R pour graisse 1/3

Etude comparative sous 150 Klux des CE stabilisés
par rapport aux CE Standard
Stabilisation par Ecarlate R



f) Compositions stabilisés selon l'invention

Exemple 1 :

	- 1R, cis 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle	25g
5	- monolaurate de sorbitol anhydre oxyéthylène non ionique	70g
	- alkylnaphtalène sulfonate de sodium anionique	23g
	- éthyl cellulose	15g
	- N,N-diéthyl-4-(phénylazo) benzénamine (ou jaune à la graisse G,G N).....	1g
10	- Xylène	q.s.p. 11

Exemple 2 :

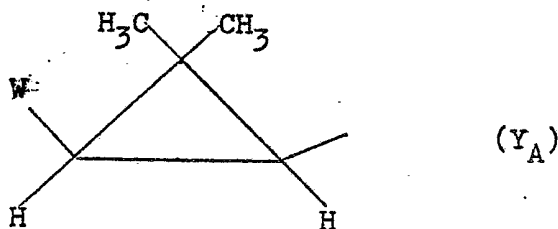
	- 1R, trans 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro 1,2-dibromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle	20g
15	- nonyl phénol oxyéthylène	75g
	- lignosulfonate anionique	18g
	- éthyl cellulose	8g
	- N-éthyl 1-//4-phénylazo phényl/ azo/ 2-naphtalénylamine ou rouge à la graisse 7B	1g
20	- toluène	q.s.p. 11

REVENDICATIONS

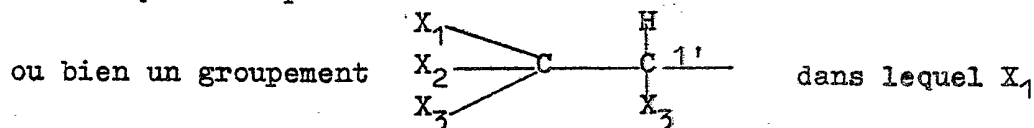
1) Compositions stables à la lumière contenant, d'une part, un ou plusieurs véhicules liquides et au moins une substance tensio active soluble dans le milieu liquide, et d'autre part, un ou plusieurs principes actifs choisis dans le groupe 5 constitué par les composés de formule générale (I) :



dans laquelle Y représente :
- soit un groupement Y_A

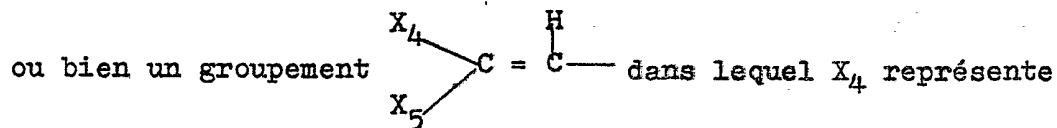


10 dans lequel W représente :



représente un atome d'hydrogène, de fluor, de chlore ou de brome, X_2 , identique ou différent de X_1 , représente un atome de fluor, de chlore ou de brome, X_3 représente un atome de chlore, de brome ou d'iode

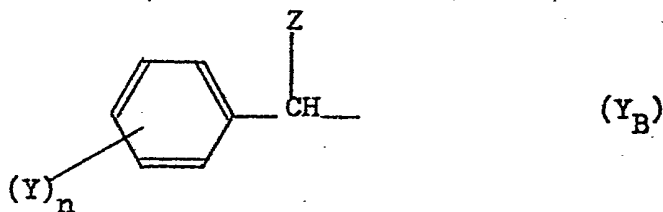
15



un atome d'halogène, et X_5 représente un atome d'halogène, (différent éventuellement de celui représenté par X_4) le groupement Y_A pouvant exister sous l'une quelconque de ses

20 formes stéréoisomères (1R,cis; 1S,cis; 1R,trans; 1S,trans) ou sous forme de mélange de ces stéréoisomères et le groupement tétrahalogéné pouvant exister sous forme d'isomère A, d'isomère B ou de mélange de ces isomères, dû à l'existence du carbone asymétrique en position 1' de la chaîne éthylique,

soit un groupement Y_B .



dans lequel Z représente un radical alcoyle inférieur comportant de 1 à 6 atomes de carbone,

5 Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement cyano, un groupement nitro, un radical alcoyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone,

et n représente un des nombres 0, 1, 2 ou 3,

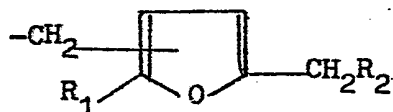
10 et R représente :

- ou bien un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les radicaux alcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alcényles comportant de 2 à 6 atomes de carbone,

15 les radicaux alcényloxy comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcadiényles comportant de 4 à 8 atomes de carbone, le radical méthylène dioxyle, le radical benzyle et les atomes d'halogène,

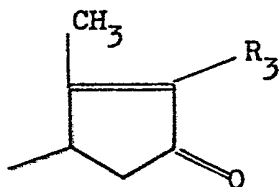
- ou bien un groupement :

20



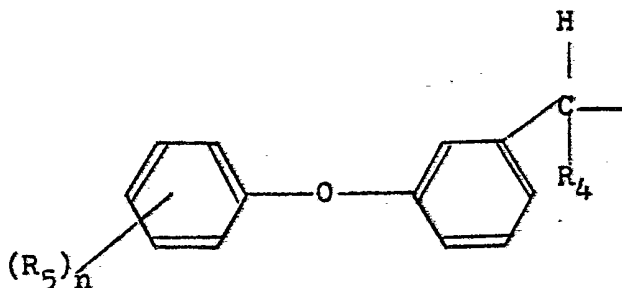
dans lequel le substituant R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et le substituant R_2 un aryle monocyclique ou un groupement $-CH_2-C\equiv CH$ et notamment un groupement 5-benzyl 3-furyl méthyle,

25 - ou bien un groupement :



dans lequel R_3 représente un radical organique aliphatique comportant de 2 à 6 atomes de carbone et une ou plusieurs insaturations carbone-carbone et notamment le radical vinyle, propen-1-yle, buta-1,3-diényle ou buten-1-yle,

5 - ou bien un groupement :



dans lequel R_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement :



un groupement

10



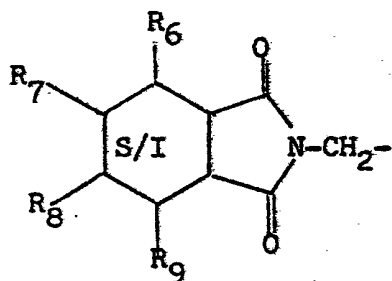
ou un groupement



et R_5 représente un atome de chlore ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et notamment le grou-

15 pement 3-phénoxy benzylique, α -cyano 3-phénoxy benzylique ou α -éthynyl 3-phénoxy benzylique,

- ou bien un groupement :



dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 représentent de

20 l'hydrogène, un atome de chlore, ou un radical méthyle et dans lequel le symbole S/I indique un cycle aromatique ou un cycle analogue dihydro ou tétrahydro, la copule alcoolique R-OH pouvant comporter un ou plusieurs atomes de carbone

asymétrique et exister sous forme de divers stéréoisomères,

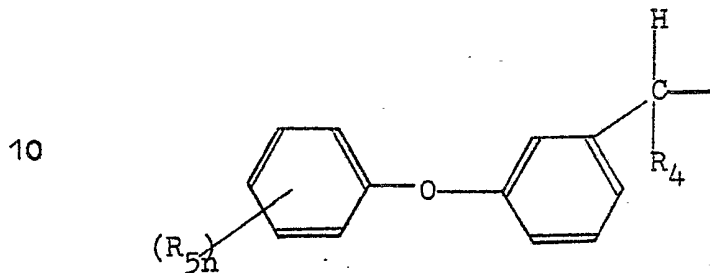
25 les dites compositions étant caractérisées en ce qu'elles

contiennent comme agent de stabilisation au moins l'un des colorants azoïques choisis dans le groupe constitué par :

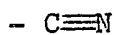
- le 1-//4-(phénylazo) phényl/ azo/-3-naphtalénol,
- le 4//4-(phénylazo)phényl/azo/phénol,
- 5 le 1-//4-(phénylazo)phényl/azo/naphtalène,
- le 1-//2-méthyl-4-/(2-méthylphényl)azo/phényl/azo/-2-naphtalénol,
- le 1-/(2-méthoxyphénol)azo/-2-naphtaphénol,
- le 1-/(1-naphtalényl)azo/-2-naphtalénol,
- 10 le 1-(phénylazo)-2-naphtalénol,
- le 1-/(2-hydroxy-4-méthylphényl)azo/-2-naphtalénol,
- le 1-//diméthyl-4/(diméthylphényl)azo/phényl/azo/-2-naphtalénol,
- la N-éthyl 1-//4-(phénylazo)phényl/azo/ 2-naphtalénylamine,
- 15 le 1-/(1-naphtalényl)azo/2,4-benzène diamine,
- le 2-/(2-méthoxyphényl)azo/phénol,
- le dérivé disodé de l'acide 4-hydroxy-3-/(4-sulfo-1-naphtalényl) azo/-1-naphtalène sulfonique,
- le 4-/(4-éthoxyphényl)azo/-1-naphtalénol,
- 20 le 2,4-dihydro-5-méthyl-2-phényl-4-(phénylazo)-3H-pyrazol 3-one (jaune à la graisse 3G)
- la N,N-diéthyl-4-(phénylazo)-benzenamine (jaune à la graisse GGN),
- la 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-6-/(4-phénylazo)-1-naphtalényl/azo/
- 25 1H-perimidine (noir à la graisse HB) et
- le chlorure de N/4/(phényl) (4-phénylamino)-1-naphtalényl/méthylène/2,5-cyclohexadiène-1-ylidène) N-méthyl méthaniminium (bleu à la graisse B).
- 2) - Compositions stables à la lumière selon la revendication
- 30 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles sont réalisées sous forme de concentrés émulsifiables.
- 3) - Compositions stables à la lumière selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce que le colorant azoïque qu'elles contiennent est constitué par un mélange de 1-//4-(phénylazo)
- 35 phényl/azo/-3-naphtalénol et de 4-//4-(phénylazo) phényl/azo/phénol (ou écarlate R pour graisse).
- 4) - Compositions stables à la lumière selon les revendications 1 ou 2 caractérisées en ce que le colorant azoïque qu'elles contiennent est la N-éthyl 1-//4-(phénylazo)phényl/
- 40 azo/2-naphtalénylamine (ou rouge à la graisse 7 B).

5) - Compositions stables à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que le colorant azoïque qu'elles contiennent est le N,N-diéthyl-4-(phénylazo) benzenamine (jaune à la graisse G-G-N).

5 6) - Compositions stables à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le principe actif qu'elles contiennent est un composé de formule générale (I) tel que défini à la revendication 1 dans lequel le substituant R représente un groupement



dans lequel R_4 représente un atome d'hydrogène, un groupement



un groupement



15 ou un groupement



et R_5 représente un atome de chlore ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2, le groupement R_5 représentant notamment, les groupements 3-phénoxy benzylique, 20 α -cyano 3-phénoxy benzylique ou α -éthynyl-3-phénoxy benzylique.

7) - Compositions stables à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le principe actif qu'elles contiennent est le (1R,cis) 2,2-diméthyl 3- 25 (2,2'-dibromovinyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle.

8) - Compositions stables à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le principe actif qu'elles contiennent est le (1R,cis) 2,2-diméthyl 30 3-(2,2'-dichloro 1,2'-dibromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle.

9) - Compositions stables à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le prin-

cipe actif qu'elles contiennent est le (1R,trans) 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro 1,2-dibromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle.

10) - Compositions stables à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisées en ce que le principe actif qu'elles contiennent est le (1R,cis) 2,2-diméthyl-3-(1,2,2,2-tétrabromoéthyl) cyclopropane-1-carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxybenzyle.

11) - Compositions stables à la lumière selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme principe actif un ou plusieurs composés de formule générale (I), à raison de 5g à 100g par litre, au total, du ou des principes actifs et comme agent stabilisant un ou plusieurs colorants azoïques, tels que définis à la revendication 1, à raison de 0,1 à 10g par litre, au total, du ou des colorants.

12) - Procédé de stabilisation à la lumière de compositions renfermant un ou plusieurs véhicules liquides et au moins une substance tensio active soluble dans le milieu liquide et à titre de principe actif au moins un composé de formule (I) tel que défini à la revendication 1, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on incorpore aux compositions à stabiliser, comme agent de stabilisation, au moins un des colorants azoïques énumérés dans la revendication 1.

13) - Procédé de stabilisation à la lumière selon la revendication 12, caractérisé en ce que le ou les composés pyréthri-noïdes sont choisis dans le groupe constitué par ceux qui font l'objet des revendications 7 à 10 et en ce que le ou les colorants azoïques sont ceux qui font l'objet des revendications 3 à 5.

14) - Procédé de stabilisation à la lumière selon les revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que les compositions stables à la lumière auxquelles aboutit le procédé sont celles définies à la revendication 11.