



BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1013234A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0034

Classif. Internat. : C07D C08K C09K

Date de délivrance le : 06 Novembre 2001

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 18 Janvier 2000 à 10H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSES STABILISANTS, COMPOSITION LES CONTENANT ET LEUR UTILISATION.

PRIORITE(S) 21.01.99 US USA09234880

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

Bruxelles, le 06 Novembre 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

J. WUYTS
CONSEILLER

"Composés stabilisants, composition les contenant
et leur utilisation"

Des absorbeurs d'UV du type benzotriazole qui sont substitués sur le noyau benzo par des groupements accepteurs d'électrons font preuve d'une durabilité accrue et d'une moindre vitesse de déperdition lorsqu'ils sont incorporés à des revêtements pour automobiles et des compositions thermoplastiques.

Les benzotriazoles constituent depuis longtemps une importante classe d'absorbeurs d'UV et ils ont acquis une grande importance commerciale et une large acceptation dans beaucoup d'applications industrielles. L'art antérieur abonde en références concernant leur fabrication et leur utilité. Cependant, étant donné que les exigences deviennent plus rigoureuses et contraignantes, la recherche se poursuit pour trouver des benzotriazoles encore plus stables et plus durables. Des facteurs qui rendent cette recherche plus urgente sont l'éviction progressive des solvants qui sont des polluants atmosphériques dangereux (HAPS), tels que le xylène, à cause des problèmes d'environnement qu'ils suscitent, et leur remplacement par des solvants non-HAPS, tels que des esters, éthers ou cétones, et les plus grandes exigences de durabilité imposées aux revêtements pour automobiles. De fait, l'industrie automobile est la plus concernée par les pertes d'absorbeurs d'UV par les peintures et revêtements pour automobiles, comme observé dans la publication de J.L. Gerlock et coll., *Proc. 36th Annual Tech. Sym. (Cleveland Coating Society)*, 18 mai 1993.

Vysokomol Soedin, Ser. A 18 (3), 553 (1976), décrit la dépendance linéaire entre la force de liaison hydrogène et la stabilité à la lumière dans les benzotriazoles.

J.E. Pickett et coll., *Angew. Makromol. Chem.* 232, 229 (1995), décrivent la photodégradation d'absorbeurs d'UV du type benzotriazole dans des pellicules de poly(méthacrylate de méthyle). Une variation structurale n'entraînait généralement que de faibles différences des vitesses de

dégradation, sauf si la substitution rompait les liaisons hydrogène intramoléculaires qui sont déterminantes pour la stabilité. Pickett et coll. n'ont examiné aucun benzotriazole contenant à la fois des groupes accepteurs d'électrons et 5 donneurs d'électrons, comme ceux de la présente invention.

J. Catalan et coll., *J. Am. Chem. Soc.* 114, 964 (1992), et H.J. Heller, *Eur. Polymer J. Suppl.* 1969, 105, suggèrent tous deux qu'un substituant volumineux tel qu'un groupe *tert*-butyle en *ortho* par rapport au groupe hydroxyle 10 sur le noyau phénylique doit augmenter la stabilité dans les systèmes fortement polaires.

L'art antérieur aboutit à la conclusion que le renforcement des liaisons hydrogène conduit à un benzotriazole plus stable, mais n'enseigne pas la manière dont 15 on peut y parvenir. La présente invention fait connaître des benzotriazoles qui manifestent une durabilité accrue, mais, de façon surprenante, cette durabilité accrue n'est pas toujours associée à une plus grande force de liaison hydrogène. De fait, les composés ayant une meilleure 20 durabilité ont souvent des liaisons hydrogène plus faibles, et non plus fortes.

Les brevets des E.U.A. N° 4 226 763, 4 278 589, 4 315 848, 4 275 004, 4 347 180, 5 554 760, 5 563 242, 5 574 166 et 5 607 987 décrivent certains benzotriazoles, 25 substitués par un groupe α -cumyle à la position 3 du noyau d'hydroxyphényle, qui manifestent une très bonne durabilité dans les revêtements pour automobiles. Ces benzotriazoles représentent l'état actuel de la technique. La présente invention se propose de préparer des benzotriazoles qui 30 manifestent une durabilité encore meilleure et de faibles vitesses de déperdition comparativement aux benzotriazoles de l'art antérieur.

Les brevets des E.U.A. N° 5 278 314, 5 280 124, 5 436 349 et 5 516 914 décrivent des benzotriazoles décalés 35 vers le rouge. Ces benzotriazoles sont substitués à la position 3 du noyau phénylique par un groupe α -cumyle et à la position 5 du noyau benzo par des groupements thioéther,

alkylsulfonyle ou phénylsulfonyle. Le décalage vers le rouge des benzotriazoles est avantageux pour des raisons spectrales. Un groupe à la position 5 qui est également un accepteur d'électrons apporte les avantages supplémentaires 5 de faibles vitesses de déperdition et de durabilité que l'on trouve dans la présente invention. Lorsque ces substituants sulfonyle sont associés spécifiquement à des groupements α -cumyle, il en résulte des composés extrêmement durables qui, à cause du volume du groupement α -cumyle, ont une 10 volatilité suffisamment faible pour être utiles dans des systèmes polymères de revêtement et autres.

La présence d'un groupe α -cumyle ou phényle en *ortho* par rapport au groupe hydroxyle sur le noyau phénylique exerce un effet positif étonnamment prononcé sur la 15 photostabilité des benzotriazoles dans des revêtements et les systèmes de gels photographiques. L'amplitude de cet effet, en particulier lorsqu'on le compare à celui d'un groupe *tert*-butyle à cette position, va bien au-delà de la prévision. L'association d'un groupe accepteur d'électrons 20 sur le noyau benzo et d'un groupe α -cumyle ou phényle sur le noyau phénylique dans la même molécule conduit à des propriétés extrêmement avantageuses dans les systèmes de revêtement lorsqu'une grande permanence de l'absorbeur d'UV est une qualité essentielle.

25 Un premier aspect de la présente invention est constitué par de nouveaux composés répondant à ces paramètres qui sont extrêmement stables dans des environnements d'utilisation agressifs.

La présence du groupement accepteur d'électrons 30 à la position 5 du noyau benzo exerce un puissant effet stabilisant sur les benzotriazoles en général et qui est également observé dans d'autres systèmes polymères tels que des substrats en polycarbonate et poly(chlorure de vinyle) également. Cependant, l'effet de la présence d'un 35 groupe α -cumyle ou phényle en *ortho* par rapport au groupe hydroxyle sur le noyau phénylique est bien plus faible, voire inexistant, dans certains systèmes polymères tels que

le polycarbonate ou le poly(chlorure de vinyle), bien qu'il soit déterminant pour les systèmes de revêtement tels que décrits ci-dessus.

En plus d'être plus photostables, les composés de la 5 présente invention sont décalés vers le rouge, et absorbent fortement dans la gamme de longueurs d'onde de 350 à 400 nm. Bien que ce décalage vers le rouge soit avantageux en ce sens qu'une plus grande partie du spectre UV est absorbé, il peut également introduire une couleur si l'absorption 10 au-delà de 400 nm est importante. Ceci peut limiter l'utilisation de ces composés, notamment dans des systèmes tels que les applications aux vitrages en polycarbonate, ou soulever des difficultés dans divers systèmes pigmentés.

On constate que la nature du substituant en *ortho* 15 par rapport au groupe hydroxyle sur le noyau phénylique exerce une influence inattendue sur la couleur conférée au substrat par le benzotriazole. Ainsi, des différences relativement subtiles de substitution sur le noyau phénylique peuvent avoir une forte influence sur la couleur 20 résultante et la possibilité d'utilisation du benzotriazole dans des applications spécifiques où la couleur est un facteur sensible. Il existe des différences frappantes entre la présence d'hydrogène, d'un groupe alkyle ou α -cumyle à cette position 3.

25 De plus, on constate que, lorsque la position 5 du noyau benzo est substituée par un groupe perfluoroalkyle, en particulier un groupe trifluorométhyle, le benzotriazole résultant non seulement présente une stabilité identique ou supérieure lorsqu'il est incorporé à des résines thermoplastiques, mais également communique moins de couleur que les benzotriazoles apparentés substitués à la position 5 par d'autres groupements accepteurs d'électrons, tels que des groupes sulfonyle ou carbonyle. Ces composés perfluoroalkylés absorbent également fortement dans la gamme de 30 longueurs d'onde de 350 à 400 nm, malgré la faible couleur, et sont très compatibles avec une large gamme de substrats 35 tels que des résines acryliques, des hydrocarbures, des polycarbonates et le poly(chlorure de vinyle).

Il existe une multitude de références générales mentionnant des benzotriazoles ayant, à la position 5 du noyau benzo, des groupes accepteurs d'électrons tels que des esters, amides, sulfones, etc., qui ne sont pas substitués 5 à la position 3 du noyau phénylique par un groupement α -cumyle ou phényle. Dans beaucoup de ces références, les composés sommairement décrits ne sont pas illustrés par des exemples et aucun enseignement ou appréciation n'indique l'effet positif sur la photostabilité décrit dans la 10 présente invention. Quoiqu'il en soit, la grande majorité de ces structures se situent bien en dehors du cadre de la présente invention.

Un groupe perfluoroalkyle, notamment trifluoro-méthyle, est un substituant idéal pour la position 5 du 15 noyau benzo. L'art antérieur concernant ce substituant est très limité et ne cite en exemple aucun des présents composés. Ainsi, cet art antérieur ne montre évidemment pas les avantages importants concernant la stabilité, la couleur et la compatibilité qui peuvent être obtenus avec les 20 benzotriazoles à substituant 5-perfluoroalkyle de la présente invention.

La publication allemande Offenlegungsschrift N° 1 670 951 décrit, entre autres, l'utilisation de méthylène-(ou alkylidène-)bis-benzotriazoles substitués par 25 des groupes accepteurs d'électrons dans des résines polymères. Les composés asymétriques dans lesquels un seul fragment benzotriazole est substitué sont particulièrement utiles. Ces composés asymétriques sont beaucoup moins colorés.

30 Le document allemand N° 116 320 fournit un procédé de préparation de N-oxydes de benzotriazole intermédiaires qui peuvent être convertis en colorants et stabilisants à la lumière. Le N-oxyde de 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-2H-benzotriazole est spécifié. Ce N-oxyde 35 pourrait être réduit en le benzotriazole correspondant qui est substitué à la position 5 du noyau phénylique. Cependant, ce benzotriazole est clairement hors du cadre

de la présente invention. D'autres intermédiaires apparentés de stabilisants à la lumière sont présentés génériquement dans cette référence, mais ne sont pas convertis en absorbeurs d'UV du type benzotriazole réels. Il est clair que 5 les propriétés remarquables de ces absorbeurs d'UV du type benzotriazole n'ont pas été découvertes.

Le document japonais Hei 3-57690 revendique des compositions de développateur de couleur en feuille contenant des sels d'acide salicylique et des benzotriazoles. 10 Il est sommairement décrit des benzotriazoles qui peuvent être substitués sur le noyau benzo par un groupe trihalogénométhyle non spécifié. Cependant, d'autres substituants du noyau de benzotriazole sont également sommairement décrits comme incluant des groupes alkyle, alccxy, aryloxy, amino, 15 cyano, acyle, nitro et halogéno non spécifiés. Les seuls benzotriazoles cités comme exemples représentatifs ne sont pas substitués sur le noyau benzo ou sont substitués par du chlore. La préférence est donnée aux composés liquides. La position 3 du noyau phénylique est spécifiée comme un groupe 20 tert-alkyle. Bien que cette référence décrive sommairement une grande diversité de dérivés de benzotriazoles dans ses compositions photographiques, beaucoup d'entre eux sont des donneurs d'électrons et produisent des composés qui ont une photostabilité inférieure non seulement à celle des présents 25 composés, mais également à celle des benzotriazoles non substitués classiques. On ne trouve aucun exemple ni aucune différenciation entre les membres de cette série diversifiée. De plus, bien qu'un groupe trihalogénométhyle générique soit décrit, aucun composé de cette description n'est présenté ni 30 décrit davantage de quelque manière. En outre, les composés trichlorés, tribromés et triiodés sont clairement hors du cadre de la présente invention.

Le document japonais Sho 47-15210 décrit des compositions de résine contenant certains benzotriazoles 35 substitués par un groupe alkyle fluoré. Les structures génériques permettent à un groupe alkyle fluoré, mais non nécessairement à un groupe alkyle perfluoré, d'être ajouté

au noyau benzo et/ou au noyau phénylique à une position quelconque (les substituants sont flottants dans la formule générale). Les substituants non fluorés, un sur chaque noyau, sont définis comme étant de l'hydrogène, un halogène, 5 des groupes alkyle et alcoxy, sans autre description plus spécifique. Les résines citées en exemple sont le poly-(chlorure de vinyle), le polycarbonate, l'ABS et le Nylon. Sept composés sont spécifiquement cités en exemple, tous étant hors du cadre de la présente invention, ainsi qu'une 10 composition contenant du 2-(2-hydroxy-5-méthylphénol)-2H-benzotriazole. Il n'est fourni ni données physiques, ni méthode de synthèse pour aucun de ces sept composés.

Les sept composés cités en exemple dans la référence japonaise sont donnés ci-dessous :

- 15 a. 2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphénol)-2H-benzotriazole ;
- b. 5-méthyl-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphénol)-
 2H-benzotriazole ;
- c. 5-méthoxy-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphénol)-
 2H-benzotriazole ;
- 20 d. 5-chloro-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphénol)-
 2H-benzotriazole ;
- e. 5-peroxyméthoxy-2-(2-hydroxy-4-méthylphénol)-
 2H-benzotriazole ;
- f. 5-perfluoroctyl-2-(2-hydroxy-4-méthylphénol)-
 2H-benzotriazole ; et
- 25 g. 5-perfluoroctyl-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphénol)-
 2H-benzotriazole.

Il existe plusieurs différences nettes entre l'exposé de cette référence japonaise et la présente 30 invention. Tout d'abord, tous les composés cités en exemple dans la référence japonaise sont substitués à la position 4 du noyau phénylique par des groupes autres que l'hydrogène. La référence admet la substitution par un groupe fluoro-alkyle ou fluoroalcoxy à n'importe quelle position de chaque 35 noyau comme moyen pour obtenir un absorbeur d'UV amélioré. Les résultats donnés dans cette demande montrent que cet enseignement est imprécis. Les groupements accepteurs

d'électrons sur le noyau phénylique, comme il en existe dans a, b, c, d et g ci-dessus, sont mentionnés comme donnant des composés ayant une moindre durabilité que les dérivés non substitués. La couverture spectrale dans la région du rouge 5 est également compromise. A noter en particulier que le 2-(2-hydroxy-5-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole, qui est très similaire au composé a ci-dessus, est décalé vers le bleu par rapport à des benzotriazoles tels que le 2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-2H-benzotriazole. Le décalage vers 10 le bleu est indésirable car le besoin de couverture dans la région de 350 à 400 nm est essentiel pour les absorbeurs d'UV.

Un groupe donneur d'électrons à la position 5 du noyau benzo comme dans l'éther c ci-dessus diminue la 15 stabilité. Bien que la référence japonaise déclare que le radical fluoroalkyle ou fluoroalcoxy conduise à une meilleure stabilité à la lumière, la présente invention montre que c'est le caractère accepteur d'électrons du groupe à la position 5 du noyau benzo qui confère une plus 20 grande photostabilité. On ne trouve aucune telle déduction dans la référence japonaise, et l'éther donneur d'électrons, même un éther fluoré, est contre-indiqué pour améliorer la stabilité.

De plus, tous les exemples figurant dans la référence japonaise ne portent qu'un seul substituant sur le noyau phénylique et ce substituant est spécifiquement à la position 4. La présente invention revendique spécifiquement de l'hydrogène seulement à la position 4, car une substitution à la position 4 entraîne des conséquences indésirables 30 pour l'utilisation de ces composés dans de nombreuses applications. Le composé f est le plus proche de la présente invention, mais il est substitué par un groupe 4-méthyle. La substitution du noyau phénylique par un groupe donneur d'électrons à la position 5 diminue la photostabilité dans 35 les revêtements. Pickett et coll. signalent la même perte de durabilité pour ces composés dans des matières thermoplastiques. Les caractéristiques donneuses d'électrons

du groupe méthyle sont moins prononcées, mais sont encore similaires à celles d'un groupe alcoxy. La valeur σ_p , comme mesure de l'effet électronique des substituants pour la substitution méthoxy du noyau aromatique, est de 5 -0,27, tandis que pour le groupe méthyle elle est de -0,17 (J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2ème édition (1977), McGraw-Hill, New York, page 253).

Bien que l'exposé générique de la référence japonaise recouvre la formule I de la présente demande, aucun 10 tel composé n'est spécifiquement décrit dans la référence japonaise. Comme mentionné ci-dessus, tous les exemples de la référence japonaise sont substitués à la position 4 du noyau phénylique, la plupart contenant le groupe accepteur d'électrons CF_3 à la position 4. Dans la présente invention, 15 il est clairement signifié que les composés portent de l'hydrogène à la position 4 du noyau phénylique pour des raisons concernant notamment la couleur et la stabilité, et que la position 5 du noyau benzo est l'emplacement du groupement perfluoroalkyle pour des raisons concernant 20 la stabilité et la couverture spectrale.

Les brevets des E.U.A. N° 3 936 305, 4 681 905, 4 684 679, 4 684 680 et 5 108 835 font connaître des 2,2'-méthylène-bis[4-hydrocarbyl-6-(benzotriazole-2-yl)phénols] ayant des activités molaires élevées et une faible volatilité. De plus, les brevets des E.U.A. N° 5 292 890 et 25 5 360 850 enseignent que les bis-benzotriazoles asymétriques offrent une plus grande solubilité dans les solvants organiques polaires que les dimères symétriques préparés à partir du même benzotriazole monomère.

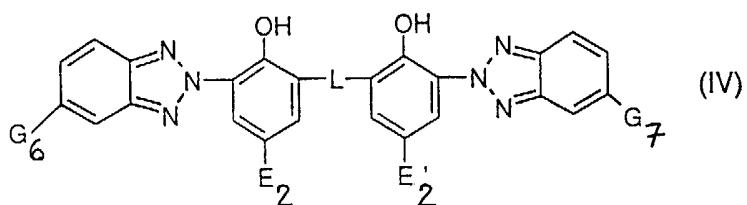
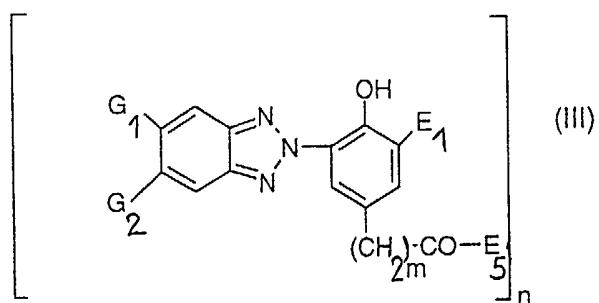
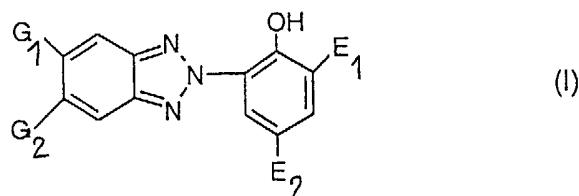
30 Le brevet des E.U.A. N° 5 166 366 décrit un procédé de préparation de 2,2'-méthylène-bis[6-(benzotriazole-2-yl)-4-hydrocarbylphénol] ou de 5,5'-méthylène-bis(2-hydroxy-4-alcoxybenzophénone] en utilisant un bis(dialkylamino)-méthane.

35 Les bis-benzotriazoles apparentés de la présente invention, substitués sur un noyau ou les deux noyaux de benzotriazole par un groupe perfluoroalkyle, ne sont pas

connus et apportent la même amélioration que celle mentionnée ci-dessus à ces bis-benzotriazoles, à savoir une durabilité accrue et une plus large couverture spectrale. La substitution de l'un seulement des groupements benzotriazole dans 5 ces bis-benzotriazoles par un groupe perfluoroalkyle offre l'avantage supplémentaire d'une couleur bien plus faible que celle du composé disubstitué, proche en fait de la couleur du bis-benzotriazole dépourvu de substituant perfluoro-alkyle.

10 La présente invention concerne de nouveaux absorbeurs d'UV du type benzotriazole ayant une stabilité et une durabilité améliorées et une basse vitesse de déperdition lorsqu'ils sont incorporés à des revêtements pour automobiles. Ces nouveaux absorbeurs d'UV du type benzotriazole 15 sont également solubles dans divers substrats, y compris des polymères thermoplastiques, et sont souvent essentiellement incolores même s'ils absorbent dans la gamme de 350 à 390 nm.

Plus spécifiquement, la présente invention concerne 20 les nouveaux benzotriazoles de formule I, III ou IV



formules dans lesquelles

G_1 est l'hydrogène ou le chlore,

G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

5 G_6 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone,

G_7 est l'hydrogène ou un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone,

10 E_1 est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 24 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 4 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E_1 est un groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone substitué par un ou deux groupes hydroxyle,

20 E_2 et E_2' sont chacun indépendamment un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E_2 et E_2' sont chacun indépendamment ledit groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone ou ledit groupe alcényle de 2 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs $-OH$, $-OCOE_{11}$, $-OE_4$, $-NCO$, $-NH_2$, $-NHCOE_{11}$, $-NHE_4$ ou $-N(E_4)_2$ ou un mélange d'entre eux, où E_4 est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone ; ou bien ledit groupe alkyle ou ledit groupe alcényle interrompu par un ou plusieurs $-O-$, $-NH-$ ou $-NE_4-$ ou un mélange d'entre eux, et qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs $-OH$, $-OE_4$ ou $-NH_2$ ou un mélange d'entre eux ;

35 n est 1 ou 2,

lorsque n est 1,

E_5 est OE_6 ou NE_7E_8 , ou bien

E_5 est $-PO(OE_{12})_2$, $-OSi(E_{11})_3$ ou $-OCO-E_{11}$,

ou un groupe alkyle en C_1-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée

5 qui est interrompu par $-O-$, $-S-$ ou $-NE_{11}-$ et qui n'est pas substitué ou est substitué par $-OH$ ou $-OCO-E_{11}$, cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par $-OH$, alcényle en C_2-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui n'est pas substitué ou est substitué par $-OH$, aralkyle en C_7-C_{15} ,

10 $-CH_2-CHOH-E_{13}$ ou glycidyle,

E_6 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs OH , OE_4 ou NH_2 , ou bien $-OE_6$ est $-(OCH_2CH_2)_wOH$ ou $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ où w est de 1 à 12 et

15 E_{21} est un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone,

E_7 et E_8 sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alkyle en C_3-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$, $-S-$ ou $-NE_{11}-$, cycloalkyle en C_5-C_{12} , aryle en C_6-C_{14} ou hydroxy-20 alkyle en C_1-C_3 , ou bien E_7 et E_8 forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de pyrrolidine, pipéridine, pipérazine ou morpholine,

E_5 est $-X-(Z)_p-Y-E_{15}$

où

25 X est $-O-$ ou $-N(E_{16})-$,

Y est $-O-$ ou $-N(E_{17})-$,

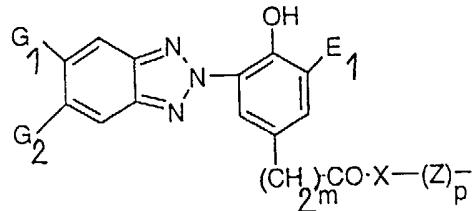
Z est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , un groupe alkylène en C_4-C_{12} interrompu par un à trois atomes d'azote, atomes d'oxygène ou un mélange d'entre eux, ou un groupe 30 alkylène en C_3-C_{12} , buténylène, butynylène, cyclohexylène ou phénylène, chacun étant substitué par un groupe hydroxyle,

m est zéro, 1 ou 2,

p est 1, ou bien p peut également être zéro lorsque X et Y sont respectivement $-N(E_{16})-$ et $-N(E_{17})-$,

35 E_{15} est un groupe $-CO-C(E_{18})=C(H)E_{19}$ ou, lorsque Y est $-N(E_{17})-$, forme avec E_{17} un groupe $-CO-CH=CH-CO-$, où E_{18} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et E_{19} est l'hydrogène,

un groupe méthyle ou $-\text{CO-X-E}_{20}$, où E_{20} est l'hydrogène, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou un groupe de formule



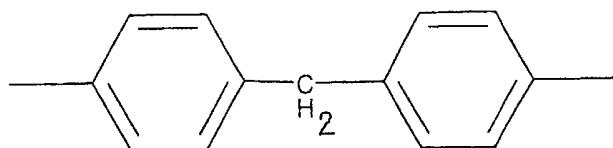
dans laquelle les symboles E_1 , G_2 , X , Z , m et p sont tels que définis ci-dessus, et E_{16} et E_{17} sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ interrompu par 1 à 3 atomes d'oxygène, ou un groupe cyclohexyle ou aralkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{15}$, et, lorsque Z est un groupe éthylène, E_{16} et E_{17} forment également un groupe éthylène,

10 lorsque n est 2,

E_5 est l'un des radicaux divalents $-\text{O-E}_9\text{-O-}$ et $-\text{N}(\text{E}_{11})\text{-E}_{10}\text{-N}(\text{E}_{11})-$,

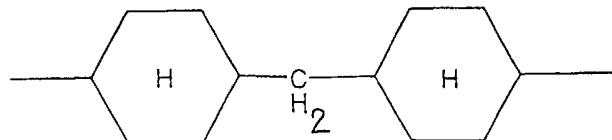
15 E_9 est un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_8$, alcénylène en $\text{C}_4\text{-C}_8$, alcynylène en $\text{C}_4\text{-C}_8$, cyclohexylène, alkylène en $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-\text{O-}$ ou par $-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-O-E}_{14}\text{-O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2-$,

E_{10} est un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ à chaîne droite ou ramifiée qui peut être interrompu par $-\text{O-}$, cyclohexylène ou



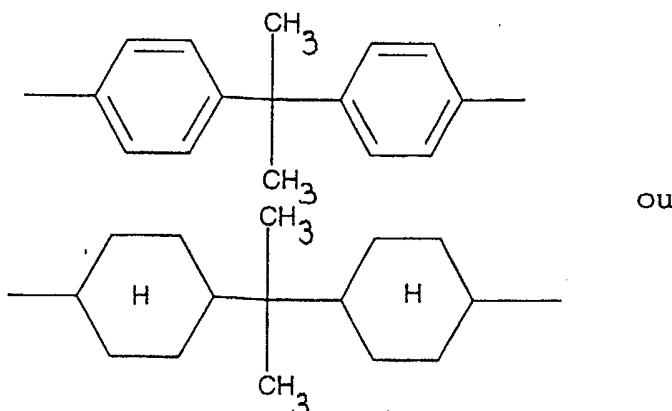
20

ou



ou bien E_{10} et E_{11} , avec les deux atomes d'azote, forment un cycle de pipérazine,

E_{14} est un groupe alkylène en C_2-C_8 à chaîne droite ou ramifiée, alkylène en C_4-C_{10} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$, cycloalkylène, arylène ou



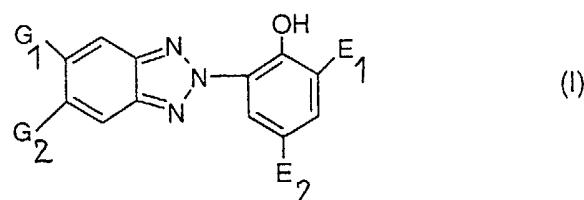
- 5 où E_7 et E_8 sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, ou bien E_7 et E_8 forment ensemble un groupe alkylène de 4 à 6 atomes de carbone, 3-oxapentaméthylène, 3-iminopentaméthylène ou 3-méthyliminopentaméthylène,
- 10 E_{11} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C_5-C_{12} , alcényle en C_2-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, aryle en C_6-C_{14} ou aralkyle en C_7-C_{15} ,
- 15 E_{12} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, alcényle en C_3-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C_5-C_{10} , aryle en C_6-C_{16} ou aralkyle en C_7-C_{15} ,
- 20 E_{13} est H, un groupe alkyle en C_1-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui est substitué par $-PO(OR_{12})_2$, phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par OH, aralkyle en C_7-C_{15} ou $-CH_2OE_{12}$,
- L est un groupe alkylène de 1 à 12 atomes de carbone, alkylidène de 2 à 12 atomes de carbone, benzylidène, *p*-xylylène, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tétraméthyl-*m*-xylylène ou cycloalkylidène, et
- 25 avec la condition que, dans la formule (I),

G_2 ne soit pas CF_3 si E_1 est un groupe phényle et E_2 est un groupe *tert*-octyle, ou si E_1 est un groupe α -cumyle et E_2 est un groupe α -cumyle, *tert*-butyle,

tert-octyle, nonyle ou dodécyle, ou si E_1 est l'hydrogène et E_2 est un groupe tert-octyle ou méthyle ; et

5 G_2 ne soit pas le fluor si E_2 est un groupe tert-octyle et E_1 est un groupe phényle ou α -cumyle, et avec la condition que, dans la formule IV, E_2 et E_2' ne soient pas identiques, lorsque G_6 et G_7 sont CF_3 .

10 De préférence, le nouveau benzotriazole est un composé de formule I



dans laquelle

G_1 est l'hydrogène,

G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

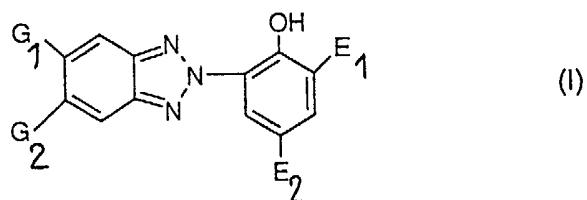
15 E_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 4 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,

20 E_2 est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué 25 sur le noyau phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E_2 est ledit groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone ou ledit groupe alcényle de 2 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs -OH, -OCOE₁₁, -OE₄, -NCO, -NH₂, -NHCOE₁₁, -NHE₄ ou -N(E₄)₂ ou 30 un mélange d'entre eux, où E₄ est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone ; ou ledit groupe alkyle ou ledit groupe alcényle interrompu par

un ou plusieurs $-O-$, $-NH-$ ou $-NE_4-$ ou un mélange d'entre eux et qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs $-OH$, $-OEt$ ou $-NH_2$ ou un mélange d'entre eux ;

5 E_{11} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C_5-C_{12} , alcényle en C_2-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, aryle en C_6-C_{14} ou aralkyle en C_7-C_{15} .

De préférence encore, le nouveau benzotriazole est un composé de formule I



10 dans laquelle

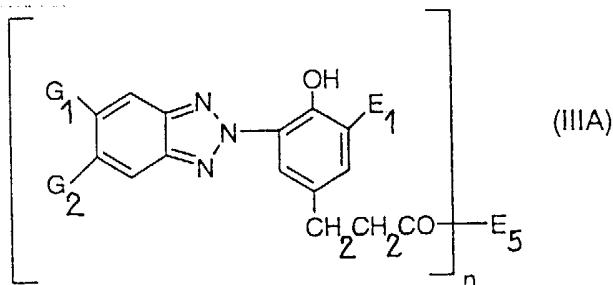
G_1 est l'hydrogène,

G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

15 E_1 est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 4 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,

20 E_2 est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E_2 est ledit groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone ou ledit groupe alcényle de 2 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs $-OH$, $-OCOEt$, $-NH_2$ ou $-NHCOEt$ ou un mélange d'entre eux, ou ledit groupe alkyle ou ledit groupe alcényle interrompu par un ou plusieurs $-O-$ et qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs $-OH$.

Un composé préféré également répond à la formule IIIA



dans laquelle

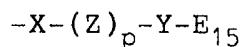
G_1 est l'hydrogène,

5 G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

E_1 est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone ou phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone,

10 E_5 est $-OE_6$ ou $-NE_7E_8$, ou bien

E_5 est



où

X est $-O-$ ou $-N(E_{16})-$,

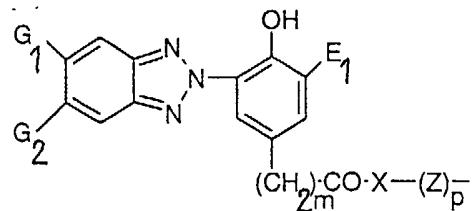
15 Y est $-O-$ ou $-N(E_{17})-$,

Z est un groupe alkylène en C_2-C_{12} , alkylène en C_4-C_{12} interrompu par un à trois atomes d'azote, d'oxygène ou un mélange d'entre eux, ou un groupe alkylène en C_3-C_{12} , buténylène, butynylène, cyclohexylène ou phénylène, chacun étant substitué par un groupe hydroxyle,

20 m est 0, 1, 2 ou 3,

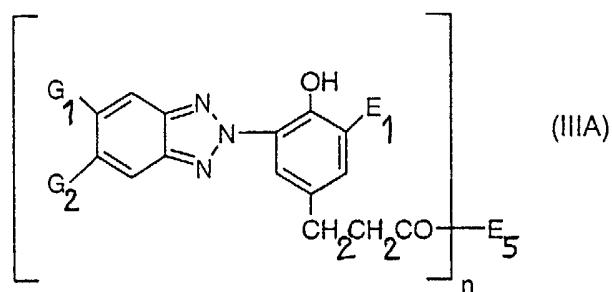
p est 1, ou bien p peut également être zéro lorsque X et Y sont respectivement $-N(E_{16})-$ et $-N(E_{17})-$,

25 E_{15} est un groupe $-CO-C(E_{18})=C(H)E_{19}$ ou, lorsque Y est $-N(E_{17})-$, forme avec E_{17} un groupe $-CO-CH=CH-CO-$, où E_{18} est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et E_{19} est l'hydrogène, un groupe méthyle ou $-CO-X-E_{20}$ où E_{20} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} ou un groupe de formule



et les autres substituants sont tels que définis ci-dessus.

Un composé encore préféré répond à la formule IIIA



dans laquelle

G_1 est l'hydrogène,

5 G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

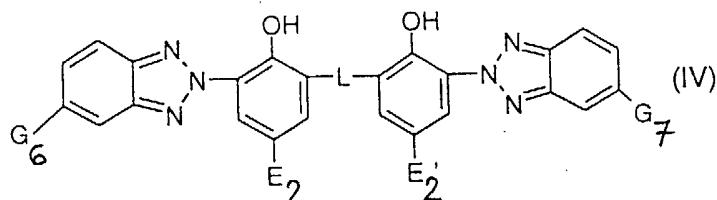
E_1 est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone ou phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone,

10 E_5 est $-OE_6$ ou $-NE_7E_8$ où

E_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes OH, ou bien $-OE_6$ est un groupe $-(OCH_2CH_2)_wOH$ ou $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ où w est 15 de 1 à 12 et E_{21} est un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, et

15 E_7 et E_8 sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alkyle en C_3-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$, $-S-$ 20 ou $-NE_{11}-$, cycloalkyle en C_5-C_{12} , aryle en C_6-C_{14} ou hydroxy-alkyle en C_1-C_3 , ou bien E_7 et E_8 forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de pyrrolidine, pipéridine, pipérazine ou morpholine et les autres substituants sont tels que définis ci-dessus.

Un composé encore préféré répond à la formule IV



dans laquelle

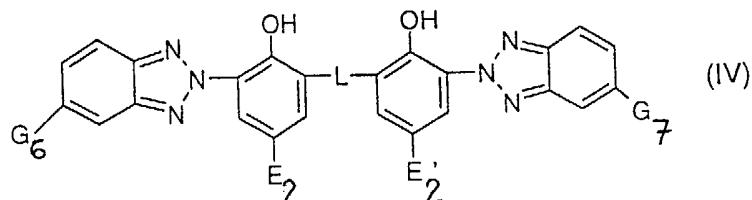
G_6 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

5 G_7 est l'hydrogène ou CF_3 ,

E_2 et E_2' sont chacun indépendamment un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; et

10 L est un groupe alkylène de 1 à 12 atomes de carbone, alkylidène de 2 à 12 atomes de carbone, benzylidène, p -xylylène, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tétraméthyl- m -xylylène ou cycloalkylidène.

15 Un composé davantage préféré répond à la formule IV



dans laquelle

G_6 est CF_3 ,

20 G_7 est l'hydrogène ou CF_3 ,

E_2 et E_2' sont chacun indépendamment un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; et

25 L est un groupe méthylène.

Une sous-classe de composés particulièrement préférée est celle où G_2 est $-CF_3$ ou F , G_6 est $-CF_3$ et G_7 est l'hydrogène.

Des composés également préférés sont ceux dans 5 lesquels l'un de X et Y est $-O-$; et notamment ceux dans lesquels X et Y sont tous deux $-O-$.

Des composés qui sont particulièrement préférés sont les suivants :

- (c) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-octyl-10 phényl)-2H-benzotriazole ;
- (d) 2,2'-méthylène-bis[6-(5-pentafluoroéthyl-2H-benzotriazole-2-yl)-4-*tert*-octylphénol] ;
- (e) méthylène-2-[4-*tert*-octyl-6-(2H-benzotriazole-2-yl)-phénol]-2'-[4-*tert*-octyl-6-(5-trifluorométhyl-15 2H-benzotriazole-2-yl)phénol] ;
- (f) acide 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamique ;
- (g) 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle ;
- (h) 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'isooctyle ;
- (i) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)-25 phényl]-2H-benzotriazole ;
- (j) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acroyloxypropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- (k) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacroyloxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (l) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acrylaminopropyl)-30 phényl]-2H-benzotriazole ;
- (m) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacrylaminopropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (p) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- α -cumyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (q) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- α -cumyl-5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (r) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-35 2H-benzotriazole ;

- (s) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole ;
- (t) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3-dodécyl-5-méthylphényl)-2H-benzotriazole ;
- 5 (u) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (v) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (w) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(2-hydroxyéthyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- 10 (x) 5-fluoro-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole ;
- (y) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- 15 (z) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-propionyloxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (aa) 5-pentafluoroéthyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole ; et
- (bb) méthylène-2-[4-*tert*-octyl-6-(2H-benzotriazole-2-yl)-phénol]-2'-[4-*tert*-butyl-6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)phénol].

Des exemples des divers radicaux sont les suivants :

Lorsque l'un quelconque de E_1 à E_{21} est un groupe alkyle, il s'agit par exemple d'un groupe méthyle, éthyle, 25 isopropyle, *n*-butyle, isobutyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *tert*-amyle, 2-éthylhexyle, *tert*-octyle, lauryle, *tert*-dodécyle, tridécyle, *n*-hexadécyle, *n*-octadécyle ou eicosyle ; lorsque l'un quelconque desdits radicaux est un groupe alcényle, il s'agit par exemple d'un groupe allyle ou 30 oléyle ; lorsque l'un quelconque desdits radicaux est un groupe cycloalkyle, il s'agit par exemple d'un groupe cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle ou cyclododécyle ; lorsque l'un quelconque desdits radicaux est un groupe phénylalkyle, il s'agit par exemple d'un groupe 35 benzyle, phénéthyle, α -méthylbenzyle ou α,α -diméthylbenzyle ; et lorsque l'un quelconque desdits radicaux est un groupe aryle, il s'agit par exemple d'un groupe phényle ou naphtyle,

ou, lorsqu'il est substitués par un ou plusieurs groupes alkyle, il s'agit par exemple d'un groupe tolyle ou xylyle. Lorsque E_6 est un groupe alkyle interrompu par un ou plusieurs -O- et/ou substitué par un ou plusieurs -OH, le 5 groupement $-OE_6$ peut être $-(OCH_2CH_2)_wOH$ ou $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ où w est de 1 à 12 et E_{21} est un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple.

Lorsque E est un groupe alkylène, il s'agit par exemple d'un groupe éthylène, tétraméthylène, hexaméthylène, 10 2-méthyl-1,4-tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, déciaméthylène ou dodécaméthylène ; lorsque E est un groupe cycloalkylène, il s'agit par exemple d'un groupe cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène, cyclooctylène ou cyclododécylène ; et lorsque E est un groupe alkylène 15 interrompu ou terminé par un groupe cyclohexylène, il s'agit par exemple du radical diyle saturé dérivé de limonène, appelé ici par un radical dihydrolimonènediyle.

Lorsque les présents composés contiennent un groupement carboxyle libre dans le cas où E_2 est $-CH_2CH_2COOE_6$ 20 où E_6 est l'hydrogène, les sels de métaux alcalins ou d'amine desdits acides sont également considérés comme faisant partie de la présente invention, ce qui permet d'utiliser ces absorbeurs d'UV dans des systèmes aqueux grâce à la meilleure solubilité dans l'eau des présents 25 composés de cette nature.

E_6 , E_7 et E_8 peuvent être les groupes alkyle suivants qui sont interrompus par -O-, -S- ou $NE_{11}-$ et peuvent être substitués par OH : méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, butoxyéthyle, butoxypropyle, méthylthioéthyle, 30 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$, $C_4H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$, éthylthiopropyle, octylthiopropyle, dodécyloxypropyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, 4-hydroxybutyle, 6-hydroxyhexyle, $-CH_2CH_2-NH-C_4H_9$, $-CH_2CH_2CH_2NH-C_8H_{17}$ et $-CH_2CH_2CH_2-N(CH_3)-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$.

35 E_6 , E_7 , E_8 , E_{11} et E_{12} peuvent être les groupes cycloalkyle en C_5-C_{12} suivants : cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et cyclodécyle. Dans le cas de E_6 , le radical peut également être substitué par -OH.

E_7 , E_8 et E_{11} peuvent être les groupes alcényle suivants : allyle, méthallyle, 2-*n*-hexényle ou 4-*n*-octényle.

Lorsque E_6 est un groupe alcényle, il peut avoir la même définition que E_7 , E_8 et E_{11} en tant que groupes 5 alcényle, mais il peut également être un groupe $-\text{CH}=\text{CH}_2$, *n*-undéc-10-ényle ou *n*-octadéc-9-ényle, et il est également possible que le radical E_6 soit substitué par $-\text{OH}$.

E_7 et E_8 peuvent également être les groupes aralkyle en C_7 - C_{15} suivants : benzyle, α -phényléthyle, 2-phénéthyle 10 ou 4-*tert*-butylbenzyle.

Lorsque E_{11} , E_{13} ou E_{12} sont des groupes aralkyle, ils peuvent avoir chacun indépendamment la même définition que E_7 ou E_8 .

E_7 , E_8 et E_{11} peuvent être indépendamment les 15 groupes aryles en C_6 - C_{14} suivants : phényle, α -naphtyle ou β -naphtyle.

Lorsque E_7 et E_8 sont des groupes hydroxyalkyle en C_1 - C_3 , ils peuvent être les groupes suivants : hydroxy-méthyle, 2-hydroxyéthyle ou 2-hydroxypropyle.

20 En tant que groupes alkylène en C_2 - C_8 , E_9 et E_{14} peuvent être les groupes suivants : éthylène, propylène, butylène, hexylène ou octylène.

E_{10} peut représenter les mêmes groupes alkylène, mais peut en outre représenter également par des groupes 25 de plus haut poids moléculaire tels que décylique ou dodécylique.

Lorsque E_9 est un groupe alcényle en C_4 - C_8 , un exemple d'un groupe approprié est le groupe buténylique.

Dans le cas de E_9 et E_{14} , des groupes alkylène 30 en C_4 - C_{10} à chaîne droite ou ramifiée appropriés qui sont interrompus par $-\text{O}-$ sont les groupes suivants : $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$.

35 Lorsque E_{14} est un groupe cycloalkylène, les groupes suivants sont inclus : 1,3-cyclohexylène et 1,4-cyclohexylène.

Lorsque E_{14} est un groupe arylène, il peut s'agir en particulier de l'un des groupes suivants : 1,3-phénylène et 1,4-phénylène.

En tant que groupe alkylène en C_2-C_{12} , Z est une chaîne droite ou ramifiée. Il s'agit par exemple d'un groupe : éthylène, propylène, tétraméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, dodécaméthylène, 1,1-éthylidène, 2,2-propylidène, 2,2-amylidène ou 2-éthylhexaméthylène. Les groupes alkylène en C_2-C_6 sont préférés.

10 Lorsque Z est un groupe alkylène en C_4-C_{12} qui est interrompu par l'oxygène, il s'agit par exemple de :
 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-$,
 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ou
 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, et, lorsque le 15 groupe alkylène est interrompu par l'azote, c'est-à-dire par un groupe $-N(E_{16})-$ où E_{16} est tel que défini dans ce qui précède, il s'agit par exemple de :
 $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH_2-CH_2-CH_2-NH-(CH_2)_8-$ ou
 $-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH(C_2H_5)(CH_2)_4-$.

20 En tant que groupe alkylène en C_3-C_{12} substitué par un groupe hydroxyle, Z est un groupe 2-hydroxytétraméthylène, 2-hydroxyhexaméthylène ou, en particulier, 2-hydroxytriméthylène.

En tant que groupe cyclohexylène, Z est par exemple 25 un groupe 1,4-cyclohexylène ou, en particulier, 1,2-cyclohexylène.

En tant que groupe phénylène, Z est par exemple un groupe *m*-phénylène ou *p*-phénylène.

m peut être zéro, 1, 2 ou 3, mais de préférence 2. 30 *p* est de préférence 1, mais peut également être zéro si X et Y sont tous deux liés par de l'azote.

En tant que groupe alkyle en C_1-C_8 , E_1 est par exemple un groupe : méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *n*-pentyle, *tert*-amyle, 35 *n*-hexyle, *n*-heptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle ou *tert*-octyle. Le groupe *tert*-butyle est préféré.

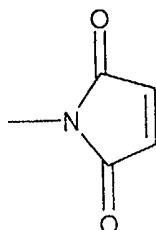
En tant que groupe alkyle en C_1-C_{12} , E_{16} , chacun de E_{17} et E_{20} peut avoir la même signification que celle donnée dans ce qui précède pour E_1 , et peut de plus être un groupe nonyle, décyle, undécyle ou dodécyle à chaîne droite ou 5 ramifiée.

Lorsque E_{16} et E_{17} sont des groupes alkyle interrompus par des atomes d'oxygène, les exemples qui s'appliquent sont les mêmes que ceux décrits dans ce qui précède pour Z.

10 Des exemples de groupes aralkyles représentés par E_{16} et E_{17} sont les groupes : benzyle, α -méthylbenzyle, 1-phényléthyle, α,α -diméthylbenzyle et 1-phénylpropyle.

15 Si Z est un groupe éthylène, E_{16} et E_{17} peuvent également former ensemble un groupe éthylène, ce qui est équivalent à un pontage par un groupe pipérazine.

Lorsque Y est un groupe $-N(E_{17})-$, E_{15} et E_{17} forment ensemble un groupe $-CO-CH=CH-CO-$, et forment ainsi le substituant



du groupe $-X(Z)_p-$.

20 La signification préférée de E_{15} est cependant $-CO-C(E_{18})=CHE_{14}$; E_{18} et E_{19} sont de préférence des groupes méthyle et notamment l'hydrogène.

E_2 est $-CH_2-CH_2-O-CO-C(G)=CH_2$ et G est l'hydrogène ou un groupe méthyle.

25 La présente invention concerne également une composition stabilisée contre une dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou la lumière qui comprend,

(a) une matière organique sujette à une dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou la lumière, et

30 (b) une quantité à effet stabilisant d'un composé de formule I, III ou IV.

De préférence, la matière organique est un polymère naturel, semi-synthétique ou synthétique, notamment un polymère thermoplastique.

Très préféablement, le polymère est une polyoléfine 5 ou un polycarbonate, notamment le polyéthylène ou le polypropylène, tout spécialement le polypropylène ; ou bien le polymère est un polymère styrénique, un ABS, un Nylon, un polyarylamide, un polyester tel que le poly(téréphtalate d'éthylène) ou le poly(téréphtalate de butylène), un poly-10 uréthane, une poly(éthersulfone), un polyacrylate, un polymère styrénique modifié par du caoutchouc, le poly-(chlorure de vinyle), un poly(vinylbutyral), un polyacétal (polyoxyméthylène), un poly(naphtalènedicarboxylate d'éthylène), ou d'autres mélanges ou copolymères tels qu'un 15 poly(téréphtalated'éthylène/1,4-cyclohexylènediméthylène), PETG ou un ionomère.

Si le polymère est un polyester, des espèces particulièrement préférées sont le poly(téréphtalate d'éthylène) PET, le poly(téréphtalate de butylène) PBT 20 ou le poly(2,6-naphtalènedicarboxylate d'éthylène) PEN.

Dans une autre forme de réalisation préférée de la présente invention, la matière organique est une résine de revêtement choisie parmi une résine de mélamine acrylique thermodurcie, une résine uréthane acrylique, une résine 25 époxy-carboxy, une mélamine acrylique modifiée par un silane, une résine acrylique ayant des groupes latéraux carbamate réticulés avec la mélamine ou une résine polyol acrylique réticulée avec la mélamine contenant des groupes carbamate.

Très préféablement, la résine est une résine de 30 mélamine acrylique thermodurcie ou une résine uréthane acrylique.

Dans encore une autre forme de réalisation préférée de la présente invention, la matière organique est un matériau d'enregistrement.

35 Les matériaux d'enregistrement selon l'invention conviennent à des systèmes de duplication sensibles à la pression, des systèmes de photocopie utilisant des

microcapsules, des systèmes de duplication thermosensibles, des matériaux photographiques et l'impression à jet d'encre.

Les matériaux d'enregistrement selon l'invention se distinguent par une amélioration inattendue de la 5 qualité, notamment pour ce qui concerne la solidité à la lumière.

Les matériaux d'enregistrement selon l'invention ont la structure connue pour leur usage particulier. Ils consistent en un support usuel, par exemple du papier 10 ou une pellicule de matière plastique, qui a été revêtu d'une ou plusieurs couches. Ces couches contiennent les constituants nécessaires appropriés selon le type du matériau. Par exemple, dans le cas de matériaux photographiques, elles contiennent des émulsions à l'halogénure 15 d'argent, des coupleurs chromogènes, des colorants, etc. Un matériau particulièrement approprié pour l'impression à jet d'encre comporte une couche très absorbante pour l'encre déposée sur un support usuel. Du papier non couché peut également être utilisé pour l'impression à jet d'encre. Dans 20 ce cas, le papier sert à la fois de support et de couche absorbant l'encre. Un matériau approprié pour l'impression à jet d'encre est, par exemple, décrit dans le brevet des E.U.A. N° 5 073 448 qui est inclus ici par référence.

Le matériau d'enregistrement peut également être 25 transparent, comme dans le cas, par exemple, des pellicules pour projection.

Les composés de formule I, III ou IV peuvent être incorporés au matériau de support dès sa production. Par exemple, dans la production de papier, ils peuvent être 30 ajoutés à la pâte à papier. Un autre procédé d'application consiste à pulvériser une solution aqueuse des composés de formule I, II, III ou IV sur le matériau de support, ou à ajouter les composés à la composition de revêtement.

Les compositions de revêtement destinées à des 35 matériaux d'enregistrement transparents destinés à la projection ne peuvent contenir de particules qui diffusent la lumière, comme des pigments ou des charges.

La composition de revêtement qui lie un colorant peut contenir un certain nombre d'autres additifs, par exemple des antioxydants, des stabilisants à la lumière (incluant aussi des absorbeurs d'ultraviolet qui n'entrent 5 pas dans le cadre des absorbeurs d'ultraviolet de l'invention), des agents améliorant la viscosité, des agents d'avivage fluorescents, des biocides et/ou des agents anti-électrostatiques.

La composition de revêtement est habituellement 10 préparée comme suit : les composants hydrosolubles, par exemple le liant, sont dissous dans l'eau et agités ensemble. Les composants solides, par exemple des charges et autres additifs déjà décrits, sont dispersés dans ce milieu aqueux. La dispersion est avantageusement effectuée au moyen 15 d'appareils tels que des dispositifs à ultrasons, des agitateurs à turbine, des homogénéiseurs, des broyeurs colloïdogènes, des broyeurs à billes, des broyeurs à sable, des agitateurs à grande vitesse, etc. Les composés de formule I, III ou IV peuvent être facilement incorporés 20 à la composition de revêtement.

Le matériau d'enregistrement selon la présente invention contient de préférence 1 à 5000 mg/m², en particulier 50 à 1200 mg/m², d'un composé de formule I.

Comme déjà indiqué, les matériaux d'enregistrement 25 selon l'invention s'appliquent à un large domaine d'utilisation. Les composés de formule I, III ou IV peuvent être utilisés, par exemple, dans des systèmes de duplication sensibles à la pression. Ils peuvent être introduits soit dans le papier afin de protéger les précurseurs de colorant 30 microencapsulés contre la lumière, soit dans le liant de la couche de développeur pour protéger les colorants qui y sont formés.

Des systèmes de photocopie utilisant des micro-capsules sensibles à la lumière qui sont développées 35 par pression sont décrits dans les brevets des E.U.A. N° 4 416 966, 4 483 912, 4 352 200, 4 535 050, 4 5365 463, 4 551 407, 4 562 137 et 4 608 330, ainsi que dans les

documents EP-A-139 479, EP-A-162 664, EP-A-164 931, EP-A-237 024, EP-A-237 025 et EP-A-260 129. Dans tous ces systèmes, les composés peuvent être introduits dans la couche réceptrice de colorant. Les composés peuvent 5 cependant être introduits également dans la couche donneuse afin de protéger les agents chromogènes contre la lumière.

Des matériaux photographiques qui peuvent être stabilisés sont les colorants photographiques et les couches contenant de tels colorants ou leurs précurseurs, par exemple 10 le papier et les pellicules photographiques. Des matériaux appropriés sont décrits, par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 5 364 749 qui est inclus ici par référence. Les composés de formule I, III ou IV agissent dans ce cas comme un filtre anti-UV contre les éclairs électrostatiques. Dans 15 les matériaux photographiques en couleurs, les coupleurs et colorants sont également protégés contre une décomposition photochimique.

Les présents composés peuvent être utilisés dans tous les types de matériaux photographiques en couleurs. 20 Par exemple, ils peuvent être utilisés pour du papier photographique en couleurs, du papier photographique inversible en couleurs, un matériau positif direct de photographie en couleurs, une pellicule négative en couleurs, une pellicule positive en couleurs, une pellicule inversible en couleurs, 25 etc. Ils sont de préférence utilisés, entre autres, pour un matériau photographique en couleurs qui contient un substrat inversible ou qui forme des positifs.

Les matériaux d'enregistrement photographique en couleurs contiennent habituellement, sur un support, une 30 couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au bleu et/ou sensible au vert et/ou sensible au rouge, et facultativement une couche de protection. Les présents composés sont inclus, de préférence, dans la couche sensible au vert ou dans la couche sensible au rouge ou dans une couche 35 située entre la couche sensible vert et la couche sensible au rouge, ou dans une couche située au-dessus des couches d'émulsion à l'halogénure d'argent.

Les composés de formule I, III ou IV peuvent également être utilisés dans les matériaux d'enregistrement basés sur les principes de photopolymérisation, de photoplastification ou de rupture de microcapsules, ou dans 5 les cas où l'on utilise des sels de diazonium sensibles à la chaleur et sensibles à la lumière, des leucobases de colorants ayant un agent oxydant ou des lactones de colorants ayant des acides de Lewis.

De plus, les présents composés peuvent être employés 10 dans les matériaux d'enregistrement pour l'impression par transfert à diffusion de colorant, l'impression par transfert thermique de cire et l'impression non-matricielle, et pour l'utilisation avec des imprimantes électrostatiques, électrographiques, électrophorétiques, magnétographiques 15 et électrophotographiques à laser et des traceurs à plume. Parmi ceux qui précèdent, les matériaux d'enregistrement pour l'impression par transfert à diffusion de colorant sont préférés, par exemple tels que décrits dans le document EP-A-507 734.

20 Les présents composés peuvent également être utilisés dans des encres, de préférence pour l'impression à jet d'encre, par exemple comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 5 098 477.

Les composés de la présente invention font preuve 25 d'une stabilité à l'hydrolyse et d'une stabilité à la manipulation et au stockage supérieures, ainsi que d'une bonne résistance à l'extraction lorsqu'ils sont présents dans une composition stabilisée.

La méthodologie de préparation des présents composés 30 est décrite dans l'art antérieur. Beaucoup des composés intermédiaires nécessaires à la préparation des présents composés sont des produits du commerce.

En général, les polymères qui peuvent être stabilisés comprennent les suivants :

35 1. Polymères de monooléfines et dioléfines, par exemple le polypropylène, le polyisobutylène, le polybut-1-ène, le poly-4-méthylpent-1-ène, le polyisoprène ou

le polybutadiène, ainsi que les polymères de cyclooléfines telles que le cyclopentène ou le norbornène, le polyéthylène (qui peut facultativement être réticulé), par exemple le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), le polyéthylène basse densité ramifié (PEBDR).

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

- a) Polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée).
- b) Polymérisation catalytique en utilisant un catalyseur qui contient normalement un ou plusieurs métaux des Groupes IVb, Vb, VIb ou VIII du Tableau Périodique. Ces métaux ont habituellement un ou plusieurs ligands, typiquement des oxydes, halogénures, alcoolates, esters, éthers, amines, groupes alkyle, groupes alcényle et/ou groupes aryle qui peuvent coordinés par des liaisons π ou σ . Ces complexes métalliques peuvent être sous la forme libre ou être fixés sur des substrats, typiquement sur une forme activée de chlorure de magnésium, chlorure de titane-III, alumine ou oxyde de silicium. Ces catalyseurs peuvent être solubles ou insolubles dans le milieu de polymérisation. Les catalyseurs peuvent être utilisés isolément dans la polymérisation ou bien on peut utiliser d'autres activateurs, typiquement des alkylmétaux, des hydrures métalliques, des halogénures d'alkylmétaux, des oxydes d'alkylmétaux ou des alkyl-métaloxanes, lesdits métaux étant des éléments des Groupes Ia, IIa et/ou IIIa du Tableau Périodique. Les activateurs peuvent être modifiés convenablement avec des groupes ester, éther,

amine ou éther silylique supplémentaires. Ces systèmes catalytiques sont habituellement dénommés Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (Du Pont), métallocènes ou catalyseurs monosites (SSC).

5 2. Mélanges des polymères mentionnés en 1), par exemple les mélanges de polypropylène et polyisobutylène, de polypropylène et polyéthylène (par exemple PP/PEHD, PP/PEBD) et les mélanges de différents types de polyéthylène 10 (par exemple PEBD/PEHD).

10 3. Copolymères de monoooléfines et dioléfines entre elles ou avec d'autres monomères vinyliques, par exemple les copolymères éthylène/propylène, le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et ses mélanges avec le poly- 15 éthylène basse densité (PEBD), les copolymères propylène/but-1-ène, les copolymères propylène/isobutylène, les copolymères éthylène/but-1-ène, les copolymères éthylène/hexène, les copolymères éthylène/méthylpentène, les copolymères éthylène/heptène, les copolymères éthylène/octène, 20 les copolymères propylène/butadiène, les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères éthylène/acrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/méthacrylate d'alkyle, les copolymères éthylène/acétate de vinyle et leurs copolymères avec l'oxyde de carbone ou les copolymères éthylène/ 25 acide acrylique et leurs sels (ionomères) ainsi que les terpolymères d'éthylène avec le propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène-norbornène ; et les mélanges de ces copolymères entre eux et avec les polymères mentionnés en 1) ci-dessus, par exemple 30 des mélanges polypropylène/copolymères éthylène-propylène, PEBD/copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), PEBD/copolymères éthylène-acide acrylique (EAA), PEBDL/EVA et PEBDL/EAA, et les copolymères alternés ou statistiques polyalkylène/oxyde de carbone et leurs mélanges avec 35 d'autres polymères, par exemple des polyamides.

4. Résines d'hydrocarbures (par exemple en C₅-C₉), y compris leurs produits de modification hydrogénés

(par exemple des agents d'adhésivité), et les mélanges de polyalkylènes et d'amidon.

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

5 6. Copolymères de styrène ou α -méthylstyrène avec des diènes ou des dérivés acryliques, par exemple styrène/butadiène, styrène/acrylonitrile, styrène/méthacrylate d'alkyle, styrène/butadiène/acrylate d'alkyle, styrène/butadiène/méthacrylate d'alkyle, styrène/anhydride maléique, 10 styrène/acrylonitrile/acrylate de méthyle ; mélanges à grande résistance au choc de copolymères styréniques et d'un autre polymère, par exemple d'un polyacrylate, d'un polymère de diène ou d'un terpolymère éthylène/propylène/diène ; et copolymères séquencés de styrène, par exemple 15 styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène.

7. Copolymères greffés de styrène ou α -méthylstyrène, par exemple styrène sur polybutadiène, styrène sur 20 copolymères polybutadiène-styrène ou polybutadiène-acrylonitrile ; styrène et acrylonitrile (ou méthacrylonitrile) sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et méthacrylate de méthyle sur polybutadiène ; styrène et anhydride maléique sur polybutadiène ; styrène, acrylonitrile et anhydride 25 maléique ou maléimide sur polybutadiène ; styrène et maléimide sur polybutadiène ; styrène et acrylates ou méthacrylates d'alkyle sur polybutadiène ; styrène et acrylonitrile sur terpolymères éthylène/propylène/diène ; styrène et acrylonitrile sur polyacrylates d'alkyle ou 30 polyméthacrylates d'alkyle, styrène et acrylonitrile sur copolymères acrylate/butadiène, ainsi que leurs mélanges avec les copolymères énumérés en 6), par exemple les mélanges de copolymères connus en tant que polymères ABS, MBS, ASA ou AES.

35 8. Polymères halogénés tels que le polychloroprène, les caoutchoucs chlorés, le polyéthylène chloré ou chlorosulfoné, les copolymères d'éthylène et d'éthylène chloré,

les homo- et copolymères d'épichlorhydrine, en particulier les polymères de composés vinyliques halogénés, par exemple le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinylidène, 5 ainsi que leurs copolymères tels que les copolymères chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, chlorure de vinyle/acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène/acétate de vinyle.

9. Polymères qui sont dérivés d'acides insaturés en α, β et de leurs dérivés, tels que les polyacrylates 10 et polyméthacrylates ; les polyméthacrylates de méthyle, polyacrylamides et polyacrylonitriles modifiés par l'acrylate de butyle pour améliorer la résistance au choc.

10. Copolymères des monomères mentionnés en 9) entre eux ou avec d'autres monomères insaturés, par exemple 15 les copolymères acrylonitrile/butadiène, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alkyle, les copolymères acrylonitrile/acrylate d'alcoxyalkyle ou acrylonitrile/halogénure de vinyle ou les terpolymères acrylonitrile/méthacrylate d'alkyle/butadiène.

20 11. Polymères qui sont dérivés d'alcools et amines insaturés, ou leurs dérivés acylés ou leurs acétals, par exemple l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle, le stéarate de polyvinyle, le benzoate de polyvinyle, le maléate de polyvinyle, le polyvinylbutyral, le phtalate de 25 polyallyle ou la polyallylmélamine ; ainsi que leurs copolymères formés avec les oléfines mentionnées en 1) ci-dessus.

12. Homopolymères et copolymères d'éthers cycliques, tels que les polyalkylène-glycols, le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène) ou leurs copolymères formés avec 30 des éthers bisglycidyliques.

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

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

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

5 16. Polyamides et copolyamides qui sont dérivés de diamines et d'acides dicarboxyliques et/ou d'amino-acides carboxyliques ou des lactames correspondants, par exemple le polyamide 4, le polyamide 6, les polyamides 6-6, 6-10, 6-9, 6-12, 4-6, 12-12, le polyamide 11, le polyamide 12, les poly-
10 amides aromatiques préparés à partir de *m*-xylènediamine et d'acide adipique ; les polyamides préparés à partir d'hexa-
méthylènediamine et d'acide isophthalique et/ou téréphthalique et avec ou sans un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-2,4,4-triméthylhexaméthylène-téréphthalamide
15 ou le poly-*m*-phénylène-isophthalamide ; et également les copolymères séquencés des polyamides susmentionnés avec des polyoléfines, des copolymères oléfiniques, des ionomères ou des élastomères chimiquement liés ou greffés, ou avec des polyéthers, par exemple avec le polyéthylène-glycol,
20 le polypropylène-glycol ou le polytétraméthylène-glycol ; ainsi que les polyamides ou copolyamides modifiés par EPDM ou ABS ; et les polyamides condensés pendant la transformation (systèmes R.I.M. pour polyamides).

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

18. Polyesters qui sont dérivés d'acides dicarboxyliques et de diols et/ou d'hydroxy-acides carboxyliques ou des lactones correspondantes, par exemple le polytéraphthalate d'éthylène, le polytéraphthalate de butylène, 30 le polytéraphthalate de 1,4-diméthylolcyclohexane et les polyhydroxybenzoates, ainsi que les copolyétheresters séquencés dérivés de polyéthers ayant des groupes hydroxyle terminaux ; et également les polyesters modifiés par des polycarbonates ou MBS.

35 19. Polycarbonates et polyestercarbonates.

20. Polysulfones, polyéthersulfones et polyéther-cétones.

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

5 22. Résines alkydes siccatives et non siccatives.

23. Résines polyesters insaturées qui sont dérivées de copolyesters d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés avec des polyalcools et des composés vinyliques comme agents de réticulation, et également leurs produits de modification 10 halogénés à faible inflammabilité.

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

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

26. Résines époxy réticulées qui sont dérivées de polyépoxydes, par exemple d'éthers bisglycidyliques ou de diépoxydes cycloaliphatiques.

20 27. Polymères naturels tels que la cellulose, le caoutchouc, la gélatine et leurs dérivés homologues chimiquement modifiés, par exemple les acétates de cellulose, propionates de cellulose et butyrates de cellulose, ou les éthers de cellulose tels que la méthylcellulose ; ainsi que 25 les colophanes et leurs dérivés.

28. Mélanges des polymères susmentionnés, par exemple PP/EPDM, polyamide/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/PUR thermoplastique, PC/PUR thermoplastique, 30 POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6-6 et copolymères, PA/PEHD, PA/PP, PA/PPO.

29. Matières organiques naturelles et synthétiques qui sont des composés monomères purs ou des mélanges de tels composés, par exemple des huiles minérales, des graisses, 35 huiles et cires animales et végétales, ou des huiles, graisses et cires à base d'esters synthétiques (par exemple phtalates, adipates, phosphates ou trimellates) et également les mélanges d'esters synthétiques avec des huiles minérales

en tous rapports en poids, typiquement ceux utilisés comme compositions de filature, ainsi que les émulsions aqueuses de telles matières.

30. Émulsions aqueuses de caoutchouc naturel ou 5 synthétique, par exemple le latex naturel ou les latex de copolymères styrène/butadiène carboxylés.

31. Polysiloxanes tels que les polysiloxanes hydrophiles mous décrits, par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 4 259 467 ; et les polyorganosiloxanes 10 durs décrits, par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 4 355 147.

32. Polycétimines en association avec des résines polyacétylacétates acryliques insaturées ou avec des résines acryliques insaturées. Les résines acryliques insaturées 15 comprennent les uréthane-acrylates, les polyéther-acrylates, les copolymères vinyliques ou acryliques ayant des groupes insaturés latéraux et les mélamines acrylées. Les polycétimines sont préparées à partir de polyamines et de cétones en présence d'un catalyseur acide.

20 33. Compositions durcissables par irradiation contenant des monomères ou oligomères éthyléniquement insaturés et un oligomère aliphatique polyinsaturé.

34. Résines époxy-mélamine telles que les résines époxy stables à la lumière réticulées par une résine de 25 mélamine co-éthérifiée à fonctionnalité époxy à haute teneur en matière sèche telle que LSE-4103 (Monsanto).

En général, les composés de la présente invention sont utilisés à raison d'environ 0,01 à environ 5 % en poids 30 de la composition stabilisée, bien que ce taux puisse varier avec le substrat et l'usage particuliers. Un intervalle avantageux est d'environ 0,05 à environ 3 %, et notamment de 0,05 à environ 1 %. Cependant, certaines pellicules à hautes performances ou des couches absorbant le rayonnement UV de stratifiés tels que ceux produites par co-extrusion 35 peuvent contenir 5 à 15 % en poids des présents composés. Des concentrations de 5 à 10 % en poids sont habituelles dans certaines applications de co-extrusion.

Les stabilisants de la présente invention peuvent être facilement incorporés aux polymères organiques par des techniques classiques, à tout stade commode précédent leur transformation en articles façonnés. Par exemple, 5 le stabilisant peut être mélangé avec le polymère sous forme de poudre sèche, ou bien une suspension ou émulsion du stabilisant peut être mélangée avec une solution, suspension ou émulsion du polymère. Les compositions de polymère stabilisées résultantes de l'invention peuvent facultati- 10 vement contenir également environ 0,01 à environ 5 %, de préférence environ 0,025 à environ 2 % et notamment environ 0,1 à environ 1 % en poids de divers additifs classiques, tels que les substances énumérées ci-dessous, ou de mélanges d'entre eux.

15 1. Antioxydants

1.1. Monophénols alkylés, par exemple :

2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol
2-*tert*-butyl-4,6-diméthylphénol
2,6-di-*tert*-butyl-4-éthylphénol
20 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
25 2,4,6-tricyclohexylphénol
2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol.

1.2. Hydroquinones alkylées, par exemple :

2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyphénol
2,5-di-*tert*-butylhydroquinone
30 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone
2,6-diphényl-4-octadécyloxyphénol.

1.3. Thioéthers de diphényle hydroxylés, par exemple :

2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol)
2,2'-thiobis(4-octylphénol)
35 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol)
4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol).

1.4. Alkylidène-bisphénols, par exemple :

- 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol)
 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-éthylphénol)
 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-6-(α -méthylcyclohexyl)-
 5 phénol]
 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol)
 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol)
 2,2'-méthylène-bis[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol]
 2,2'-méthylène-bis[6-(α , α -diméthylbenzyl)-4-nonyl-
 10 phénol]
 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol)
 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol)
 2,2'-éthylidène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol)
 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol)
 15 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol)
 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane
 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-
 4-méthylphénol
 20 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-
 butane
 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-
 3-*n*-dodécylmercaptopbutane
 bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate]
 d'éthylène-glycol
 25 di(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclo-
 pentadiène
 téréphthalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-
 5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthylphényle].

1.5. Composés benzylés, par exemple :

- 30 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-
 triméthylbenzène
 sulfure de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle)
 ester d'isooctyle d'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-
 benzylthioglycolique
 35 dithiotéréphthalate de bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-
 2,6-diméthylbenzyle)

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)

5 ester de dioctadécyle d'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphorique
sel de calcium d'ester monoéthylique d'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphorique.

1.6. Acylaminophénols, par exemple :

10 4-hydroxyanilide d'acide laurique
4-hydroxyanilide d'acide stéarique
2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-anilino)-*s*-triazine
N-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)carbamate
15 d'octyle.

1.7. Esters de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-phényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec les alcools suivants :

méthanol
20 diéthylène-glycol
octadécanol
triéthylène-glycol
1,6-hexanediol
pentaérythritol
25 néopentyl-glycol
isocyanurate de tris(hydroxyéthyle)
thiodiéthylène-glycol
di-hydroxyéthyl-oxamide
triéthanolamine
30 triisopropanolamine

1.8. Esters de l'acide β -(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthyl-phényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec les alcools suivants :

méthanol
35 diéthylène-glycol
octadécanol
triéthylène-glycol

- 1,6-hexanediol
 pentaérythritol
 néopentyl-glycol
 isocyanurate de tris(hydroxyéthyle)
 5 thiodiéthylène-glycol
 di-hydroxyéthyl-oxamide
 triéthanolamine
 triisopropanolamine
- 10 1.9. Amides de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple :
 N,N'-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexaméthylènediamine,
 N,N'-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-triméthylènediamine,
 15 N,N'-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hydrazine.
- 1.10. Diarylaminés, par exemple : diphénylamine, N-phényl-1-naphtylamine, N-(4-*tert*-octylphényl)-1-naphtylamine, 4,4'-di-*tert*-octyldiphénylamine, produit réactionnel de 20 la N-phénylbenzylamine et du 2,4,4-triméthylpentène, produit réactionnel de la diphénylamine et du 2,4,4-triméthylpentène, produit réactionnel de la N-phényl-1-naphtylamine et du 2,4,4-triméthylpentène.
2. Absorbeurs de lumière UV et stabilisants à la lumière
- 25 2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple les dérivés portant des substituants 5'-méthyle, 3',5'-di-*tert*-butyle, 5'-*tert*-butyle, 5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyle), 5-chloro-3',5'-di-*tert*-butyle, 5-chloro-3'-*tert*-butyl-5'-méthyle, 3'-*sec*-butyl-5'-*tert*-butyle, 4'-octoxy, 3',5'-di-*tert*-amyle, 3',5'-bis(α , α -diméthylbenzyle), 3'-*tert*-butyl-5'-(2-(ω -hydroxyocta(éthylène-oxy)carbonyléthyle), 3'-dodécyl-5'-méthyle et 3'-*tert*-butyl-5'-(2-octyloxy-carbonyl)éthyle et les dérivés dodécylés 5'-méthylés.
- 30 2.2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octoxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzylloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

- 2.3. Esters d'acides benzoïques facultativement substitués, par exemple : salicylate de phényle, salicylate de 4-*tert*-butylphényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)résorcinol, benzoylrésorcinol, ester 5 de 2,4-di-*tert*-butylphényle d'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoïque et ester d'hexadécyle d'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoïque.
- 2.4. Acrylates, par exemple : ester d'éthyle ou ester d'isooctyle d'acide α -cyano- β , β -diphénylacrylique, ester de 10 méthyle d'acide α -carbométhoxycinnamique, ester de méthyle ou ester de butyle d'acide α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxy-cinnamique, ester de méthyle d'acide α -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamique et N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.
- 15 2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que le complexe à 1:1 ou 1:2, facultativement avec des ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, 20 dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel d'esters monoalkyliques de l'acide 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyl-phosphonique tels que l'ester de méthyle, d'éthyle ou de butyle, complexes du nickel avec des cétoximes telles que la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel 25 avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, facultativement avec des ligands supplémentaires.
- 2.6. Amines à empêchement stérique, par exemple : sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), ester de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle) de l'acide *n*-butyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylmalonique, produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)hexaméthylénediamine et 30 de la 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-*s*-triazine, nitrilo-triacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-

4-pipéridyle), 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle).

2.7. Diamides de l'acide oxalique, par exemple : 4,4'-di-octyloxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butyloxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butyloxanilide, 2-éthoxy-2'-éthyloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthyloxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butyloxanilide et mélanges d'*ortho*- et *para*-méthoxy-oxanilides ainsi que de *o*- et *p*-éthoxy-oxanilides.

2.8. Hydroxyphényl-s-triazines, par exemple : 2,6-bis(2,4-diméthylphényl)-4-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-s-triazine, 2,6-bis(2,4-diméthylphényl)-4-(2,4-dihydroxyphényl)-s-triazine, 2,4-bis(2,4-dihydroxyphényl)-6-(4-chlorophényl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyéthoxy)phényl]-6-(4-chlorophényl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyéthoxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyéthoxyphényl)-6-(4-bromophényl)-s-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-6-(4-chlorophényl)-s-triazine, 2,4-bis(2,4-dihydroxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-s-triazine.

3. Désactivateurs de métaux, par exemple : diamide d'acide N,N'-diphényloxalique, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bisbenzylidène-dihydrazide d'acide oxalique.

4. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphényle et d'alkyle, phosphites de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryl-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite

de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, triphosphite de tristéaryle-sorbitol, 4,4'-diphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle).

5. Composés qui détruisent les peroxydes, par exemple :
 - 5 esters d'acide β -thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécyle, mercapto-benzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis(β -dodécylmercaptopropionate de pentaérythritol.
 - 10 6. Hydroxylamines, par exemple : N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditétradécylhydroxylamine, N,N-dihexadécylhydroxylamine, N,N-dioctadécylhydroxylamine, N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.
 - 15 6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitron, N-éthyl-alpha-méthylnitron, N-octyl-alpha-heptylnitron, N-lauryl-alpha-undécylnitron, N-tétradécyl-alpha-tridécylnitron, N-hexadécyl-alpha-pentadécylnitron, N-octadécyl-alpha-heptadécylnitron, N-hexadécyl-alpha-heptadécylnitron, N-octadécyl-alpha-pentadécylnitron, N-heptadécyl-alpha-heptadécylnitron, N-octadécyl-alpha-hexadécylnitron, nitron dérivée de N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.
 - 20 8. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.
 - 25 9. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, cyanurate de triallyle, dérivés d'urée, dérivés d'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthanes, sels de métaux alcalins et sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que le stéarate de Ca, le stéarate de Zn, le stéarate de Mg, le ricinoléate de Na et le palmitate de K, pyrocatecholate d'antimoine ou pyrocatecholate de zinc.
 - 30 10. Agents de nucléation, par exemple : acide 4-*tert*-butylbenzoïque, acide adipique, acide diphenylacétique.

11. Charges et agents de renforcement, par exemple : carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, graphite.

5 12. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnants, pigments, agents d'avivage optique, ignifugeants, agents antiélectrostatiques, agents gonflants et agents de synergisme sulfurés tels que le thiodipropionate de dilauryle ou le thiodipropionate de distéaryle.

10 13. Benzofurannones et indolinones, par exemple : composés proposés dans les documents US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 et US-A-5 175 312, ou 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 5,7-di-*tert*-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)phényl]benzofuranne-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)benzofuranne-2-one], 5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-éthoxyphényl)benzofuranne-2-one, 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one.

20 Les co-stabilisants, à l'exception des benzofurannones citées en 13 dans la liste, sont ajoutés par exemple à des concentrations de 0,01 à 10 % par rapport au poids total de la matière à stabiliser.

D'autres compositions préférées comprennent, en plus des composants (a) et (b), d'autres additifs, en particulier des antioxydants phénoliques, des stabilisants à la lumière ou des stabilisants de mise en oeuvre.

Des additifs particulièrement préférés sont les antioxydants phénoliques (section 1 de la liste), les amines à empêchement stérique (section 2.6 de la liste), les phosphites et phosphonites (section 4 de la liste), les absorbeurs d'UV (section 2 de la liste) et les composés détruisant les peroxydes (section 5 de la liste).

D'autres additifs (stabilisants) qui sont également particulièrement préférés sont les benzofuranne-2-ones telles que décrites, par exemple, dans les documents US-A-4 325 863, US-A-4 338 244 et US-A-5 175 312.

Un antioxydant phénolique particulièrement intéressant est choisi parmi le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de *n*-octadécyle, le tétrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle, le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de di-*n*-octadécyle, l'isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), le bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de thiodiéthylène, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le bis(3-méthyl-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de 3,6-dioxaoctaméthylène, le 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol, le 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), l'isocyanurate de 1,3,5-tris(2,6-diméthyl-4-*tert*-butyl-3-hydroxybenzyle), le 1,1,3-tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-*tert*-butylphényl)butane, l'isocyanurate de 1,3,5-tris[2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)éthyle], le 3,5-di(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-mésitol, le bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) d'hexaméthylène, la 1-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-*s*-triazine, le N,N'-hexaméthylène-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide), le sel de calcium de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate d'éthyle), le bis[3,3-di(3-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)-butyrate] d'éthylène, le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl-thioglycolate d'octyle, le bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide et le N,N'-bis[2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)éthyl]oxamide.

Un antioxydant phénolique très apprécié est le tétrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de néopentane-tétrayle, le 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de *n*-octadécyle, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, l'isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), le 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol ou le 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol).

Une amine à empêchement stérique particulièrement intéressante est choisie parmi le sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le (3,5-di-*tert*-butyl-

4-hydroxybenzyl)butylmalonate de di(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 3-*n*-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-5 décan-2,4-dione, le nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le 1,2-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-3-oxopipérazine-4-yl)éthane, le 2,2,4,4-tétraméthyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]henéicosane, le produit de polycondensation de la 2,4-dichloro-6-*tert*-octylamino-10 *s*-triazine et de la 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine), le produit de polycondensation de la 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, le produit de polycondensation de la 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-15 tétraméthylpipéridine) et du 1,2-dibromoéthane, le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate de tétrakis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le produit de polycondensation de la 2,4-dichloro-6-morpholino-20 *s*-triazine et de la 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine), le N,N',N",N'''-tétrakis[4,6-bis-(butyl-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)amino)-*s*-triazine-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadécane, le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate mixte de [2,2,6,6-tétraméthyl-25 pipéridine-4-yle/β,β,β',β'-tétraméthyl-3,9-(2,4,8,10-tétraoxaspiro[5.5]undécane)diéthyle], le butane-1,2,3,4-tétracarboxylate mixte de [1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle/β,β,β',β'-tétraméthyl-3,9-(2,4,8,10-tétraoxaspiro[5.5]undécane)diéthyle], le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-30 pipéridine-4-carboxylate) d'octaméthylène, la 4,4'-éthylène-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérazine-3-one), le N-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl-*n*-dodécylsuccinimide, le N-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl-*n*-dodécylsuccinimide, le N-1-acétyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl-*n*-dodécyl-35 succinimide, la 1-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, le sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle),

le succinate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle), la 1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine, le poly{[6-tert-octylamino-s-triazine-2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)imino-hexaméthylène-[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)imino]} et la 2,4,6-tris[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-n-butylamino]-s-triazine.

Une amine à empêchement stérique très appréciée est
10 le sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle),
le sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle),
15 le (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)butylmalonate de
bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle), le produit de
polycondensation de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,2,6,6-tétraméthyl-
4-hydroxypipéridine et d'acide succinique, le produit
de polycondensation de 2,4-dichloro-6-tert-octylamino-
s-triazine et de 4,4'-hexaméthylène-bis(amino-2,2,6,6-
tétraméthylpipéridine), le N,N',N",N'''-tétrakis[4,6-bis-
20 (butyl(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)amino)-
s-triazine-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadécane, le sébacate
de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle),
le succinate de bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-
4-hydroxypipéridine, le poly{[6-tert-octylamino-s-triazine-
25 2,4-diyl][2-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-
4-yl)imino-hexaméthylène-[4-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tétra-
méthylpipéridine-4-yl)imino]} ou la 2,4,6-tris[N-(1-cyclo-
hexyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)-n-butylamino]-
s-triazine.

30 La présente composition peut contenir, de plus,
un autre absorbeur d'UV choisi parmi les benzotriazoles, les
s-triazines, les hydroxybenzophénones, les α -cyanoacrylates,
les oxanilides et les benzoates.

En particulier, la présente composition peut
35 contenir, de plus, une quantité à effet stabilisant d'au
moins un autre 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazole, une autre
tris-aryl-s-triazine ou une amine à empêchement stérique,
ou un mélange d'entre eux.

De préférence, le 2-hydroxyphényl-2H-benzotriazole est choisi parmi

- le 2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-2H-benzotriazole,
- le 2-[2-hydroxy-3,5-di(α , α -diméthylbenzyl)phényl]-2H-
5 benzotriazole,
- le 2-[2-hydroxy-3-(α , α -diméthylbenzyl)-5-octylphényl]-
2H-benzotriazole,
- le 2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-[2-(ω -hydroxy-octa(éthylène-
oxy)carbonyl)éthyl]phényl]-2H-benzotriazole,
- 10 le 5-chloro-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-
2H-benzotriazole,
- le 5-chloro-2-(2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-méthylphényl)-
2H-benzotriazole,
- le 2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole et
- 15 le 2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-[2-(octyloxycarbonyl)éthyl]-
phényl]-2H-benzotriazole.

De préférence, l'autre tris-aryl-*s*-triazine est choisie parmi

- la 2,4-bis(2,4-diméthylphényl)-6-(2-hydroxy-4-octyloxy-
20 phényl)-*s*-triazine,
- la 2,4-diphényl-6-(2-hydroxy-4-hexyloxyphényl)-*s*-triazine,
- la 2,4-bis(2,4-diméthylphényl)-6-[2-hydroxy-4-(3-di/
tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-*s*-triazine et
- la 2-(2-hydroxyéthylamino)-4,6-bis[N-butyl-N-(1-cyclohexyl-
25 oxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)amino]-*s*-triazine.

La présente composition peut contenir, de plus, une quantité à effet stabilisant d'une amine à empêchement stérique.

Les vernis à base de résine alkyde qui peuvent être 30 stabilisés contre l'action de la lumière et de l'humidité selon la présente invention sont les vernis au four classiques qui sont utilisés, en particulier, dans les revêtements pour automobiles (vernis de finition d'automobiles), par exemple les vernis à base de résines alkyde/mélamine 35 et de résines alkyde/acrylique/mélamine (voir : H. Wagner et H.F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), pages 99-123). D'autres agents de réticulation comprennent des résines de glycolurile, des isocyanates bloqués ou des résines époxy.

Les vernis stabilisés selon l'invention sont utilisables aussi bien pour les revêtements de finition métallisés que pour les finitions à teinte unie, notamment dans le cas des retouches de finition, ainsi que pour 5 diverses applications d'enduction de bandes en continu. Les vernis stabilisés selon l'invention sont de préférence appliqués de la manière classique par deux procédés, soit le procédé à couche unique, soit le procédé à deux couches. Dans ce dernier procédé, la couche de base contenant le 10 pigment est appliquée d'abord, puis une couche recouvrante de vernis incolore est appliquée sur celle-ci.

Il est également à remarquer que les composés de la présente invention sont utilisables dans des résines thermodurcissables non catalysées par un acide telles que 15 les résines époxy, époxy-polyesters, vinyliques, alkydes, acryliques et polyesters, facultativement modifiées par du silicium, des isocyanates ou des isocyanurates. Les résines époxy et époxy-polyesters sont réticulées par des agents de réticulation classiques tels que des acides, anhydrides 20 d'acides, amines, etc.. De même, l'époxyde peut être utilisé comme agent de réticulation pour divers systèmes de résines acryliques ou polyesters qui ont été modifiés par la présence de groupes réactifs sur la structure du squelette.

Lorsqu'ils sont utilisés dans des revêtements de 25 finition à deux couches, les composés de la présente invention peuvent être incorporés à la couche incolore ou simultanément à la couche incolore et à la couche de base pigmentée.

Lorsqu'on souhaite obtenir un produit de revêtement 30 soluble dans l'eau, miscible à l'eau ou dispersable dans l'eau, on forme les sels d'ammonium des groupes acides présents dans la résine. Une composition de revêtement en poudre peut être préparée en faisant réagir le méthacrylate de glycidyle avec des alcools choisis.

35 Les présents benzotriazoles sont préparés par des procédés classiques pour la préparation des composés de ce type. La méthode usuelle comporte la diazotation d'une

o-nitraniline substituée, puis la copulation du sel de diazonium résultant avec un phénol substitué et la réduction de l'azobenzène intermédiaire en le benzotriazole correspondant désiré. Les matières de départ convenant pour préparer 5 ces benzotriazoles sont pour la plupart des produits du commerce ou peuvent être préparées par des procédés normaux de synthèse organique.

Bien que les présents benzotriazoles soient particulièrement adaptés à des applications dans les revêtements 10 pour automobiles en raison de leur durabilité accrue, on considère qu'ils doivent également être particulièrement utiles dans d'autres applications où leur meilleure durabilité est nécessaire, comme dans les films solaires, etc.

Par conséquent, un autre objet de l'invention est 15 l'utilisation d'un composé de formule I, III ou IV pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou la lumière.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Mode opératoire général pour la préparation des composés

20 A) 5-(trifluorométhyl)-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-tert-octyl-phényl)-2H-benzotriazole

a. Diazotation du 4-amino-3-nitro-(trifluorométhyl)benzène

Un ballon tricol de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique est chargé avec 41,2 g de 4-amino-3-nitro-(trifluorométhyl)benzène, 52 ml d'acide chlorhydrique concentré 25 et 100 ml d'eau distillée. La solution agitée est refroidie à 5°C et l'on ajoute 17,3 g de nitrite de sodium dissous dans 50 ml d'eau. La solution est agitée entre 0 et 5°C pendant 2 heures, puis filtrée et conservée à -10°C.

30 b. Produit d'addition monoazoïque

Un ballon de 1000 ml équipé d'un agitateur mécanique est chargé avec 40 g d'hydroxyde de sodium dissous dans 200 ml de méthanol et 32,4 g de 2- α -cumyl-4-tert-octylphénol dissous dans 50 ml de xylène. La solution est refroidie 35 à 5°C et l'on ajoute la solution du dérivé diazoïque de 4-amino-3-nitro-(trifluorométhyl)benzène préparée en a.,

entre 0 et 5°C en une période de 2 heures. Ensuite, on ajoute 100 ml de xylène et la phase organique est lavée avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique aqueux, de l'eau, une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et enfin de l'eau.

5 Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu est purifié par chromatographie (gel de silice, heptane: acétate d'éthyle à 95:5) pour donner 42,1 g du produit d'addition sous forme d'une pâte rouge foncé.

c) Réduction du produit d'addition monoazoïque

10 Un ballon de 1000 ml est chargé avec 20 g d'hydroxyde de sodium, 40 ml d'eau, 42,1 g du produit d'addition monoazoïque préparé dans la partie b. et 400 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé à 80°C et l'on ajoute 27 g d'acide formamidine-sulfinique par portions sous agitation. Après 15 1,5 heure, la solution est refroidie à la température ambiante et l'on ajoute 100 ml d'eau. Le pH est ajusté à 7 avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'éthanol est éliminé sous vide et la phase aqueuse est extraite au chlorure de méthylène. Le solvant est ensuite évaporé sous 20 vide et le résidu est purifié par chromatographie (gel de silice, heptane:toluène à 9:1) et cristallisé dans l'éthanol. Le composé du titre est obtenu en une quantité de 5,6 g sous forme d'un solide jaune pâle fondant à 119-121°C.

Exemple 3 (intermédiaire pour l'Exemple 4)

25 2-[2-hydroxy-3-(di-*n*-butylaminométhyl)-5-*tert*-octylphényl]-2H-benzotriazole

Un réacteur tenant la pression est chargé à la température ambiante avec du 2-[2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl]-2H-benzotriazole (30 g, 0,092 mol), du paraformaldéhyde (3 g, 0,0955 mol) et de la di-*n*-butylamine (24,9 g (0,191 mol). Le réacteur est fermé hermétiquement et la température est élevée à 160°C. La masse réactionnelle est maintenue à 160°C pendant quatre heures, puis déversée. Le réacteur est rincé avec du toluène. Le toluène, l'amine et l'eau sont éliminés à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est obtenu en rendement de 96 % (40 g). Ce produit est chromatographié sur gel de silice en utilisant un gradient

d'heptane/acétate d'éthyle comme éluant pour éliminer une trace du benzotriazole intermédiaire de départ n'ayant pas réagi. Le composé du titre est une huile jaune dont la structure est confirmée par RMN de ^1H .

5

Exemple 4

Méthylène-[2-(4-*tert*-octyl-6-2H-benzotriazole-2-yl)phénol]-{2'-(4-*tert*-octyl-6-(5-trifluorométhyl)-2H-benzotriazole-2-yl]phénol}

Un ballon de réaction est chargé avec du trifluoro-10 méthyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole (10 g, 0,025 mol, tel que préparé dans l'Exemple 38 du document GB-2 319 035A), du méthylate de sodium (1,49 g, 0,026 mol) et des xylènes (20 g, 0,187 mol) et le ballon est ensuite chauffé à 160°C. Le composé préparé dans l'Exemple 3 15 (11,75 g, 0,0253 mol) dissous dans 11,8 g de xylènes est introduit goutte à goutte dans la masse réactionnelle en une période de 1 heure. A la fin de l'addition, la masse réactionnelle est chauffée à 205°C, pendant que le xylène, le méthanol et la di-*n*-butylamine sont éliminés par distillation. Après 1 heure à 205°C, la masse réactionnelle est soumise à un vide de 88 kPa pendant trois heures. Après 20 rupture du vide, la masse réactionnelle est refroidie à 100°C et l'on ajoute 100 g d'heptane. La solution est ensuite lavée avec 50 g d'une solution aqueuse à 10 % d'acide chlorhydrique, puis 50 g d'eau. L'heptane est déshydraté et 25 le produit est cristallisé et isolé par filtration. Après lavage du gâteau de filtration à l'heptane, le produit est séché jusqu'à poids constant sous vide. Le composé du titre est obtenu sous forme d'un solide (16 g, rendement de 87 %) 30 fondant à 163-166°C.

Analyse :

Spectrométrie de masse : 727 (M+H) ;

RMN de ^1H (CDCl_3) : δ 0,71 (s, 9H), 0,72 (s, 9H), 1,40 (s, 6H), 1,41 (s, 6H), 1,74 (s, 2H), 1,75 (s, 2H), 35 4,31 (s, 2H), 7,38 (d, 1H), 7,42 (d, 1H), 7,48 (complexe, 2H), 7,68 (dd, 1H), 7,95 (complexe, 2H), 8,08 (d, 1H), 8,29-8,33 (3d, 3H), 11,54 (s, 1H).

Exemple 5

3-(trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle

On suit le mode opératoire général de A), parties a.

5 et b., pour préparer l'intermédiaire monoazoique solide non isolé du composé du titre à partir de 62,5 g de 4-amino-3-nitro-(trifluorométhyl)benzène (4-trifluorométhyl-*o*-nitraniline).

10 Un réacteur est chargé avec l'intermédiaire mono-azoique (84 g, 0,19 mol), des xylènes (116 g, 1,08 mol), de la diéthylamine (100 g, 1,4 mol) et du palladium à 5 % sur charbon (0,5 g, titre de 50 %). On ajoute goutte à goutte de l'hydrazine (27,4 g, 0,56 mol) en une période de deux heures dans un intervalle de température de 15 à 45°C. Après la fin 15 de l'addition, la température est élevée à 80°C et maintenue à cette valeur pendant trois heures. Il est estimé que la réaction est terminée d'après la chromatographie en couche mince. Le catalyseur est enlevé par filtration et le solvant éliminé sous vide en laissant 36 grammes du produit. Après 20 recristallisation dans du méthanol, le composé du titre est obtenu sous forme d'aiguilles jaune clair fondant à 105-107°C.

Analyse :

Spectrométrie de masse : 422 (M+H) ;

25 RMN de ^1H (CDCl_3) : δ 1,51 (s, 9H), 2,71 (t, 2H), 3,02 (t, 2H), 3,71 (s, 3H), 7,26 (d, 1H), 7,69 (dd, 1H), 8,07 (d, 1H), 8,17 (d, 1H), 11,55 (s, 1H).

Exemple 6

Acide 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamique

30 Un réacteur est chargé avec l'ester préparé dans l'Exemple 5 (36 g, 0,088 mol), de l'hydroxyde de sodium (16,4 g, 0,41 mol), de la N-méthylpyrrolidone (12 g, 0,12 mol) et de l'eau (400 g) et le tout est chauffé à 35 100°C. La solution est chauffée au reflux pendant trois heures après quoi la masse réactionnelle est versée dans 500 g d'une solution aqueuse à 10 % d'acide chlorhydrique.

Les solides sont séparés par filtration, lavés à l'eau et séchés jusqu'à poids constant pour donner 31,6 g de produit. Cette matière est recristallisée dans un mélange toluène/acétone pour donner le composé du titre sous forme d'un solide jaune clair fondant à 166°C.

Analyse :

Spectrométrie de masse : 406 (M-H) ;

RMN de ^1H (CDCl_3) : δ 1,50 (s, 9H), 2,78 (t, 2H), 3,04 (t, 2H), 7,26 (d, 1H), 7,65 (dd, 1H), 8,07 (d, 1H), 8,18 (d, 1H), 8,31 (d, 1H), 11,58 (s, 1H).

10

Exemple 7

3-(trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'isooctyle

Un réacteur est chargé avec l'acide préparé dans l'Exemple 6 (8 g, 0,02 mol), EXXAL® (isomères d'isooctanol, Exxon, 5 g, 0,038 mol), de l'acide *p*-toluènesulfonique hydraté (0,5 g, 0,0026 mol) et des xylènes (100 ml) et le mélange est chauffé au reflux pendant six heures. La CCM indique le moment où la réaction est terminée. Le solvant est éliminé et l'huile résultante est chromatographiée sur gel de silice. Le composé du titre est obtenu en un rendement de 99,5 % sous forme d'une huile jaune clair.

Analyse :

Spectrométrie de masse : 520 (M+H) ;

25 RMN de ^1H (CDCl_3) : δ 0,73-1,79 (complexe large, 15H), 1,51 (s, 9H), 2,71 (t, 2H), 3,02 (t, 2H), 4,10 (complexe, 2H), 7,27 (d, 1H), 7,69 (dd, 1H), 8,08 (d, 1H), 8,18 (d, 1H), 8,30 (s, 1H), 11,55 (s, 1H).

Exemple 8

30 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole

En suivant le mode opératoire général de A) 1, on utilise 62,5 g de 4-amino-3-nitro-(trifluorométhyl)benzène pour préparer 42,5 g du composé du titre qui est obtenu sous forme de cristaux jaunes fondant à 100,5-101,5°C.

Analyse :

RMN de ^1H (CDCl_3) : δ 0,79 (s, 18H), 1,45 (s, 9H), 1,54 (s, 3H), 1,56 (s, 3H), 1,82 (s, 2H), 2,12 (s, 2H),

7,44 (d, 1H), 7,66 (dd, 1H), 8,10 (d, 1H), 8,30 (s, 1H), 8,32 (s, 1H), 11,55 (s, 1H).

Exemple 9

5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3-allyl-5-*tert*-octylphényl)-5 2H-benzotriazole

Un réacteur est chargé avec le composé préparé dans l'Exemple 38 du document GB-2 319 035A (13,01 g, 0,033 mol), de l'hydroxyde de potassium (2,37 g, 0,036 mol) et de l'éthanol (60 ml) et le mélange est agité à la température 10 ambiante pendant deux heures. On ajoute du bromure d'allyle (4,84 g, 0,039 mol) et de l'iodure de potassium (0,34 g, 0,002 mol) au mélange réactionnel qui est chauffé à 85°C. Après maintien à 85°C pendant 4,5 heures, le solvant est éliminé et remplacé par 100 ml d'heptane. Le mélange est 15 lavé trois fois avec 40 ml d'eau. Le solvant est ensuite éliminé en laissant 14,2 g de l'éther de O-allyle correspondant sous forme d'un solide d'un blanc cassé.

Analyse :

20 RMN de ^1H (CDCl_3) : δ 0,78 (s, 9H), 1,41 (s, 6H), 1,77 (s, 2H), 4,60-4,65 (d, 2H), 5,16-5,34 (m, 2H), 5,86-6,00 (m, 1H), 7,06-7,11 (d, 1H), 7,49-7,54 (dd, 1H), 7,61-7,67 (m, 2H), 8,08-8,12 (d, 1H), 8,35 (s, 1H).

Le composé O-allylé (14,2 g) tel que préparé ci-dessus est placé dans un réacteur et chauffé à 190-195°C et maintenu à cette température pendant cinq heures. Une chromatographie instantanée sur colonne est effectuée avec du gel de silice et un mélange acétate d'éthyle/heptane comme éluant pour donner le composé du titre en une quantité 30 de 12,2 g sous forme d'une huile jaune.

Analyse :

Spectrométrie de masse : 432 (M+H)

35 RMN de ^1H (CDCl_3) : δ 0,78 (s, 9H), 1,46 (s, 6H), 1,81 (s, 2H), 3,53-3,64 (d, 2H), 5,06-5,20 (m, 2H), 6,02-6,18 (m, 1H), 7,29-7,34 (d, 1H), 7,66-7,72 (dd, 1H), 8,05-8,12 (d, 1H), 8,29-8,35 (m, 2H), 11,17 (s, 1H).

Exemple 10

2,2'-méthylène-bis[6-(5-pentafluoroéthyl-2H-benzotriazole-2-yl)-4-*tert*-octylphénol]

En suivant un mode opératoire de synthèse analogue
5 aux Exemples 3 et 4, la base de Mannich de 5-pentafluoro-
éthyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole est
préparée et utilisée *in situ* pour produire le composé du
titre.

Exemple 11 (expérience comparative)

10 2-(2-hydroxy-5-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en suivant le mode opératoire général de A) en partant avec la *o*-nitraniline et le 4-trifluorométhylphénol. Une purification rigoureuse du produit brut sur gel de silice (heptane/acétate d'éthyle à 15 4:1), suivie d'une recristallisation dans l'heptane donne le composé du titre sous forme d'un solide jaune fondant à 119-120°C. La structure est confirmée par spectroscopie IV, spectrométrie de masse et RMN de ¹H.

Analyse :

20 Spectrométrie de masse : m/z 279 ;

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ 7,31 (d, 1H), 7,54 (m, 2H),
7,61 (dd, 1H), 7,97 (m, 2H), 8,74 (d, 1H), 11,75
(s, 1H) ;

Absorption UV (acétate d'éthyle) λ_{max} 328, ε 20 500.

25 Exemple 12

5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-
5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en faisant réagir l'ester de l'Exemple 5 avec de l'hydrure de lithium et d'aluminium selon le mode opératoire de l'Exemple 19 du brevet des E.U.A. N° 5 280 124. Le composé du titre est obtenu en un rendement de 80 % sous forme d'un solide fondant à 90-91°C.

Exemple 13

5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-

35 5-(3-méthacroyloxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé par la réaction du composé de l'Exemple 12 avec le chlorure de méthacryole en présence de triéthylamine dans le toluène.

Exemples 14 à 17

En suivant le mode opératoire général de l'Exemple 12, on prépare les composés suivants de formule III où n est 1, m est 2 et E₅ est un groupe hydroxyle.

5

Exemple	G ₁	G ₂	E ₁
14	Cl	F	tert-butyle
15	H	CF ₃	phényle
16	H	CF ₃	allyle
17	H	C ₂ F ₅	α-cumyle

10

Exemple 18

5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-tert-butyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en suivant le mode opératoire général de A) en remplaçant le 2-α-cumyl-4-tert-octylphénol par le 2-tert-butyl-4-(2-hydroxyéthyl)phénol.

Exemple 19

5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en suivant le mode opératoire général de A) 1, en remplaçant le 2-α-cumyl-4-tert-octylphénol par le 4-(2-hydroxyéthyl)phénol.

Exemple 20

5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphényl)-2H-benzotriazole

En suivant le mode opératoire général de A) 1, on utilise 47,1 g de 2,4-di-tert-butylphénol pour préparer 14,1 g du composé du titre sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 131-133°C.

Exemple 21

30 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-tert-butyl-5-(3-aminopropyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en faisant réagir l'amide de l'acide de l'Exemple 6 avec l'hydrure de lithium

et d'aluminium dissous dans l'éther de diéthyle selon le mode opératoire général de l'Exemple 19 du brevet des E.U.A. N° 5 280 124.

Exemple 22

- 5 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-(3-méthacroylaminopropyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en faisant réagir le composé de l'Exemple 21 avec le chlorure de méthacryole en présence de triéthylamine dans du toluène.

10 Exemple 23

Mélange isomère de méthacrylate de 3-[3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy]-2-hydroxypropyle et de méthacrylate de 2-[3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-

- 15 5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy]-3-hydroxypropyle
En suivant le mode opératoire général de l'Exemple 25 du brevet des E.U.A. N° 5 280 124, on prépare les composés du titre à partir de l'acide du présent Exemple 6 et de méthacrylate de glycidyle en présence de bromure de téra-
20 butylammonium dissous dans du toluène.

Exemples 24 à 29

En suivant le mode opératoire général de l'Exemple 23, on prépare les composés suivants de formule III où n est 1, m est 2 et E₅ est un mélange de

- 25 -OCH₂CHOHCH₂OCOC(CH₃)=CH₂ et -OCH(CH₂OH)CH₂OCOC(CH₃)=CH₂.

Exemple	G ₁	G ₂	E ₁
24	Cl	F	α-cumyle
25	H	C ₂ F ₅	phényle
26	H	CF ₃	hydrogène
30	27	CF ₃	cyclohexyle
	28	CF ₃	<i>tert</i> -octyle
	29	F	phényle

Exemple 30Résultats d'Absorption d'UV

Le Tableau suivant met en évidence la meilleure absorption des composés de la présente invention pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm. Bien que la valeur λ_{\max} des présents composés ne soit pas toujours notablement décalée par rapport à celle des benzotriazoles non substitués, l'absorbance est beaucoup plus grande, comme indiqué par l'absorbance à λ_{\max} . Dans les exemples suivants, 10 l'absorbance à 375 nm est rapportée pour des concentrations de 20 mg/l. Il ne s'agit pas du coefficient d'extinction molaire.

Composé*	λ_{\max} nm	ϵ à λ_{\max}	Absorbance à 375 nm
A	345	16 500	0,28
B	362	17 300	0,50
C	359	14 100	0,42
D	348	15 000	0,35
E	358	15 700	0,42
F	328	20 700	0,03
G	351	13 488	0,43
H	354	12 494	0,36

- * A est le 2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- B est le 5-phénylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- C est le 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- E est le 5-carbométhoxy-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

F est le 2-(2-hydroxy-5-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole.

G est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole.

5 H est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'isooctyle.

Il est à noter que le composé F, préparé dans l'Exemple 11, est étroitement apparenté aux composés révélés dans le document japonais Sho 47-15210 et présente une 10 mauvaise absorbance de la région du rouge. C'est une propriété indésirable pour les absorbeurs d'UV dont l'absorbance dans les régions supérieures (au-dessus de 350 nm) des spectres UV sont d'une importance capitale.

Exemple 31

15 Données colorimétriques de teinte jaune

Les exemples suivants montrent la différence de couleur entre certains des présents composés, telle que mesurée par un appareil Macbeth Color-Eye à une concentration de 30 mg/100 ml dans l'acétate de butyle. Il est 20 indiqué la couleur relative des benzotriazoles ayant divers substituants à la position 5 du noyau benzo et aux positions 3 et 5 du noyau phénylique. Dans le tableau, les composés sont énoncés par ordre de valeur b croissante. L'appareil mesure la teinte jaune exprimée par b et DE est la valeur 25 correspondante de l'Indice de Jaune.

5

Composé*	b	DE
A	-0,02	0,07
H	0,54	0,72
D	1,05	1,28
E	1,85	2,25
C	2,84	3,35
B	3,75	4,42

* A est le 2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

- 10 B est le 5-phénylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- C est le 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- 15 E est le 5-carbométhoxy-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- F est le 2-(2-hydroxy-5-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole.
- 20 G est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole.
- H est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'isooctyle.

25 Les composés semblablement substitués sur le noyau benzo par un groupe accepteur d'électrons, mais n'ayant pas de groupement α -cumyle à la position 3 du noyau phénylique, ont une meilleure couleur que les composés ayant un groupe α -cumyle à cette position.

Exemple 32

30 Données colorimétriques de teinte jaune

Les composés suivants mettent en évidence la plus faible couleur d'une composition de résine polymère contenant

un benzotriazole substitué par un groupe trifluorométhyle sur le noyau benzo comparativement à un benzotriazole similaire substitué par un groupement sulfonyle.

Les additifs d'essai sont mélangés à sec avec des 5 pastilles de polycarbonate (MAKROLON® 2608-1000, Bayer) en utilisant un mélangeur Turbula. Les mélanges secs sont extrudés et granulés en utilisant une extrudeuse à simple vis fonctionnant à 274-288°C. Les granulés sont séchés pendant une nuit dans une étuve à vide et moulés en plaques 10 d'essai de 5,08 cm x 5,08 cm x 0,32 cm en utilisant une machine de moulage par injection fonctionnant à 274-288°C. La couleur des plaques d'essai est mesurée en valeurs 15 d'indice de jaune sur dix plaques en utilisant un spectrophotomètre suivant la méthode ASTM D-1925, et la valeur moyenne est rapportée dans le tableau ci-dessous.

Formulation*	Indice de Jaune
0,08 % de phosphite	4,5
0,08 % de phosphite plus 0,3 % d'absorbeur d'UV J	7,9
20 0,08 % de phosphite plus 0,3 % d'absorbeur d'UV K	7,4

* Le phosphite est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle).

25 J est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-octyl-phényl)-2H-benzotriazole.

K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

Les additifs sont mélangés à sec avec des granulés de polycarbonate (LEXAN® 141-111N, General Electric) en 30 utilisant un mélangeur Turbula. Les mélanges secs sont extrudés et granulés en utilisant une extrudeuse à simple vis fonctionnant à 274°C. Les granulés sont séchés pendant

une nuit dans une étuve à vide et moulés en plaques d'essai de 5,08 cm x 5,08 cm x 0,32 cm en utilisant un appareil de moulage par injection fonctionnant à 274-288°C. La couleur des plaques d'essai est mesurée en valeurs d'indice de jaune 5 sur huit plaques en utilisant un colorimètre et la valeur moyenne est rapportée ci-dessous.

Formulation*	Indice de Jaune
Témoin non stabilisé	6,8
0,3 % d'absorbeur d'UV K	8,2
10 0,3 % d'absorbeur d'UV L	7,5
0,3 % d'absorbeur d'UV M	13,0
0,3 % d'alkylsulfonyl- benzotriazole	24,2

* K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-
15 2H-benzotriazole.

L est le 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphényl)-
2H-benzotriazole.

M est le 5-chloro-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylyphényl)-
2H-benzotriazole.

20

Exemple 33

Cet exemple démontre le manque de durabilité d'un benzotriazole représentatif substitué par un groupe donneur d'électrons sur le noyau phénoxy en considérant un benzotriazole du commerce dans une composition de revêtement.

25

Un vernis acrylique incolore thermodurcissable à haut extrait sec est préparé en mélangeant une résine polyol acrylique d'essai et de l'hexaméthoxyméthylmélamine (Resimene® 747, Monsanto) en un rapport des matières sèches de 60/40. On ajoute de l'acide dodécylbenzènesulfonique 30 (Nacure® 5225, King Industries) comme catalyseur en une concentration de 0,70 % en poids. On ajoute un adjuvant

d'écoulement, Modaflow® (Monsanto), en une concentration de 0,25 % en poids pour former un système modèle de résine de mélamine acrylique.

Le vernis incolore modèle est dilué avec du xylène jusqu'à une viscosité de 26-27 secondes en utilisant une coupe Zahn N° 2 et appliqué par un pulvérisateur à air classique à 345 kPa sur une lame de quartz mesurant 2,54 cm × 7,62 cm. Le durcissement est effectué par cuisson de la lame pendant 30 minutes à 127°C. Le vernis incolore est stabilisé avec 1 % en poids d'un stabilisant à la lumière du type amine à empêchement stérique, le sébacate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yle) (TINUVIN® 123, Ciba-Geigy). Les divers absorbeurs d'UV du type benzotriazole à l'essai sont incorporés au vernis incolore en une concentration de 5 mmol % en poids. L'épaisseur de couche sur les lames de quartz varie de 0,029 à 0,036 mm.

Les couches sur les lames de quartz sont soumises à un essai de vieillissement accéléré dans les conditions suivantes dans un appareil Weather-O-Meter à arc au xénon avec une irradiance réglée à 6500 W, en utilisant un filtre intérieur en quartz et extérieur en borosilicate de type S. Le cycle d'irradiation est comme suit : 40 minutes d'irradiation directe sans pulvérisation d'eau, puis 20 minutes de lumière avec pulvérisation avant, puis 60 minutes d'irradiation lumineuse et enfin 60 minutes d'obscurité avec pulvérisation arrière (condensation). Les réglages sont fixés à $0,55 \text{ W/m}^2$ à 340 nm, 1,98 kJ/h. Dans la période de lumière, la température du panneau noir est réglée à $70 \pm 2^\circ\text{C}$. L'humidité relative est de 50 à 55 % dans la période de lumière et de 100 % dans la période d'obscurité. Le tableau ci-dessous donne l'absorbance de la bande UV à grande longueur d'onde en fonction du nombre d'heures de vieillissement accéléré par l'arc au xénon.

Pour suivre la perte d'absorbeurs d'UV par les couches incolores, les spectres UV sont mesurés initialement et après vieillissement accéléré à intervalles de temps réguliers. Le spectrophotomètre UV mesure l'absorbance

linéairement jusqu'à 5,5 unités d'absorbance en utilisant une technique d'atténuation du faisceau de référence.

Il est supposé que les produits de dégradation de l'absorbeur d'UV n'influent pas sur le spectre UV. Cette 5 hypothèse est contrôlée en suivant le rapport des absorbances de la bande à environ 300 nm et de la bande à environ 340 nm. Le rapport ne change pas lors du vieillissement de l'échantillon. Ceci suggère que le spectre UV des couches vieillies correspond à la quantité d'absorbeur d'UV restant 10 dans la couche, les produits de photodégradation ayant très peu d'influence, sinon aucune, sur le spectre.

Des composés représentatifs du type benzotriazole à l'essai sont incorporés à une résine de mélamine acrylique thermodurcissable à haut extrait sec à des concentrations de 15 1,93 à 3 % en poids pour donner des concentrations molaires égales du benzotriazole à l'essai dans une même épaisseur de couche et suffisantes pour donner une absorbance initiale d'environ 2,0 unités d'absorbance. Les échantillons d'essai sont exposés pendant 1002 heures.

20

Composé*	Perte d'unités d'absorbance
A	0,28
N	1,58

* A est le 2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

25 N est le 2-(2-hydroxy-4-*n*-butoxyphényl)-2H-benzotriazole.

Il est clair que la présence d'un groupe donneur d'électrons sur le noyau phénoxy du benzotriazole affecte défavorablement la durabilité dudit benzotriazole.

Exemple 24

30 La durabilité de benzotriazoles représentatifs dans des substrats thermoplastiques est déterminée en incorporant divers composés à l'essai dans des pellicules de résines

polycarbonates coulées au solvant. Les pellicules libres sont montées dans des supports en carton, fixées dans des cadres métalliques et exposées dans un Weather-O-meter à arc au xénon Atlas C165 dans des conditions sèches selon ASTM 5 G26 pendant 1100 et 2200 heures d'exposition. La perte d'absorbeur d'UV est déterminée en contrôlant la perte d'absorption UV caractéristique comme décrit précédemment. L'efficacité est déterminée par un changement de couleur ou d'intégrité physique de la pellicule.

10 On dissout du polycarbonate en paillettes (LEXAN® 145, General Electric) dans du chlorure de méthylène à la température ambiante en même temps que 1 à 3 % en poids du benzotriazole à l'essai, par rapport au poids du polycarbonate. Des pellicules sont coulées en utilisant une 15 barre à étaler calibrée pour former une pellicule de 25,4 micromètres d'épaisseur après séchage.

20 Les résultats d'essai suivants montrent l'augmentation durabilité obtenue avec un benzotriazole substitué par un groupe trifluorométhyle à la position 5 du noyau benzo. Ces résultats reflètent ceux obtenus avec les essais sur revêtements.

Composé* (% en poids)	Absorbance (max) Perte à λ_{max} après 550 heures
K (2,5)	0,119 (343 nm)
G (2,18)	0,025 (352 nm)
O (2,35)	0,042 (352 nm)

* K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di-*α*-cumylphényl)-2H-benzotriazole.

25 G est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole.

O est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle.

Exemple 35

En suivant le mode opératoire de l'Exemple 34, cet exemple montre l'accroissement de la durabilité dans la pellicule de polycarbonate d'un benzotriazole substitué par 5 un groupe trifluorométhyle en position 5 sur le noyau benzo après exposition pendant 2000 heures dans le Weather-O-meter Atlas C165.

10	Composé* (% en poids)	Absorbance (max)		Perte d'unités	% de perte
		0 h	2000 h		
	U (2,19)	2,654 (352 nm)	2,638	0,016	0,6
	V (1,81)	2,454 (344 nm)	2,270	0,184	7,5

* U est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

V est le 2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl-2H-benzotriazole.

15

Exemple 36

Les résultats apparaissant dans l'exemple suivant indiquent le changement de couleur des pellicules de polycarbonate exposées selon le mode opératoire de l'Exemple 35, comme mesuré sur un spectrophotomètre ACS à grande surface de vision, composante spectrale incluse d/8, observateur à 10°, avec indice de jaune mesuré selon ASTM D1925 après 2000 heures d'exposition.

Ces résultats corroborent les avantages constatés pour le présent composé en ce qui concerne la stabilité et 25 la couverture spectrale, qui apportent un accroissement direct de qualité fonctionnelle des pellicules en résine polycarbonate.

Composé* (% en poids)	Différence d'indice de jaune
J (2,19)	2,9
U (1,81)	4,0

5 * J est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole (composé de l'Exemple 38 du document GB 2 319 035A).

U est le 2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

10 Le composé à l'essai J est clairement moins coloré que le composé U de l'art antérieur.

Exemple 37

L'exemple suivant met en évidence une amélioration de la protection de couleur d'une formulation de polyacétal pigmentée au moyen d'un benzotriazole substitué par un groupe trifluorométhyle à la position 5 du noyau benzo.

Les additifs à l'essai sont mélangés à sec avec des granulés de polyacétal (DELRIN® 500P NC010, DuPont) en utilisant un mélangeur Turbula. Le mélange sec est extrudé et granulé en utilisant une extrudeuse à double vis à une température de masse fondu d'environ 210°C. Les granulés sont moulés en plaques d'essai (5,08 cm x 5,08 cm x 0,152 cm) au moyen d'une machine de moulage par injection fonctionnant à 204-216°C. Les plaques sont exposées dans un Weather-O-meter à arc au xénon selon la méthode d'essai automobile SAE J1885. L'exposition est mesurée en termes d'irradiation totale, mesurée en kilojoules par mètre carré (kJ/m²). Le changement de couleur dans les échantillons exposés est déterminé en mesurant la couleur des échantillons exposés comparativement aux échantillons non exposés, comme exprimé par la différence de couleur (ΔZ), selon ASTM D2244. Les quantités sont indiquées en % en poids.

	Quantité*	Témoin	Échantillon d'essai
	Polyacétal	98,8 %	98,8 %
	Pigment (CHROMOPHTAL® Red G)	0,30 %	0,30 %
5	Amine à empêchement stérique	0,25 %	0,25 %
	Benzotriazole K	0,60 %	--
	Benzotriazole D	--	0,60 %
	ACRAWAW C	0,05 %	0,05 %
10	Différence de couleur (ΔE) après 600 kJ/m^2	6,8	5,8
	après 900 kJ/m^2	11,7	10,0
	après 1240 kJ/m^2	22,5	20,0

* L'amine à empêchement stérique est le 2-butyl-2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate

15 de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle).

K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

20

Exemple 38

Les exemples suivants démontrent l'efficacité supérieure d'un benzotriazole substitué par un groupe trifluorométhyle à la position 5 du noyau benzo pour protéger du polytéraphthalate de butylène, comme mesuré 25 par la rétention du brillant.

Les additifs à l'essai sont mélangés à sec avec des granulés de polytéraphthalate de butylène (VALOX® 315-1001, General Electric) en utilisant un mélangeur Turbula. Les mélanges secs sont extrudés et granulés en utilisant une

extrudeuse à double vis à 241-254°C. Les granulés sont moulés en plaques d'essai de 5,08 cm x 5,08 cm x 0,152 cm en utilisant une machine de moulage par injection fonctionnant à 246-268°C. Les plaques sont exposées dans un Weather-O-meter à arc au xénon selon la méthode d'essai A de ASTM G26. Le brillant est mesuré à 60° sur les échantillons exposés et non exposés en utilisant un brillancemètre selon ASTM D523. Rétention de brillant % = (brillant de l'échantillon exposé/ brillant de l'échantillon non exposé) x 100. Les quantités sont exprimées en % en poids.

Quantité*	Témoin	Échantillon d'essai
Polytéraphthalate de butylène	98,35 %	98,35 %
Bioxyde de titane	1,00 %	1,00 %
Phénol à empêchement stérique	0,05 %	0,05 %
15 Phosphite	0,10 %	0,10 %
Benzotriazole K	0,50 %	--
Benzotriazole D	--	0,60 %
Rétention du brillant %		
Après 500 h d'exposition	89 %	94 %
20 Après 750 h d'exposition	65 %	82 %

* Le phénol à empêchement stérique est le bis(3-méthyl-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate) de 3,5-dioxaoctaméthylène.

25 Le phosphite est le phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butyl-phényle).

K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

Exemple 39

Des pellicules de polystyrène (polystyrène cristallin fourni par Chevron, exempt de stéarate de zinc et d'huile minérale) sont coulées au solvant à partir de 5 solutions dans le chlorure de méthylène. Ces pellicules sont exposées à la lumière UV comme décrit dans l'Exemple 34. Les échantillons ne contiennent pas de stabilisant du type amine à empêchement stérique et leur changement de couleur est contrôlé après 1000 heures d'exposition, pour déterminer la 10 perte d'absorbeur d'UV et l'intégrité physique (fendillement ou rupture destructrice des pellicules). L'exposition est arrêtée après 1500 heures.

Composé* (% en poids)	Exposition 1000 heures et 1500 heures	
	Indice de jaune	Intégrité de pellicule
15 Composé de l'Exemple 38 (2,19 %) du document GB 2 319 035A	6,2	pellicule intacte
Composé U	6,9	rupture de pellicule
Composé K	9,2	fendillement de pellicule

20 * Le composé U est le 2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

Le composé K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

25 Les produits provenant de la dégradation du polystyrène absorbent dans l'ultraviolet, en rendant difficiles les tentatives de mesure des absorbeurs d'UV. Les résultats colorimétriques obtenus après 1000 heures d'exposition montrent l'efficacité du présent composé de l'Exemple 2.

Après 1500 heures d'exposition, les pellicules contenant les composés A et P présentent une importante dégradation tandis que la pellicule contenant le présent composé de l'Exemple 2 est encore intacte.

5

Exemple 40

Des pellicules de polycarbonate ayant environ 25,4 micromètres d'épaisseur et contenant un absorbeur d'UV sont préparées en dissolvant des granulés de polycarbonate (LEXAN® 145, General Electric) et des absorbeurs d'UV dans du chlorure de méthylène et en coulant les pellicules sur une plaque de verre en utilisant une barre à étaler. Les pellicules sont exposées pendant 2000 heures dans un Weather-O-meter à arc au xénon selon la méthode d'essai C de ASTM G26 et le changement de couleur (Δ IJ) est noté comparativement à des pellicules non exposées.

Échantillon* (5 % en poids)	Δ IJ
Composé W	6,0
Composé P	4,4

20 * Le composé W est le 2,2'-méthylène-bis[6-(2H-benzotriazole-2-yl)-4-*tert*-octylphénol].
Le composé P est le 2,2'-méthylène-bis[6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-4-*tert*-octylphénol].

25 Le présent composé donne clairement une meilleure couleur à la composition de polycarbonate que le Composé W.

Exemple 41

5-(trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- α -cumyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole

30 Le composé du titre est préparé en suivant le mode opératoire général de A), en remplaçant le 2- α -cumyl-4-*tert*-octylphénol par le 2- α -cumyl-4-(2-hydroxyéthyl)phénol.

Exemple 42

Le tableau suivant montre la meilleure absorption offerte par les composés de la présente invention aux longueurs d'onde supérieures à 350 nm. Bien que la valeur 5 λ_{\max} des présents composés ne soit pas toujours notablement décalée par rapport à celle des benzotriazoles non substitués, l'absorbance est beaucoup plus grande, comme indiqué par l'absorbance à λ_{\max} . Dans les exemples suivants, l'absorbance à 375 nm est rapportée pour des concentrations 10 de 20 mg/l. Il ne s'agit pas du coefficient d'extinction molaire.

Composé*	λ_{\max} , nm	ϵ à λ_{\max}	Absorbance à 375 nm
P	357	20 628	0,44
Q	349	23 908	0,37

15 * P est le 2,2'-méthylène-bis[6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-4-tert-octylphénol].
Q est le méthylène-2-[4-tert-octyl-6-(2H-benzotriazole-2-yl)phénol]-2'-[4-tert-octyl-6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)phénol].

20 Ceci démontre qu'en éliminant l'un des groupes accepteurs d'électrons du dimère, la couleur du dimère est notablement réduite sans compromettre son absorption jusqu'à 400 nm.

Exemple 43

25 La durabilité de benzotriazoles représentatifs dans des substrats thermoplastiques est déterminée en incorporant divers composés à l'essai dans des pellicules coulées au solvant d'une résine de poly(méthacrylate de méthyle) (PMAM). Les pellicules libres sont montées dans des supports 30 en carton, fixées dans des cadres métalliques et exposées dans un Weather-O-meter à arc au xénon Atlas C165 dans des conditions sèches selon ASTM G26 pendant 1100 et 2200 heures d'exposition. La perte d'absorbeur d'UV est déterminée

en contrôlant la perte d'absorption d'UV caractéristique comme décrit précédemment. L'efficacité est mesurée par un changement de couleur de la pellicule, ou une perte d'absorbance de l'absorbeur d'UV à λ_{max} .

5 Du poly(méthacrylate de méthyle) de poids moléculaire moyen, fourni par Aldrich, est dissous dans du chlorure de méthylène à la température ambiante avec 1 à 3 % en poids du benzotriazole à l'essai, par rapport au polymère. Les pellicules sont coulées en utilisant une barre à étaler 10 calibrée pour former une pellicule de 25,4 micromètres d'épaisseur après séchage.

Les résultats d'essai suivants montrent l'augmentation de la durabilité obtenue avec un benzotriazole substitué par un groupe trifluorométhyle à la position 5 15 du noyau benzo. Ces résultats reflètent ceux obtenus avec les essais sur revêtements.

Composé* (% en poids)	Absorbance (max) Perte à λ_{max} après 550 heures
K (2,5)	0,085 (342 nm)
G (2,18)	0,040 (352 nm)
O (2,35)	0,033 (352 nm)

* K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di-*a*-cumylphényl)-2H-benzotriazole.

25 G est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole.

O est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle.

Exemple 44

30 Mesures de vitesse de déperdition dans une pellicule de polyuréthane

Dans ces expériences, on utilise un polyol acrylique (RK 4037, DuPont) qui contient 75 % de matière sèche dans

la méthylamylcétone. Le poids moléculaire est de 7000-9000 et l'indice d'hydroxyle est de 145. A 595 g du polyol acrylique, on ajoute 26,2 g d'acétate de butyle, 5,8 g d'acétate d'éthyle et 0,4 g de FC 430 concentré à 50 % 5 (adjuvant de réglage d'écoulement, 3M). On ajoute au mélange 0,75 g de TINUVIN® 123, 1 % en poids par rapport à la matière sèche de résine. A 2,43 g du mélange ci-dessus, on ajoute 0,9 g de DESMODUR® N-3390, un polyisocyanate aliphatique, à 90 % de matière sèche, de Bayer. L'absorbeur 10 d'UV est incorporé au composant polyol acrylique. Le polyuréthane formé est appliqué sous forme d'une couche sur un disque en quartz par projection rotative à 1000 tr/min pendant deux secondes. La couche humide est durcie à 127°C pendant 30 minutes.

15 Les spectres UV sont relevés en utilisant un spectrophotomètre UV λ-9 de Perkin Elmer tous les 0,5 nm à 120 nm/min en utilisant une largeur de fente de 2 nm.

Les vitesses de déperdition sont mesurées sur une couche de 35,6 µm. L'absorbance dans la bande d'absorption 20 UV à grandes longueurs d'onde est d'environ 2,3 avant le vieillissement accéléré. Le vieillissement accéléré est effectué selon SAE J-1960 (conditions extérieures d'exposition aux intempéries des automobiles) : 852,5 watts/m² à 340 nm en utilisant des filtres intérieur et extérieur 25 en borosilicate. Irradiation directe pendant 40 min sans pulvérisation d'eau ; 20 min de lumière avec pulvérisation avant ; 60 min de lumière et 60 min d'obscurité avec pulvérisation arrière (condensation). La température du panneau noir dans la période de lumière est de 70±2°C et 30 l'humidité relative de 50 à 55 % dans la période de lumière et de 100 % dans la période d'obscurité. La perte de l'absorbance dans la bande des grandes longueurs d'onde est contrôlée toutes les 200 heures environ.

Résultats de vieillissement accéléré
d'une pellicule de polyuréthane
Perte d'absorbance aux grandes longueurs d'onde

5	Temps, heures	Composé*		
		A	S	T
	0	2,5173	2,1556	2,5664
	207	2,4392	2,1892	1,4549
	397	2,3814	2,1149	1,0857
	628	2,312	2,1262	0,6588
10	857	2,2546	2,0912	0,3733
	998	2,226	2,0645	0,298

* A est le 2-(2-hydroxy-3- α -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

15 S est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

T est la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone.

Exemple 45

5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole

20 Le composé du titre est préparé selon le mode opératoire général A) à partir du 4-amino-3-nitro(trifluorométhyl)benzène et du 4-(3-hydroxypropyl)phénol, sous forme d'un solide presque blanc fondant à 113-114°C après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice.

Exemple 46

5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-propionyloxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé de l'Exemple 45, l'acide propionique et une quantité catalytique d'acide *p*-toluènesulfonique dissous

dans du toluène sont chauffés au reflux pendant six heures en utilisant un séparateur de Dean-Stark pour éliminer l'eau à mesure qu'elle se forme. Le toluène est éliminé par distillation. Le résidu est dissous dans un mélange heptane/ 5 acétate d'éthyle, lavé deux fois à l'eau, puis concentré. Le produit brut est recristallisé dans l'heptane après filtration à travers un petit tampon de gel de silice pour donner le composé du titre sous forme d'un solide jaune clair fondant à 58-59°C.

10

Exemple 47

5-pentafluoroéthyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-butylphényl)-
2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé selon le mode opératoire général suivi pour préparer les benzotriazoles à 15 partir de la 2-nitro-4-pentafluoroéthylaniline et du 4-*tert*-butylphénol.

Exemple 48

Méthylène-2-[4-*tert*-octyl-6-(2H-benzotriazole-2-yl)phénol]-
2'-(4-*tert*-butyl-6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-
20 2-yl)phénol]

Le composé du titre est préparé à partir de 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole qui est préparé selon le mode opératoire général A) et qui a un point de fusion de 78-81°C et du 2-(2-hydroxy- 25 5-*tert*-octylphénol)-2H-benzotriazole selon le mode opératoire général de l'Exemple 10 sous forme d'un solide jaune clair fondant à 157-159°C après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice.

Exemple 49

30 Les résultats apparaissant dans les exemples suivants indiquent le changement de couleur des pellicules de polycarbonate exposées selon le mode opératoire de l'Exemple 34, comme mesuré sur un spectrophotomètre ACS, grande surface de vision, composante spectrale incluse d/8, 35 observateur à 10°, avec un indice de jaune mesuré selon ASTM D1925 après 550 heures d'exposition.

Ces résultats corroborent les avantages constatés pour les présents composés en ce qui concerne la stabilité et la couverture spectrale, qui apportent un accroissement direct de qualité fonctionnelle des pellicules de résine 5 polycarbonate.

Composé*	Δ d'indice de jaune après 550 heures
Témoin à blanc	4,95
K (2,5)	0,79
O (2,35)	0,70
G (2,18)	0,35

* K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- α -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

10 O est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle.

15 G est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole.

Exemple 50

Les résultats apparaissant dans les exemples suivants indiquent le changement de couleur de pellicules 20 de poly(méthacrylate de méthyle) exposées selon le mode opératoire de l'Exemple 43, comme mesuré sur un spectrophotomètre ACS, grande surface de vision, composante spectrale incluse d/8, observateur à 10°, avec un indice de 25 jaune mesuré selon ASTM D1925 après 550 heures d'exposition.

Ces résultats corroborent les avantages constatés pour les présents composés en ce qui concerne la stabilité et la couverture spectrale, qui apportent un accroissement direct de qualité fonctionnelle des pellicules de poly- 30 (méthacrylate de méthyle).

Composé* (% en poids)	Δ indice de jaune après 550 heures
K (2,5)	0,33
O (2,35)	0,22
5 G (2,18)	0,09

- * K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di-*a*-cumylphényl)-2H-benzotriazole.
- O est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle.
- 10 G est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole.

Exemple 51

Les résultats apparaissant dans l'exemple suivant indiquent la couleur initiale des pellicules de poly-15 (méthacrylate de méthyle) avant l'exposition selon le mode opératoire de l'Exemple 43 où l'indice de jaune est mesuré selon ASTM D1925.

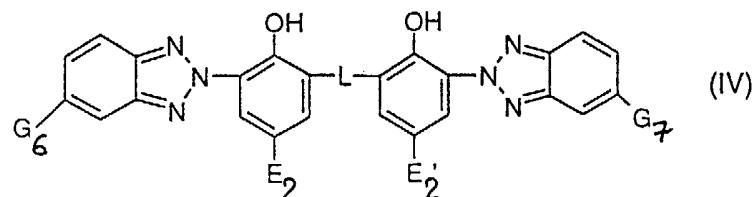
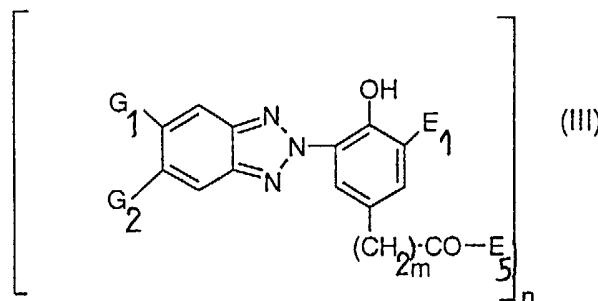
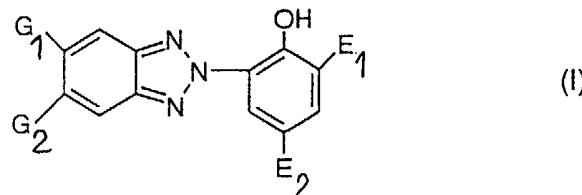
Composé* (% en poids)	Indice de jaune (IJ) initial
D (2,89)	11,63
O (2,35)	11,19
20 G (2,18)	10,56

- * D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3-*alpha*-cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.
- O est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle.
- 25 G est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole.

Ces résultats montrent que les composés contenant un fragment *tert*-butyle offrent une excellente qualité de couleur dans des matières thermoplastiques telles que le poly(méthacrylate de méthyle) et analogues, application dans 5 laquelle la substitution volumineuse en *ortho* par un groupe α -cumyle n'est pas essentielle comme c'est le cas dans le sévère domaine des revêtements pour automobiles, ce qui assure en même temps une couleur plus faible, mais une efficacité également bonne ou meilleure dans les compositions 10 thermoplastiques.

REVENDICATIONS

1. Composé caractérisé en ce qu'il répond à la formule I, III ou IV



formules dans lesquelles

- 5 G_1 est l'hydrogène ou le chlore,
 G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,
- 10 G_6 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone,
 G_7 est l'hydrogène ou un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone,
- 15 E_1 est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 24 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 4 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E_1 est un groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone substitué par un ou deux groupes hydroxyle,

E_2 et E_2' sont chacun indépendamment un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone,

5 phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par un à trois groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E_2 et E_2' sont chacun indépendamment ledit groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone ou ledit groupe

10 alcényle de 2 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs $-OH$, $-OCO_{11}$, $-OE_4$, $-NCO$, $-NH_2$, $-NHCOE_{11}$, $-NHE_4$ ou $-N(E_4)_2$ ou un mélange d'entre eux, où E_4 est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone ; ou bien ledit groupe alkyle ou ledit groupe

15 alcényle interrompu par un ou plusieurs $-O-$, $-NH-$ ou $-NE_4-$ ou un mélange d'entre eux, et qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs $-OH$, $-OE_4$ ou $-NH_2$ ou un mélange d'entre eux ;

n est 1 ou 2,

20 lorsque n est 1,

E_5 est OE_6 ou NE_7E_8 , ou bien

E_5 est $-PO(OE_{12})_2$, $-OSi(E_{11})_3$ ou $-OCO-E_{11}$,

ou un groupe alkyle en C_1-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$, $-S-$ ou $-NE_{11}-$ et qui n'est pas

25 substitué ou est substitué par $-OH$ ou $-OCO-E_{11}$, cycloalkyle en C_5-C_{12} qui n'est pas substitué ou est substitué par $-OH$, alcényle en C_2-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui n'est pas substitué ou est substitué par $-OH$, aralkyle en C_7-C_{15} , $-CH_2-CHOH-E_{13}$ ou glycidyle,

30 E_6 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs OH , OE_4 ou NH_2 , ou bien $-OE_6$ est $-(OCH_2CH_2)_wOH$ ou $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ où w est de 1 à 12 et E_{21} est un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone,

35 E_7 et E_8 sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alkyle en C_3-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$,

-S- ou -NE₁₁-, cycloalkyle en C₅-C₁₂, aryle en C₆-C₁₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₃, ou bien E₇ et E₈ forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de pyrrolidine, pipéridine, pipérazine ou morpholine,

5 E₅ est -X-(Z)_p-Y-E₁₅

où

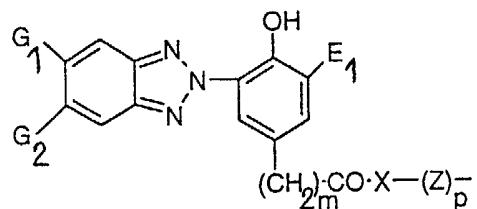
X est -O- ou -N(E₁₆)-,

Y est -O- ou -N(E₁₇)-,

10 Z est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, un groupe alkylène en C₄-C₁₂ interrompu par un à trois atomes d'azote, atomes d'oxygène ou un mélange d'entre eux, ou un groupe alkylène en C₃-C₁₂, butényle, butynyle, cyclohexynyle ou phényle, chacun étant substitué par un groupe hydroxyle, m est zéro, 1 ou 2,

15 p est 1, ou bien p peut également être zéro lorsque X et Y sont respectivement -N(E₁₆)- et -N(E₁₇)-,

E₁₅ est un groupe -CO-C(E₁₈)=C(H)E₁₉ ou, lorsque Y est -N(E₁₇)-, forme avec E₁₇ un groupe -CO-CH=CH-CO-, où E₁₈ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et E₁₉ est l'hydrogène, 20 un groupe méthyle ou -CO-X-E₂₀, où E₂₀ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂ ou un groupe de formule

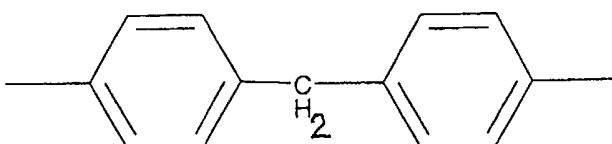


dans laquelle les symboles E₁, G₂, X, Z, m et p sont tels que définis ci-dessus, et E₁₆ et E₁₇ sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂, alkyle en C₃-C₁₂ interrompu par 1 à 3 atomes d'oxygène, ou un groupe cyclohexyle ou aralkyle en C₇-C₁₅, et, lorsque Z est un groupe éthylène, E₁₆ et E₁₇ forment également un groupe éthylène, lorsque n est 2,

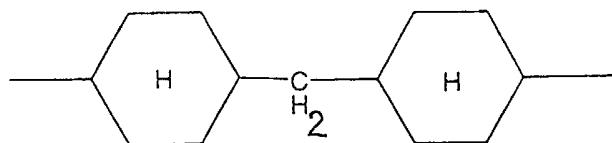
30 E₅ est l'un des radicaux divalents -O-E₉-O- et -N(E₁₁)-E₁₀-N(E₁₁)-,

E_9 est un groupe alkylène en C_2-C_8 , alcénylène en C_4-C_8 , alcynylène en C_4-C_8 , cyclohexylène, alkylène en C_4-C_{10} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$ ou par $-CH_2-CHOH-CH_2-O-E_{14}-O-CH_2-CHOH-CH_2-$,

- 5 E_{10} est un groupe alkylène en C_2-C_{12} à chaîne droite ou ramifiée qui peut être interrompu par $-O-$, cyclohexylène ou

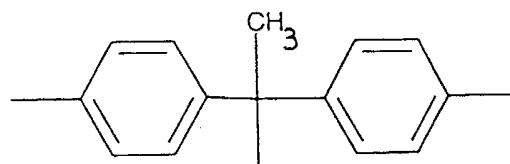


ou

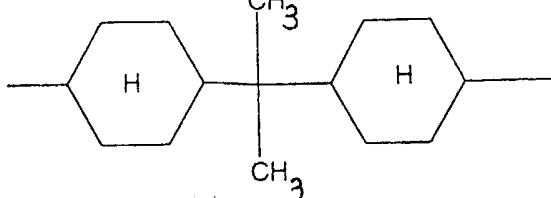


- 10 ou bien E_{10} et E_{11} , avec les deux atomes d'azote, forment un cycle de pipérazine,

E_{14} est un groupe alkylène en C_2-C_8 à chaîne droite ou ramifiée, alkylène en C_4-C_{10} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$, cycloalkylène, arylène ou



ou



- 15 où E_7 et E_8 sont chacun indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, ou bien E_7 et E_8 forment ensemble un groupe alkylène de 4 à 6 atomes de carbone, 3-oxapentaméthylène, 3-iminopentaméthylène ou 3-méthyliminopentaméthylène,

- 20 E_{11} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C_5-C_{12} , alcényle

en C_2-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, aryle en C_6-C_{14} ou aralkyle en C_7-C_{15} ,

5 E_{12} est un groupe alkyle en C_1-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, alcényle en C_3-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C_5-C_{10} , aryle en C_6-C_{16} ou aralkyle en C_7-C_{15} ,

E_{13} est H, un groupe alkyle en C_1-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui est substitué par $-PO(OR_{12})_2$, phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par OH, aralkyle en C_7-C_{15} ou $-CH_2OE_{12}$,

10 L est un groupe alkylène de 1 à 12 atomes de carbone, alkylidène de 2 à 12 atomes de carbone, benzylidène, *p*-xylylène, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tétraméthyl-*m*-xylylène ou cycloalkylidène, et

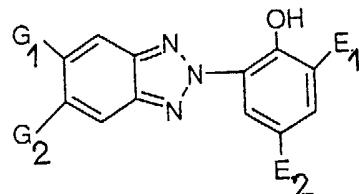
avec la condition que, dans la formule I,

15 G_2 ne soit pas CF_3 si E_1 est un groupe phényle et E_2 est un groupe *tert*-octyle, ou si E_1 est un groupe α -cumyle et E_2 est un groupe α -cumyle, *tert*-butyle, *tert*-octyle, nonyle ou dodécyle, ou si E_1 est l'hydrogène et E_2 est un groupe *tert*-octyle ou 20 méthyle ; et

G_2 ne soit pas le fluor si E_2 est un groupe *tert*-octyle et E_1 est un groupe phényle ou α -cumyle, et avec la condition que, dans la formule IV,

25 E_2 et E_2' ne soient pas identiques, lorsque G_6 et G_7 sont CF_3 .

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule I



(I)

dans laquelle

G_1 est l'hydrogène,

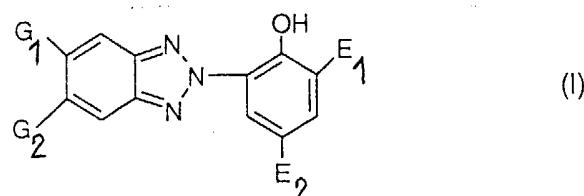
30 G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

E_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique 5 par 1 à 4 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,

E_2 est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, 10 phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E_2 est ledit groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone ou ledit groupe alcényle de 2 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs -OH, 15 -OCOE₁₁, -OE₄, -NCO, -NH₂, -NHCOE₁₁, -NHE₄ ou -N(E₄)₂ ou un mélange d'entre eux, où E₄ est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone ; ou ledit groupe alkyle ou ledit groupe alcényle interrompu par un ou plusieurs -O-, -NH- ou -NE₄- ou un mélange d'entre eux et 20 qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs -OH, -OE₄ ou -NH₂ ou un mélange d'entre eux ;

E_{11} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₈ à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C₅-C₁₂, alcényle en C₂-C₁₈ à chaîne droite ou ramifiée, aryle en C₆-C₁₄ ou 25 aralkyle en C₇-C₁₅.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule I



dans laquelle

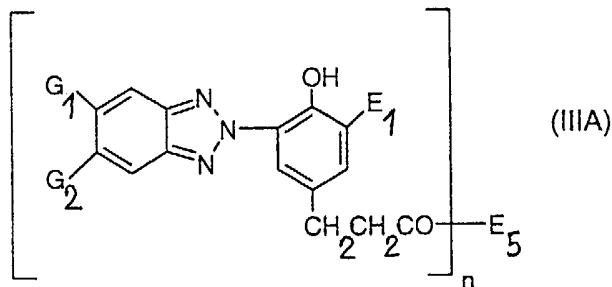
G_1 est l'hydrogène,

30 G_2 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

E₁ est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 5 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,

E₂ est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, 10 phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; ou bien E₂ est ledit groupe alkyle de 1 à 24 atomes de carbone ou ledit groupe alcényle de 2 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs -OH, 15 -OCOE₁₁, -NH₂ ou -NHCOE₁₁ ou un mélange d'entre eux, ou ledit groupe alkyle ou ledit groupe alcényle interrompu par un ou plusieurs -O- et qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs -OH.

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé 20 en ce qu'il répond à la formule IIIA



dans laquelle

G₁ est l'hydrogène,

G₂ est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

25 E₁ est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone ou phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone,

E₅ est -OE₆ ou -NE₇E₈, ou bien

E₅ est

30 -X-(Z)_p-Y-E₁₅

où

X est -O- ou -N(E₁₆)-,

Y est -O- ou -N(E₁₇)-,

Z est un groupe alkylène en C₂-C₁₂, alkylène en

5 C₄-C₁₂ interrompu par un à trois atomes d'azote, d'oxygène ou un mélange d'entre eux, ou un groupe alkylène en C₃-C₁₂, buténylène, butynylène, cyclohexylène ou phénylène, chacun étant substitué par un groupe hydroxyle,

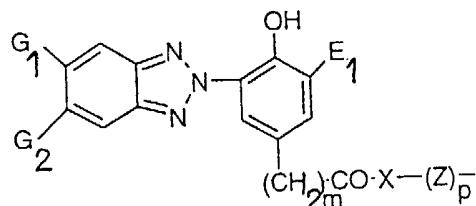
m est 0, 1, 2 ou 3,

10 p est 1, ou bien p peut également être zéro lorsque X et Y sont respectivement -N(E₁₆)- et -N(E₁₇)-,

E₁₅ est un groupe -CO-C(E₁₈)=C(H)E₁₉ ou, lorsque

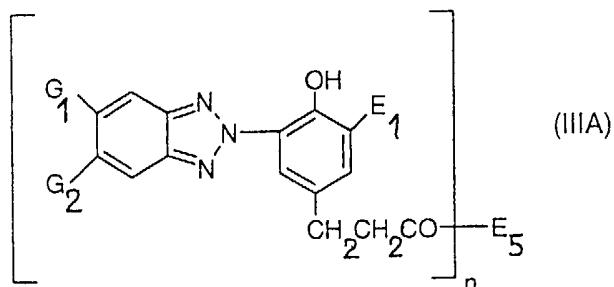
Y est -N(E₁₇)-, forme avec E₁₇ un groupe -CO-CH=CH-CO-, où E₁₈ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et E₁₉ est

15 l'hydrogène, un groupe méthyle ou -CO-X-E₂₀ où E₂₀ est l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂ ou un groupe de formule



et les autres substituants sont tels que définis dans la revendication 1.

20 5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule IIIA



dans laquelle

G₁ est l'hydrogène,

G₂ est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes

25 de carbone ou le fluor,

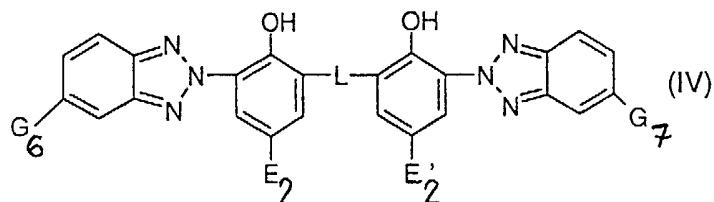
E_1 est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone ou phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone,

E_5 est $-OE_6$ ou $-NE_7E_8$ où

5 E_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{24} à chaîne droite ou ramifiée qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs groupes OH, ou bien $-OE_6$ est un groupe $-(OCH_2CH_2)_wOH$ ou $-(OCH_2CH_2)_wOE_{21}$ où w est de 1 à 12 et E_{21} est un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone, et

10 E_7 et E_8 sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alkyle en C_3-C_{18} à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par $-O-$, $-S-$ ou $-NE_{11}-$, cycloalkyle en C_5-C_{12} , aryle en C_6-C_{14} ou hydroxyalkyle en C_1-C_3 , ou bien E_7 et E_8 forment ensemble, 15 avec l'atome d'azote, un cycle de pyrrolidine, pipéridine, pipérazine ou morpholine et les autres substituants sont tels que définis dans la revendication 1.

6. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule IV



20 dans laquelle

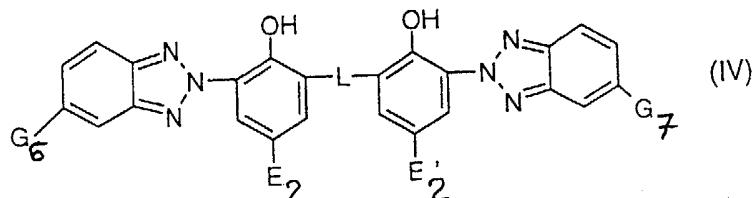
G_6 est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

G_7 est l'hydrogène ou CF_3 ,

25 E_2 et E_2' sont chacun indépendamment un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau 30 phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; et

L est un groupe alkylène de 1 à 12 atomes de carbone, alkylidène de 2 à 12 atomes de carbone, benzylidène, *p*-xylylène, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tétraméthyl-*m*-xylylène ou cycloalkylidène.

- 5 7. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule IV



dans laquelle

G₆ est CF₃,

G₇ est l'hydrogène ou CF₃,

- 10 E₂ et E₂' sont chacun indépendamment un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit 15 groupe phényle ou phénylalkyle substitué sur le noyau phénylique par 1 à 3 groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ; et

L est un groupe méthylène.

8. Composé selon la revendication 1, caractérisé en 20 ce que G₂ est -CF₃ ou F, G₆ est -CF₃ et G₇ est l'hydrogène.

9. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est le

- (c) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole ;
 25 (d) 2,2'-méthylène-bis[6-(5-pentafluoroéthyl-2H-benzotriazole-2-yl)-4-*tert*-octylphénol] ;
 (e) méthylène-2-[4-*tert*-octyl-6-(2H-benzotriazole-2-yl)-phénol]-2'-(4-*tert*-octyl-6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)phénol) ;
 30 (f) acide 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamique ;

- (g) 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle ;
- (h) 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'isooctyle ;
- 5 (i) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- (j) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acroyloxypropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- (k) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacroyloxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 10 (l) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acrylaminopropyl)-phényl]-2H-benzotriazole ;
- (m) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacrylaminopropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 15 (p) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*α*-cumyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (q) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*α*-cumyl-5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (r) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-2H-benzotriazole ;
- 20 (s) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole ;
- (t) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3-dodécyl-5-méthylphényl)-2H-benzotriazole ;
- 25 (u) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (v) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (w) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 30 (x) 5-fluoro-2-(2-hydroxy-3,5-di-*α*-cumylphényl)-2H-benzotriazole ;
- (y) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 35 (z) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-propionyloxypropyl)phényl]-2H-benzotriazole ;

(aa) 5-pentafluoroéthyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-butylphényl)-2H-benzotriazole ; ou

(bb) méthylène-2-[4-*tert*-octyl-6-(2H-benzotriazole-2-yl)-phénol]-2'-[4-*tert*-butyl-6-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)phénol].

5 10. Composition stabilisée contre une dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou la lumière, caractérisée en ce qu'elle comprend

10 (a) une matière organique sujette à une dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou la lumière, et
(b) une quantité à effet stabilisant d'un composé de formule I, III ou IV selon la revendication 1.

15 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la matière organique est un polymère naturel, semi-synthétique ou synthétique.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la matière organique est un revêtement.

13. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère est une polyoléfine, un polymère 20 carbonate, un polymère styrénique, un ABS, un Nylon (polyamide), un polyarylamide, un polyester, un polyuréthane, une poly(éthersulfone), un polyacrylate, un polymère 25 styrénique modifié par du caoutchouc, le poly(chlorure de vinyle), un poly(vinylbutyral), un polyacétal (polyoxy-méthylène) ou des mélanges ou copolymères tels qu'un poly(téréphthalated'éthylène/1,4-cyclohexylènediméthylène), PETG ou un copolymère éthylène/acide acrylique ou ses sels 30 (un ionomère).

14. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient, de plus, une quantité à effet 35 stabilisant d'au moins un autre absorbeur d'UV choisi parmi les benzotriazoles, les *s*-triazines, les hydroxybenzophénones, les α -cyanoacrylates, les oxanilides et les benzoates.

35 15. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient, de plus, une quantité à effet stabilisant d'une amine à empêchement stérique.

16. Utilisation d'un composé de formule I, III ou IV selon la revendication 1, pour stabiliser une matière organique contre une dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou la lumière.



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

Numéro de la demande
nationale

BO 7727
BE 20000034

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	FR 2 755 444 A (CIBA GEIGY AG) 7 mai 1998 (1998-05-07) * le document en entier * ---	1-16	C07D249/20 C08K5/3475 C09K15/30
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 77, no. 24, 11 décembre 1972 (1972-12-11) Columbus, Ohio, US; abstract no. 153215, MIYOSHI H. ET AL: "Photostable resin compositions" XP002160798 * abrégé * & JP 47 015210 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 8 mai 1972 (1972-05-08) ---	1-16	
Y	US 5 250 698 A (FALK ROBERT A ET AL) 5 octobre 1993 (1993-10-05) * le document en entier * ---	1-16	
A	EP 0 652 210 A (OREAL) 10 mai 1995 (1995-05-10) * le document en entier * ---	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	GB 2 311 143 A (CIBA GEIGY AG) 17 septembre 1997 (1997-09-17) * le document en entier * -----	1-16	C07D C08K C09K

1

Date d'achèvement de la recherche

Examinateur

20 février 2001

Chouly, J

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention

E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date

D : cité dans la demande

L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

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

BO 7727
BE 20000034

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-02-2001

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2755444	A	07-05-1998	AT	187497 A	15-09-2000
			AU	727301 B	07-12-2000
			AU	4436097 A	14-05-1998
			BE	1011537 A	05-10-1999
			BR	9705437 A	18-05-1999
			CA	2220269 A	07-05-1998
			CN	1183442 A	03-06-1998
			DE	19748658 A	14-05-1998
			DK	126697 A	08-05-1998
			ES	2134158 A	16-09-1999
			GB	2319035 A, B	13-05-1998
			IT	MI972482 A	07-05-1998
			JP	10140089 A	26-05-1998
			NL	1007470 C	07-10-1998
			NL	1007470 A	11-05-1998
			NO	975104 A	08-05-1998
			SE	9704086 A	08-05-1998
			SG	71056 A	21-03-2000
			US	6166218 A	26-12-2000
JP 47015210	A		AUCUN		
US 5250698	A	05-10-1993	CA	2101792 A	06-02-1994
			EP	0582549 A	09-02-1994
			JP	6206874 A	26-07-1994
			US	5312852 A	17-05-1994
EP 0652210	A	10-05-1995	FR	2712287 A	19-05-1995
			AT	156810 T	15-08-1997
			DE	69404946 D	18-09-1997
			DE	69404946 T	18-12-1997
GB 2311143	A	17-09-1997	US	5574166 A	12-11-1996
			AT	405936 B	27-12-1999
			AT	70596 A	15-05-1999
			AU	707202 B	08-07-1999
			AU	5073196 A	31-10-1996
			AU	706957 B	01-07-1999
			AU	5078496 A	31-10-1996
			BE	1010550 A	06-10-1998
			BR	9601991 A	07-04-1998
			BR	9601992 A	06-10-1998
			CA	2174411 A	20-10-1996
			CA	2174412 A	20-10-1996
			CN	1140187 A	15-01-1997
			CN	1140168 A, B	15-01-1997

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

BO 7727
BE 20000034

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-02-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2311143 A		DE 19615000 A EP 0738718 A ES 2130930 A FR 2733239 A GB 2299957 A, B IT MI960751 A JP 8291151 A JP 8290112 A NL 1002904 C NL 1002904 A SE 509606 C SE 9601345 A US 5563242 A US 5554760 A US 5607987 A	24-10-1996 23-10-1996 01-07-1999 25-10-1996 23-10-1996 20-10-1997 05-11-1996 05-11-1996 10-04-1998 22-10-1996 15-02-1999 20-10-1996 08-10-1996 10-09-1996 04-03-1997