



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

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 BRUGELÉTTE.

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Novembre 2001  
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. 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 rompt 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 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  $\alpha$ -cumyle, il en résulte des composés extrêmement durables qui, à cause du volume du groupement  $\alpha$ -cumyle, ont une volatilité suffisamment faible pour être utiles dans des systèmes polymères de revêtement et autres.

La présence d'un groupe  $\alpha$ -cumyle ou phényle en *ortho* par rapport au groupe hydroxyle sur le noyau phénylique exerce un effet positif étonnamment prononcé sur la 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 sur le noyau benzo et d'un groupe  $\alpha$ -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.

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 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 groupe  $\alpha$ -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 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 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* 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 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  $\alpha$ -cumyle à cette position 3.

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 thermostoplastiques, 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 longueurs d'onde de 350 à 400 nm, malgré la faible couleur, et sont très compatibles avec une large gamme de substrats 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 à la position 3 du noyau phénylique par un groupement  $\alpha$ -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 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 trifluorométhyle, est un substituant idéal pour la position 5 du 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 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 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.

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 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, 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 composition contenant du 2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-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 :

- a. 2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole ;
- b. 5-méthyl-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole ;
- c. 5-méthoxy-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole ;
- d. 5-chloro-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole ;
- e. 5-peroxyméthoxy-2-(2-hydroxy-4-méthylphényl)-2H-benzotriazole ;
- f. 5-perfluorooctyl-2-(2-hydroxy-4-méthylphényl)-2H-benzotriazole ; et
- g. 5-perfluorooctyl-2-(2-hydroxy-4-trifluorométhylphényl)-2H-benzotriazole.

Il existe plusieurs différences nettes entre l'exposé de cette référence japonaise et la présente 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 fluoroalkyle ou fluoroalcoxy à n'importe quelle position de chaque 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 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 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 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 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 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 les revêtements. Pickett et coll. signalent la même perte de durabilité pour ces composés dans des matières thermostiques. Les caractéristiques donneuses d'électrons

du groupe méthyle sont moins prononcées, mais sont encore similaires à celles d'un groupe alcoxy. La valeur  $\sigma_p$ , 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 vola-  
25 tilité. De plus, les brevets des E.U.A. N° 5 292 890 et 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.

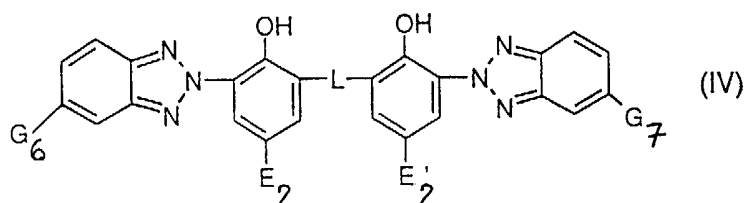
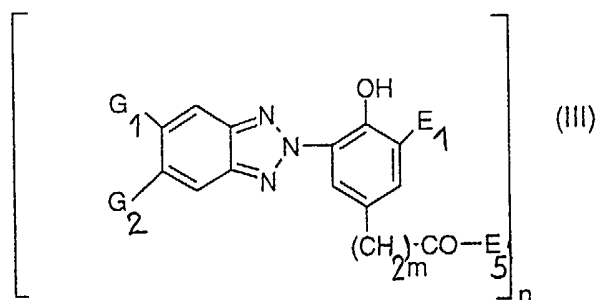
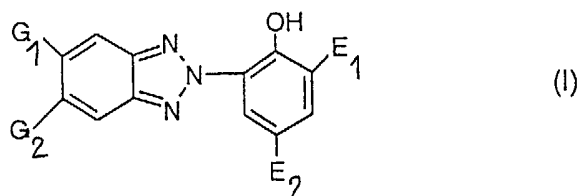
30 Le brevet des E.U.A. N° 5 166 366 décrit un procédé de préparation de 2,2'-méthylène-bis[6-(benzotriazole-2-yl)-4-hydrocarbylphénol] ou de 5,5'-méthylène-bis(2-hydroxy-4-alcoxybenzophénone] en utilisant un bis(dialkylamino)-méthane.

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 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 perfluoroalkyle.

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 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 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  
15 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  
20 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  
25 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  
30 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  
35 un mélange d'entre eux ;

$n$  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  $-N(E_{17})-$ ,

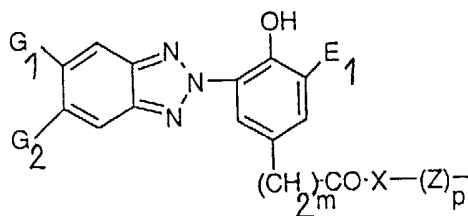
$Z$  est un groupe alkylène en  $C_2-C_{12}$ , un groupe  
 alkylène en  $C_4-C_{12}$  interrompu par un à trois atomes d'azote,  
 atomes d'oxygène ou un mélange d'entre eux, ou un groupe  
 30 alkylène en  $C_3-C_{12}$ , buténylène, butynylène, cyclohexylène ou  
 phénylène, chacun étant substitué 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  $-\text{CO}-\text{X}-\text{E}_{20}$ , où  $\text{E}_{20}$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  ou un groupe de formule



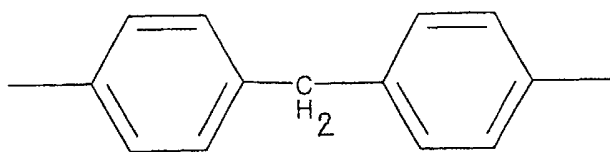
dans laquelle les symboles  $\text{E}_1$ ,  $\text{G}_2$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{Z}$ ,  $m$  et  $p$  sont tels que définis ci-dessus, et  $\text{E}_{16}$  et  $\text{E}_{17}$  sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ , alkyle en  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  interrompu par 1 à 3 atomes d'oxygène, ou un groupe cyclohexyle ou aralkyle en  $\text{C}_7-\text{C}_{15}$ , et, lorsque  $\text{Z}$  est un groupe éthylène,  $\text{E}_{16}$  et  $\text{E}_{17}$  forment également un groupe éthylène,

10 lorsque  $n$  est 2,

$\text{E}_5$  est l'un des radicaux divalents  $-\text{O}-\text{E}_9-\text{O}-$  et  $-\text{N}(\text{E}_{11})-\text{E}_{10}-\text{N}(\text{E}_{11})-$ ,

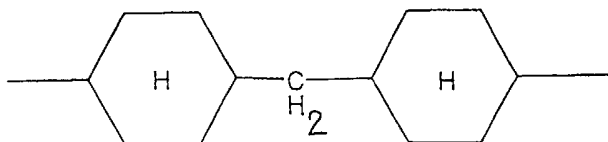
$\text{E}_9$  est un groupe alkylène en  $\text{C}_2-\text{C}_8$ , alcénylène en  $\text{C}_4-\text{C}_8$ , alcynylène en  $\text{C}_4-\text{C}_8$ , cyclohexylène, alkylène en  $\text{C}_4-\text{C}_{10}$  à chaîne droite ou ramifiée qui est interrompu par  $-\text{O}-$  ou par  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{E}_{14}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ ,

$\text{E}_{10}$  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



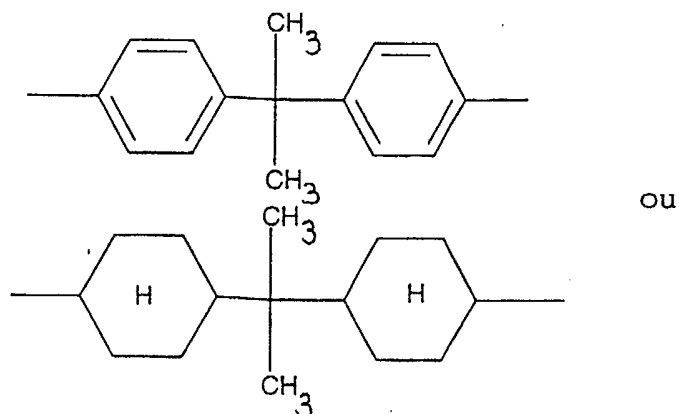
20

ou



ou bien  $\text{E}_{10}$  et  $\text{E}_{11}$ , 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),

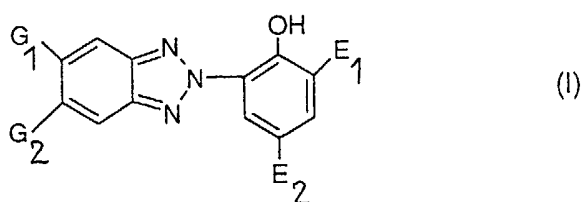
$G_2$  ne soit pas  $CF_3$  si  $E_1$  est un groupe phényle et  $E_2$  est un groupe *tert*-octyle, ou si  $E_1$  est un groupe  $\alpha$ -cumyle et  $E_2$  est un groupe  $\alpha$ -cumyle, *tert*-butyle,

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

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

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

De préférence, le nouveau benzotriazole est un  
10 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,

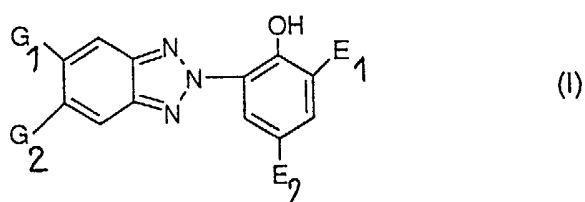
20  $E_2$  est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 24 atomes de carbone, alcényle à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle de 5 à 12 atomes de carbone, phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone, phényle, ou ledit groupe phényle ou phénylalkyle substitué  
25 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, -OCOE<sub>11</sub>, -OE<sub>4</sub>, -NCO, -NH<sub>2</sub>, -NHCOE<sub>11</sub>, -NHE<sub>4</sub> ou -N(E<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou  
30 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 ledit groupe alkyle ou ledit groupe alcényle interrompu par



un ou plusieurs -O-, -NH- ou -NE<sub>4</sub>- ou un mélange d'entre eux et qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs -OH, -OE<sub>4</sub> ou -NH<sub>2</sub> ou un mélange d'entre eux ;

E<sub>11</sub> est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>.

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



10 dans laquelle

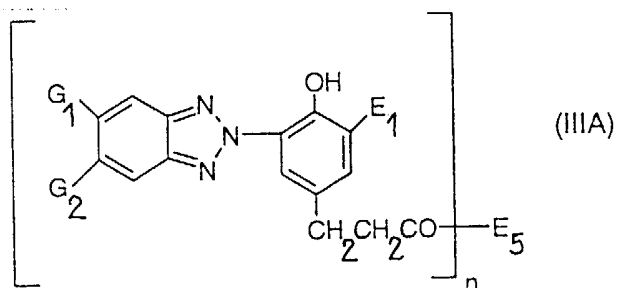
G<sub>1</sub> est l'hydrogène,

G<sub>2</sub> est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

E<sub>1</sub> 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,

E<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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, -OCOE<sub>11</sub>, -NH<sub>2</sub> ou -NHCOE<sub>11</sub> 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

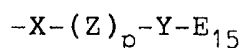
$G_1$  est l'hydrogène,

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  $-N(E_{17})-$ ,

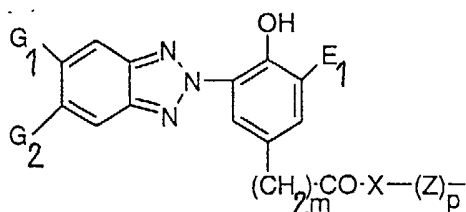
Z est un groupe alkylène en  $C_2-C_{12}$ , alkylène en  $C_4-C_{12}$  interrompu par un à trois atomes d'azote, d'oxygène ou un mélange d'entre eux, ou un groupe alkylène en  $C_3-C_{12}$ , buténylène, butynylène, cyclohexylène ou phénylène, chacun  
20 étant substitué par un groupe hydroxyle,

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  $-N(E_{17})-$ ,

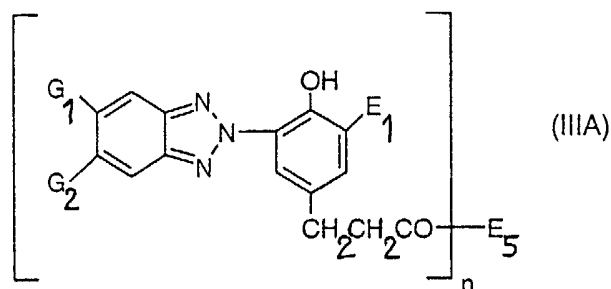
25  $E_{15}$  est un groupe  $-CO-C(E_{18})=C(H)E_{19}$  ou, lorsque Y est  $-N(E_{17})-$ , forme avec  $E_{17}$  un groupe  $-CO-CH=CH-CO-$ , où  $E_{18}$  est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et  $E_{19}$  est l'hydrogène, un groupe méthyle ou  $-CO-X-E_{20}$  où  $E_{20}$  est l'hydrogène, un groupe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

18



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,

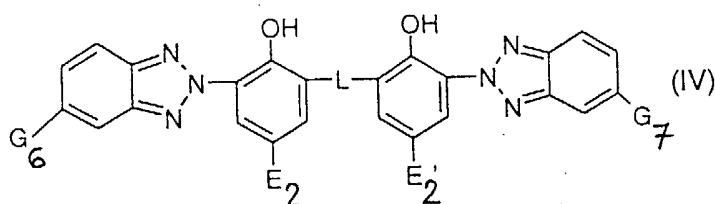
$E_1$  est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone ou phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone,

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

$E_7$  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

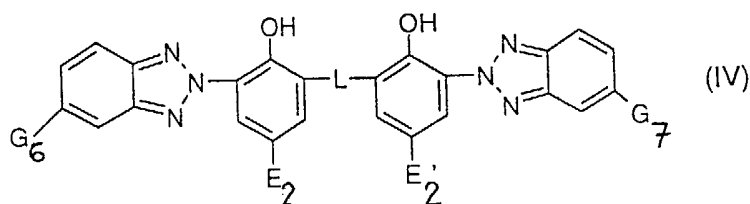
$G_6$  est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

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, phényl-  
10 alkyle 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

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

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, phényl-  
25 alkyle 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

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 ;
- 20 (h) 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-5-*tert*-  
butyl-4-hydroxyhydrocinnamate d'isooctyle ;
- (i) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-hydroxypropyl)-  
phényl]-2H-benzotriazole ;
- (j) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acroyloxypropyl)-  
25 phényl]-2H-benzotriazole ;
- (k) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacroyloxy-  
propyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (l) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-acrylamino-  
phényl)-2H-benzotriazole ;
- 30 (m) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-5-(3-méthacrylamino-  
propyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (p) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-(2-hydroxy-  
éthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (q) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-(3-hydroxy-  
35 propyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (r) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-  
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- $\alpha$ -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].
- 20

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, isopropyle, *n*-butyle, isobutyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *tert*-amyle, 2-éthylhexyle, *tert*-octyle, lauryle, *tert*-dodécyle, tridécyle, *n*-hexadécyle, *n*-octadécyle ou eicosyle ;

25 lorsque l'un quelconque desdits radicaux est un groupe alcényle, il s'agit par exemple d'un groupe allyle ou oléyle ;

30 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 benzyle, phénéthyle,  $\alpha$ -méthylbenzyle ou  $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyle ;

35 et lorsque l'un quelconque desdits radicaux est un groupe aryle, il s'agit par exemple d'un groupe phényle ou naphthyle,

ou, lorsqu'il est substitués par un ou plusieurs groupes alkyle, il s'agit par exemple d'un groupe tolyle ou xyle. 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, décaméthylène 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 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  $\text{C}_7\text{-C}_{15}$  suivants : benzyle,  $\alpha$ -phényléthyle, 2-phénéthyle 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 groupes aryles en  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$  suivants : phényle,  $\alpha$ -naphtyle ou  $\beta$ -naphtyle.

Lorsque  $E_7$  et  $E_8$  sont des groupes hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , ils peuvent être les groupes suivants : hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle ou 2-hydroxypropyle.

En tant que groupes alkylène en  $\text{C}_2\text{-C}_8$ ,  $E_9$  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 de plus haut poids moléculaire tels que décylène ou dodécylène.

Lorsque  $E_9$  est un groupe alcénylène en  $\text{C}_4\text{-C}_8$ , un exemple d'un groupe approprié est le groupe buténylène.

Dans le cas de  $E_9$  et  $E_{14}$ , des groupes alkylène en  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  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  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ .

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.

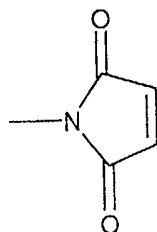
En tant que groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ ,  $E_{16}$ , chacun de  $E_{17}$  et  $E_{20}$  peut avoir la même signification que celle donnée dans ce qui précède pour  $E_1$ , et peut de plus être un groupe nonyle, décyle, undécyle ou dodécyle à chaîne droite ou  
 5 ramifiée.

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,  $\alpha$ -méthylbenzyle, 1-phényléthyle,  $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyle et 1-phénylpropyle.

Si Z est un groupe éthylène,  $E_{16}$  et  $E_{17}$  peuvent également former ensemble un groupe éthylène, ce qui est  
 15 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 préférablement, 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 préférablement, 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 photo-  
graphiques, 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 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 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 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 à la composition de revêtement.

Le matériau d'enregistrement selon la présente invention contient de préférence 1 à 5000 mg/m<sup>2</sup>, en particulier 50 à 1200 mg/m<sup>2</sup>, d'un composé de formule I.

Comme déjà indiqué, les matériaux d'enregistrement 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 microencapsulés contre la lumière, soit dans le liant de la couche de développateur pour protéger les colorants qui y sont formés.

Des systèmes de photocopie utilisant des microcapsules sensibles à la lumière qui sont développées 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 monooléfines 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 coordonnés par des liaisons  $\pi$  ou  $\sigma$ . 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 alkylmétaloxanes, 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).

3. Copolymères de monooléfines 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 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), 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-( $\alpha$ -méthylstyrène).

5           6. Copolymères de styrène ou  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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, 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  $\alpha, \beta$  et de leurs dérivés, tels que les polyacrylates 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 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.

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 polyallyle ou la polyallylmélatamine ; 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 des éthers bisglycidiques.

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

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'hexaméthylènediamine et d'acide isophtalique et/ou téréphtalique et avec ou sans un élastomère comme modificateur, par exemple le poly-2,4,4-triméthylhexaméthylène-téréphtalamide  
15 ou le poly-*m*-phénylène-isophtalamide ; et également les copolymères séquencés des polyamides susmentionnés avec des polyoléfinés, 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  
25 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 polytéréphtalate d'éthylène, le polytéréphtalate de butylène,  
30 le polytéréphtalate 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.

25. Résines alkydes, résines polyesters et résines  
15 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 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 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 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.

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

34. Résines époxy-mélatine telles que les résines époxy stables à la lumière réticulées par une résine de mélatine 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 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 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 précédant leur transformation en articles façonnés. Par exemple, 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 facultativement 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.

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
- 2,6-di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphénol
- 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol
- 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol
- 2-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol
- 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol
- 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
- 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone
- 2,6-diphényl-4-octadécyloxyphénol.

1.3. Thioéthers de diphenyle hydroxylés, par exemple :

- 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol)
- 2,2'-thiobis(4-octylphénol)
- 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-( $\alpha$ -méthylcyclohexyl)-  
 5 phénol]  
 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol)  
 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol)  
 2,2'-méthylène-bis[6-( $\alpha$ -méthylbenzyl)-4-nonylphénol]  
 2,2'-méthylène-bis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -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  
 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-  
 20 butane  
 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-  
 3-*n*-dodécylmercaptobutane  
 bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate]  
 d'éthylène-glycol  
 25 di(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclo-  
 pentadiène  
 téréphtalate 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 dithiotéréphtalate 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-*tert*-butyl-4-hydroxyanilino)-*s*-triazine

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

1.7. Esters de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)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  $\beta$ -(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)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
- 1.9. Amides de l'acide  $\beta$ -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-  
 10 phényl)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. Diarylamines, 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-triméthyl-  
 pentène, 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'-  
 30 di-*tert*-amyle, 3',5'-bis( $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyle), 3'-*tert*-  
 butyl-5'-(2-( $\omega$ -hydroxyocta(éthylène-oxy)carbonyléthyle),  
 3'-dodécyl-5'-méthyle et 3'-*tert*-butyl-5'-(2-octyloxy-  
 carbonyl)éthyle et les dérivés dodécylés 5'-méthylés.
- 2.2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant  
 35 des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octoxy, 4-décyloxy,  
 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 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  $\alpha$ -cyano- $\beta,\beta$ -diphénylacrylique, ester de  
10 méthyle d'acide  $\alpha$ -carbométhoxycinnamique, ester de méthyle ou ester de butyle d'acide  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -méthyl-*p*-méthoxycinnamique, ester de méthyle d'acide  $\alpha$ -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamique et N-( $\beta$ -carbométhoxy- $\beta$ -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel  
15 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*-butylbenzylphosphonique 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)hexaméthylènediamine et  
35 de la 4-*tert*-octylamino-2,6-dichloro-*s*-triazine, nitrilotriacétate 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'-éthylloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthylloxanilide 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-hydroxyéthoxy)phényl]-6-(2,4-diméthylphényl)-*s*-triazine, 2,4-bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxyéthoxy)phényl]-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 distéaryle-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-méthylphényl)-pentaérythritol, diphosphite

de bis(2,4-di-*tert*-butylphényl)-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  $\beta$ -thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécyle, mercaptobenzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécyle, tétrakis( $\beta$ -dodécylmercapto)propionate 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
- 15 de suif hydrogéné.
6. Nitrones, par exemple : N-benzyl- $\alpha$ -phénylnitronne, N-éthyl- $\alpha$ -méthylnitronne, N-octyl- $\alpha$ -heptylnitronne, N-lauryl- $\alpha$ -undécylnitronne, N-tétradécyl- $\alpha$ -tridécyl-
- 20 nitronne, N-hexadécyl- $\alpha$ -pentadécylnitronne, N-octadécyl- $\alpha$ -heptadécylnitronne, N-hexadécyl- $\alpha$ -heptadécylnitronne, N-octadécyl- $\alpha$ -pentadécylnitronne, N-heptadécyl- $\alpha$ -heptadécylnitronne, N-octadécyl- $\alpha$ -hexadécylnitronne, nitronne dérivée de N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine
- 25 de suif hydrogéné.
8. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.
9. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine,
- 30 polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, cyanurate de triallyle, dérivés d'urée, dérivés d'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthannes, 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,
- 35 le ricinoléate de Na et le palmitate de K, pyrocatécholate d'antimoine ou pyrocatécholate de zinc.
10. Agents de nucléation, par exemple : acide 4-*tert*-butylbenzoïque, acide adipique, acide diphénylacétique.

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],  
15 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  
25 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  
30 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  
35 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 thiédiéthylène, 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-hydroxybenzylthioglycolate 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-pentaméthyl-  
 pipéridine-4-yle), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthyl-  
 pipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine,  
 la 3-*n*-octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-  
 5 décane-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-hydroxy-  
 pipéridine et de l'acide succinique, le produit de poly-  
 condensation 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-tétraméthyl-  
 pipéridine-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/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -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/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -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-tétraméthyl-  
 pipéridine-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-tétra-  
 5 méthylpipéridine-4-yl)imino] et la 2,4,6-tris[N-(1-cyclo-  
 hexyloxy-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),  
 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-  
 15 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-  
 (butyl(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yl)amino)-  
 20 *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-  
 pipéridine-4-yle), la 1-octyloxy-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  $\alpha$ -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( $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl)phényl]-2H-  
5 benzotriazole,
- le 2-[2-hydroxy-3-( $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl)-5-octylphényl]-  
2H-benzotriazole,
- le 2-{2-hydroxy-3-*tert*-butyl-5-[2-( $\omega$ -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-(octyloxy-carbonyl)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/méla-
  - 35 et de résines alkyde/acrylique/méla- (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- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-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- $\alpha$ -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 paraformal-  
30 déhyde (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  
35 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  $^1\text{H}$ .

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 distil-  
20 lation. Après 1 heure à 205°C, la masse réactionnelle est  
soumise à un vide de 88 kPa pendant trois heures. Après  
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  
25 chlorhydrique, puis 50 g d'eau. L'heptane est déshydraté et  
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  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  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. et b., pour préparer l'intermédiaire monoazoïque solide non isolé du composé du titre à partir de 62,5 g de 4-amino-3-nitro-(trifluorométhyl)benzène (4-trifluorométhyl-o-nitraniline).

Un réacteur est chargé avec l'intermédiaire mono-azoïque (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 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 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) ;

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  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

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 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  
 5 solide jaune clair fondant à 166°C.

Analyse :

Spectrométrie de masse : 406 (M-H) ;

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1,50 (s, 9H), 2,78 (t, 2H), 3,04 (t, 2H), 7,26 (d, 1H), 7,65 (dd, 1H), 8,07 (d, 1H),  
 10 8,18 (d, 1H), 8,31 (d, 1H), 11,58 (s, 1H).

Exemple 7

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

Un réacteur est chargé avec l'acide préparé dans  
 15 l'Exemple 6 (8 g, 0,02 mol), EXXAL<sup>®</sup> (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  
 20 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  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  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  
 35 forme de cristaux jaunes fondant à 100,5-101,5°C.

Analyse :

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  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 :

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0,78 (s, 9H), 1,41 (s, 6H), 1,77 (s, 2H), 4,60-4,65 (d, 2H), 5,16-5,34 (m, 2H),  
20 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  
25 de 12,2 g sous forme d'une huile jaune.  
30

#### Analyse :

Spectrométrie de masse : 432 (M+H)

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0,78 (s, 9H), 1,46 (s, 6H), 1,81 (s, 2H), 3,53-3,64 (d, 2H), 5,06-5,20 (m, 2H),  
35 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 aux Exemples 3 et 4, la base de Mannich de 5-pentafluoroéthyl-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 <sup>1</sup>H.

Analyse :

20 Spectrométrie de masse : m/z 279 ;

RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 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<sub>max</sub> 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

35 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3-*tert*-butyl-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 méthacroyle 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 E<sub>5</sub> est un groupe hydroxyle.

5

Exemple	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>
14	Cl	F	<i>tert</i> -butyle
15	H	CF <sub>3</sub>	phényle
16	H	CF <sub>3</sub>	allyle
17	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	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.

15

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.

20

Exemple 20

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

25

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-méthacroylamino-*propyl*)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en faisant réagir le composé de l'Exemple 21 avec le chlorure de méthacroyle 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)-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 tétra-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  $E_5$  est un mélange de

- 25  $-OCH_2CHOHCH_2OCOC(CH_3)=CH_2$  et  $-OCH(CH_2OH)CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ .

30

Exemple	$G_1$	$G_2$	$E_1$
24	Cl	F	$\alpha$ -cumyle
25	H	$C_2F_5$	phényle
26	H	$CF_3$	hydrogène
27	H	$CF_3$	cyclohexyle
28	H	$CF_3$	<i>tert</i> -octyle
29	H	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  $\lambda_{\max}$  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  $\lambda_{\max}$ . Dans les exemples suivants, 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*	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon$ à $\lambda_{\max}$	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- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

B est le 5-phénylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

C est le 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

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

E est le 5-carbométhoxy-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -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 concen-  
tration 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- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

10 B est le 5-phénylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

C est le 5-butylsulfonyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

15 D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.

E est le 5-carbométhoxy-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -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  $\alpha$ -cumyle à la position 3 du noyau phénylique, ont une meilleure couleur que les composés ayant un groupe  $\alpha$ -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 × 5,08 cm × 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 d'indice de jaune sur dix plaques en utilisant un spectrophotomètre suivant la méthode ASTM D-1925, et la valeur  
 15 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
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).

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

K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -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 × 5,08 cm × 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 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
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- $\alpha$ -cumylphényl)-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*-butylphényl)-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 (Nacure® 5225, King Industries) comme catalyseur en une concentration de 0,70 % en poids. On ajoute un adjuvant

30

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  
5 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  
10 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 benzo-triazole à l'essai sont incorporés au vernis incolore en une  
15 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  
20 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'irra-  
25 diation lumineuse et enfin 60 minutes d'obscurité avec pulvérisation arrière (condensation). Les réglages sont fixés à 0,55 W/m<sup>2</sup> à 340 nm, 1,98 kJ/h. Dans la période de lumière, la température du panneau noir est réglée à 70±2°C. L'humidité relative est de 50 à 55 % dans la période de  
30 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  
35 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 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 vieilles correspond à la quantité d'absorbeur d'UV restant 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 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- $\alpha$ -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 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.

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 barre à étaler calibrée pour former une pellicule de 25,4 micromètres d'épaisseur après séchage.

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 $\lambda_{\max}$ 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- $\alpha$ -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

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 un groupe trifluorométhyle en position 5 sur le noyau benzo après exposition pendant 2000 heures dans le Weather-O-meter Atlas C165.

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.

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 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  
15 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  
20 et granulé en utilisant une extrudeuse à double vis à une température de masse fondue d'environ 210°C. Les granulés sont moulés en plaques d'essai (5,08 cm × 5,08 cm × 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-  
25 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/m<sup>2</sup>). Le changement de couleur dans les échantillons exposés est déterminé en mesurant la couleur des échantillons exposés  
30 comparativement aux échantillons non exposés, comme exprimé par la différence de couleur ( $\Delta Z$ ), 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 ( $\Delta E$ ) après 600 kJ/m <sup>2</sup> après 900 kJ/m <sup>2</sup> après 1240 kJ/m <sup>2</sup>	6,8 11,7 22,5	5,8 10,0 20,0

- \* L'amine à empêchement stérique est le 2-butyl-2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridine-4-yle).  
 15 K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -cumylphényl)-2H-benzotriazole.  
 D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -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 polytéréphtalate de butylène, comme mesuré  
 25 par la rétention du brillant.

Les additifs à l'essai sont mélangés à sec avec des granulés de polytéréphtalate 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 × 5,08 cm × 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) × 100. Les quantités sont exprimées en % en poids.

	Quantité*	Témoin	Échantillon d'essai
	Polytéréphtalate 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 %
20	Rétention du brillant %		
	Après 500 h d'exposition	89 %	94 %
	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.

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

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

D est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3- $\alpha$ -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 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 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
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

- \* Le composé U est le 2-(2-hydroxy-5-*tert*-octylphényl)-2H-benzotriazole.  
Le composé K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

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  
 10 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 ( $\Delta$  IJ) est noté  
 15 comparativement à des pellicules non exposées.

Échantillon* (5 % en poids)	$\Delta$ 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].

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

Exemple 41

5-(trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-(2-hydroxyéthyl)phényl]-2H-benzotriazole

Le composé du titre est préparé en suivant le mode  
 30 opératoire général de A), en remplaçant le 2- $\alpha$ -cumyl-4-*tert*-octylphénol par le 2- $\alpha$ -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  $\lambda_{\max}$  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  $\lambda_{\max}$ . Dans les exemples suivants, 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*	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ à $\lambda_{\max}$	Absorbance à 375 nm
P	357	20 628	0,44
Q	349	23 908	0,37

\* 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].

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

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 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  $\lambda_{\max}$ .

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.

20	Composé*	Absorbance (max)
	(% en poids)	Perte à $\lambda_{\max}$ 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- $\alpha$ -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

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

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

#### Exemple 44

##### Mesures de vitesse de déperdition dans une pellicule de polyuréthane

30

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  $\lambda$ -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  $\mu$ m. 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/m<sup>2</sup> 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

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
857	2,2546	2,0912	0,3733
998	2,226	2,0645	0,298

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

S est le 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -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

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-tri-  
fluorométhyl-2-(2-hydroxy-5-*tert*-butylphényl)-2H-benzo-  
triazole 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*-octylphényl)-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 polycarbonate.

10

Composé* (% en poids)	$\Delta$ 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- $\alpha$ -cumylphényl)-2H-benzotriazole.

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

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 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 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-  
(méthacrylate de méthyle).



5

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

\* K est le 2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -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.

20

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

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

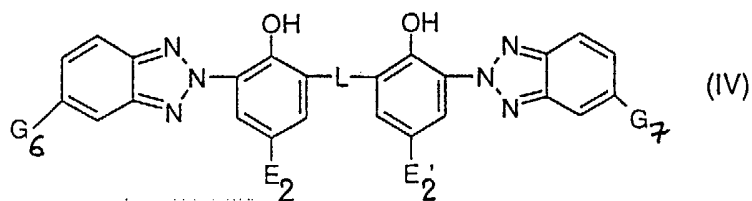
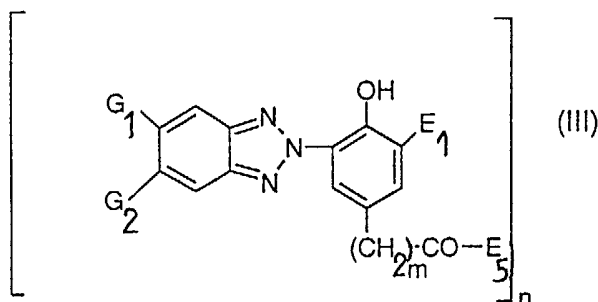
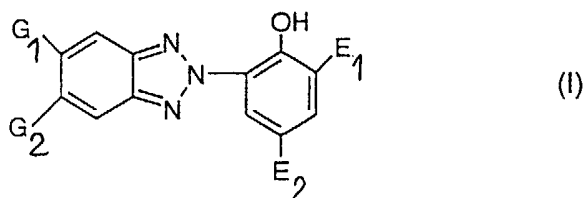
25 O est le 3-(5-trifluorométhyl-2H-benzotriazole-2-yl)-  
5-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate de méthyle.

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  $\alpha$ -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 compo-  
10 sitions 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,

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

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

$E_1$  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

20 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  $-OH$ ,  $-OCOE_{11}$ ,  $-OE_4$ ,  $-NCO$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHCOE_{11}$ ,  $-NHE_4$  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 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  $-NE_{11}-$ , 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, avec l'atome d'azote, un cycle de pyrrolidine, pipéridine, pipérazine ou morpholine,

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

où

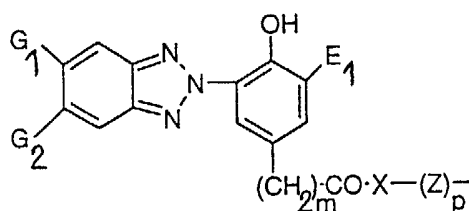
X est  $-O-$  ou  $-N(E_{16})-$ ,

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

10 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 alkylène en  $C_3-C_{12}$ , buténylène, butynylène, cyclohexylène ou phénylène, 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  $-N(E_{16})-$  et  $-N(E_{17})-$ ,

$E_{15}$  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, 20 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



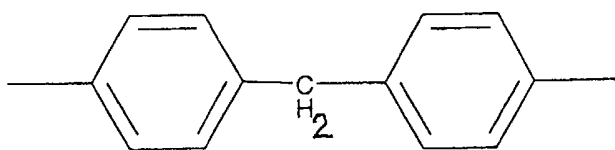
dans laquelle les symboles  $E_1$ ,  $G_2$ , X, Z, m et p sont tels que définis ci-dessus, et  $E_{16}$  et  $E_{17}$  sont chacun indépendamment l'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_{12}$ , alkyle en 25  $C_3-C_{12}$  interrompu par 1 à 3 atomes d'oxygène, ou un groupe cyclohexyle ou aralkyle en  $C_7-C_{15}$ , et, lorsque Z est un groupe éthylène,  $E_{16}$  et  $E_{17}$  forment également un groupe éthylène,

lorsque n est 2,

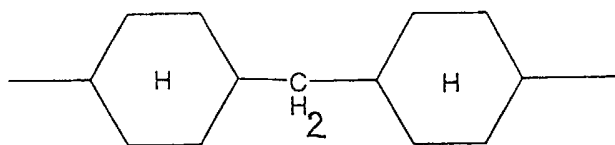
30  $E_5$  est l'un des radicaux divalents  $-O-E_9-O-$  et  $-N(E_{11})-E_{10}-N(E_{11})-$ ,

$E_9$  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

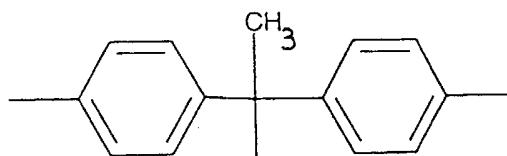


ou

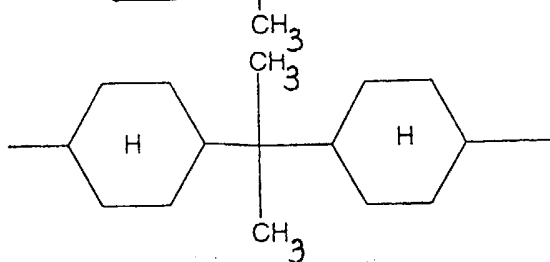


- ou bien  $E_{10}$  et  $E_{11}$ , avec les deux atomes d'azote, forment  
10 un cycle de pipérazine,

$E_{14}$  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<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>,

E<sub>12</sub> est un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée, alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>,

E<sub>13</sub> est H, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée qui est substitué par -PO(OR<sub>12</sub>)<sub>2</sub>, phényle qui n'est pas substitué ou est substitué par OH, aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> ou -CH<sub>2</sub>OE<sub>12</sub>,

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

avec la condition que, dans la formule I,

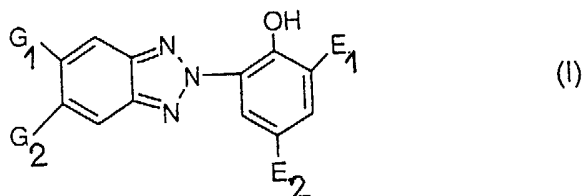
G<sub>2</sub> ne soit pas CF<sub>3</sub> si E<sub>1</sub> est un groupe phényle et E<sub>2</sub> est un groupe *tert*-octyle, ou si E<sub>1</sub> est un groupe  $\alpha$ -cumyle et E<sub>2</sub> est un groupe  $\alpha$ -cumyle, *tert*-butyle, *tert*-octyle, nonyle ou dodécyle, ou si E<sub>1</sub> est l'hydrogène et E<sub>2</sub> est un groupe *tert*-octyle ou méthyle ; et

G<sub>2</sub> ne soit pas le fluor si E<sub>2</sub> est un groupe *tert*-octyle et E<sub>1</sub> est un groupe phényle ou  $\alpha$ -cumyle, et

avec la condition que, dans la formule IV,

E<sub>2</sub> et E<sub>2</sub>' ne soient pas identiques, lorsque G<sub>6</sub> et G<sub>7</sub> sont CF<sub>3</sub>.

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



dans laquelle

G<sub>1</sub> est l'hydrogène,

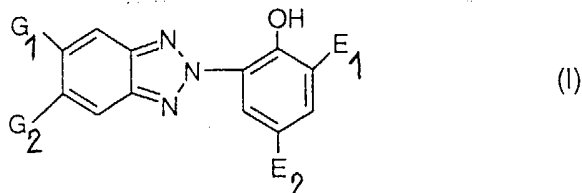
G<sub>2</sub> est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

$E_1$  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 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, 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, -OCOE<sub>11</sub>, -OE<sub>4</sub>, -NCO, -NH<sub>2</sub>, -NHCOE<sub>11</sub>, -NHE<sub>4</sub> ou -N(E<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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 ledit groupe alkyle ou ledit groupe alcényle interrompu par un ou plusieurs -O-, -NH- ou -NE<sub>4</sub>- ou un mélange d'entre eux et qui n'est pas substitué ou est substitué par un ou plusieurs -OH, -OE<sub>4</sub> ou -NH<sub>2</sub> ou un mélange d'entre eux ;

$E_{11}$  est l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> à chaîne droite ou ramifiée, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>.

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



dans laquelle

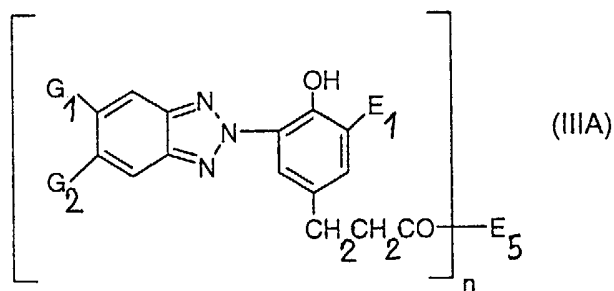
$G_1$  est l'hydrogène,  
 $G_2$  est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,



$E_1$  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,

$E_2$  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, -OCOE<sub>11</sub>, -NH<sub>2</sub> ou -NHCOE<sub>11</sub>, 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 en ce qu'il répond à la formule IIIA



dans laquelle

$G_1$  est l'hydrogène,

$G_2$  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,

$E_5$  est -OE<sub>6</sub> ou -NE<sub>7</sub>E<sub>8</sub>, ou bien

$E_5$  est

-X-(Z)<sub>p</sub>-Y-E<sub>15</sub>

où

X est -O- ou -N(E<sub>16</sub>)-,

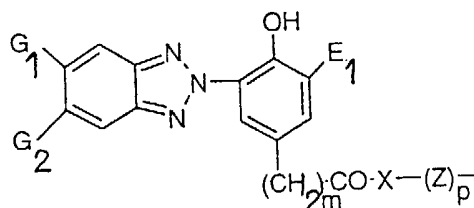
Y est -O- ou -N(E<sub>17</sub>)-,

Z est un groupe alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alkylène en  
 5 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> interrompu par un à trois atomes d'azote, d'oxygène  
 ou un mélange d'entre eux, ou un groupe alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>,  
 buténylène, butynylène, cyclohexylène ou phénylène, chacun  
 étant substitué par un groupe hydroxyle,

m est 0, 1, 2 ou 3,

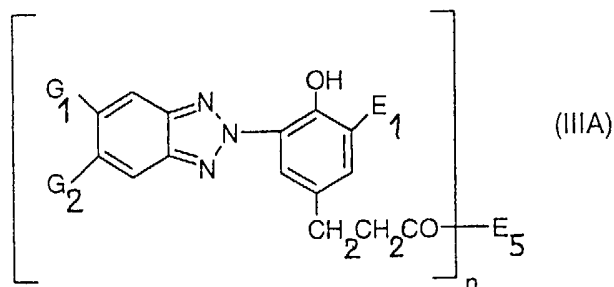
10 p est 1, ou bien p peut également être zéro lorsque  
 X et Y sont respectivement -N(E<sub>16</sub>)- et -N(E<sub>17</sub>)-,

E<sub>15</sub> est un groupe -CO-C(E<sub>18</sub>)=C(H)E<sub>19</sub> ou, lorsque  
 Y est -N(E<sub>17</sub>)-, forme avec E<sub>17</sub> un groupe -CO-CH=CH-CO-,  
 où E<sub>18</sub> est l'hydrogène ou un groupe méthyle, et E<sub>19</sub> est  
 15 l'hydrogène, un groupe méthyle ou -CO-X-E<sub>20</sub> où E<sub>20</sub> est  
 l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 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

G<sub>1</sub> est l'hydrogène,

G<sub>2</sub> est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes  
 25 de carbone ou le fluor,

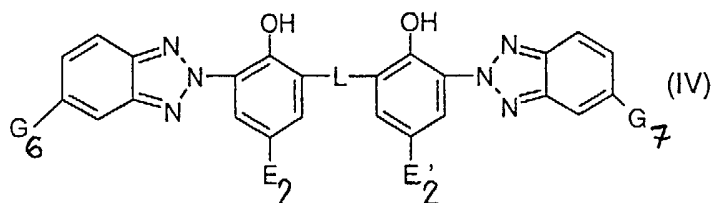
$E_1$  est l'hydrogène, un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée de 4 à 24 atomes de carbone ou phénylalkyle de 7 à 15 atomes de carbone,

$E_5$  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

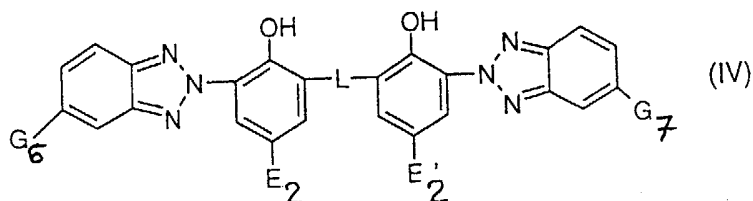
$G_6$  est un groupe perfluoroalkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le fluor,

$G_7$  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, benzy-  
lidène, *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

$G_6$  est  $CF_3$ ,

$G_7$  est l'hydrogène ou  $CF_3$ ,

- 10  $E_2$  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  
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.

- 20 8. Composé selon la revendication 1, caractérisé en  
ce que  $G_2$  est  $-CF_3$  ou F,  $G_6$  est  $-CF_3$  et  $G_7$  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*-octyl-  
phényl)-2H-benzotriazole ;  
25 (d) 2,2'-méthylène-bis[6-(5-pentafluoroéthyl-2H-benzo-  
triazole-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-méthacrylamino-propyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- 15 (p) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-(2-hydroxy-éthyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (q) 5-trifluorométhyl-2-[2-hydroxy-3- $\alpha$ -cumyl-5-(3-hydroxy-propyl)phényl]-2H-benzotriazole ;
- (r) 5-trifluorométhyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-amylphényl)-
- 20 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 ;
- 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)-
- 30 phényl]-2H-benzotriazole ;
- (x) 5-fluoro-2-(2-hydroxy-3,5-di- $\alpha$ -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-  
5 2H-benzotriazole-2-yl)phénol].

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.

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

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

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

14. Composition selon la revendication 10, caracté-  
30 risée en ce qu'elle contient, de plus, une quantité à effet  
stabilisant d'au moins un autre absorbeur d'UV choisi parmi  
les benzotriazoles, les *s*-triazines, les hydroxybenzo-  
phénones, les  $\alpha$ -cyanoacrylates, les oxanilides et les  
benzoates.

35 15. Composition selon la revendication 10, caracté-  
risée 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

Numero 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.CI.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.CI.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
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
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 : arriere-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)



**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

EPO FORM P0463

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

**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	24-10-1996
		EP 0738718 A	23-10-1996
		ES 2130930 A	01-07-1999
		FR 2733239 A	25-10-1996
		GB 2299957 A, B	23-10-1996
		IT MI960751 A	20-10-1997
		JP 8291151 A	05-11-1996
		JP 8290112 A	05-11-1996
		NL 1002904 C	10-04-1998
		NL 1002904 A	22-10-1996
		SE 509606 C	15-02-1999
		SE 9601345 A	20-10-1996
		US 5563242 A	08-10-1996
		US 5554760 A	10-09-1996
		US 5607987 A	04-03-1997