MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101980900000645**
Data Deposito	**31/07/1980**
Data Pubblicazione	**31/01/1982**

Titolo

PIPERIDIL-DERIVATI DI COPOLIMERI TRIAZINICI, PROCESSI PER LA LORO PREPARAZIONE E COMPOSIZIONI STABILIZZATE CHE LI COMPRENDONO

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33
CHIM.9

SCAMPOLO

Domanda di Brevetto per Invenzione Industriale dal titolo:

"Piperidil-derivati di copolimeri triazinici, processi per la loro preparazione e composizioni stabilizzate che li comprendono"

a nome di CHIMOSA CHIMICA ORGANICA S.p.A.

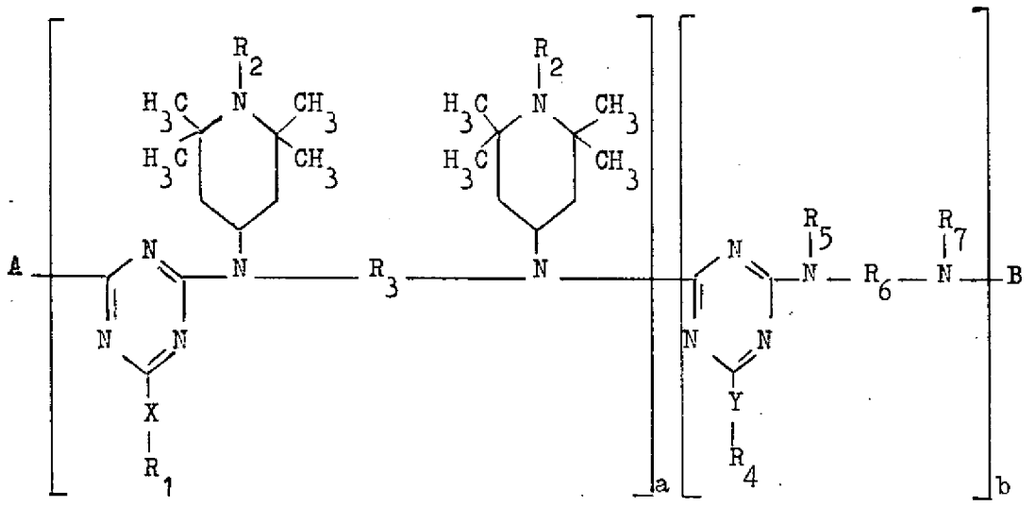
con sede a Pontecchio Marconi (BO)

depositata il 31 LUG. 1980 con il No. 23832 A/80

•=•=•=•=•=•

RIASSUNTO

L'invenzione riguarda nuovi composti piperidinici aventi attività stabilizzante alla luce, al calore ed all'ossidazione per polimeri sintetici, di formula generale:



in cui R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, A,B,X,Y, a, b, hanno il significato definito nella descrizione.

I composti sono particolarmente utili come stabilizzanti alla luce per poliolefine sotto forma di fibre o film

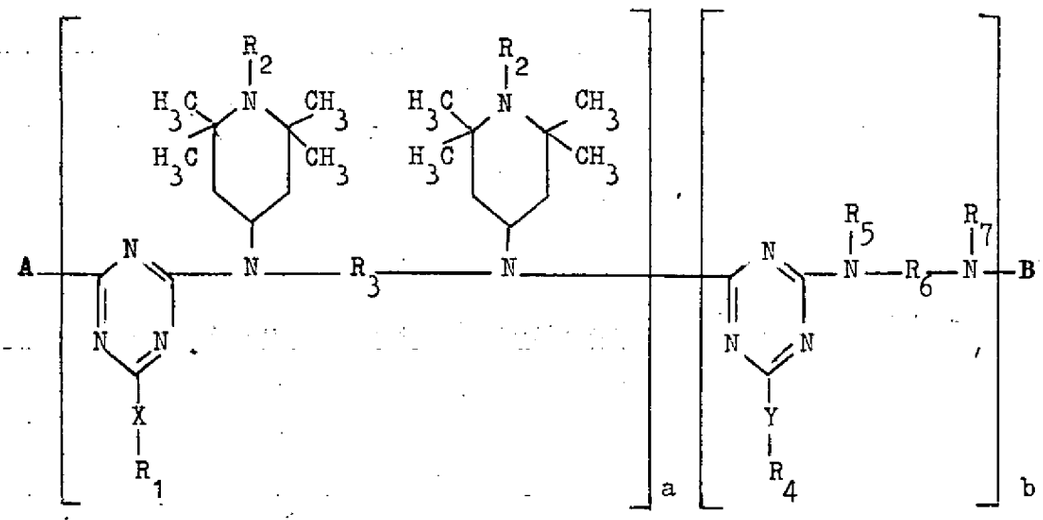
DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a piperidil-derivati di

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

copolimeri triazinici, utilizzabili come stabilizzanti alla luce, al calore ed all'ossidazione di polimeri sintetici ed al processo per la loro preparazione.

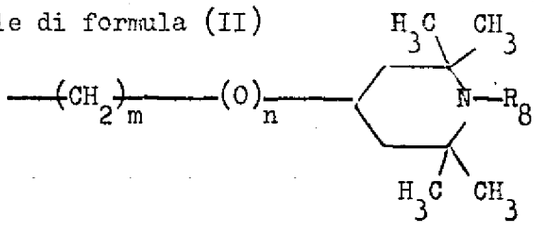
Più precisamente la presente invenzione riguarda copolimeri triazinici di formula generale (I):



(I)

in cui:

R_1, R_4 uguali o diversi, rappresentano idrogeno, un alchile C_1-C_{20}, un alchenile C_3-C_{20}, un cicloalchile C_5-C_{20}, un arile C_6-C_{20}, un aralchile C_7-C_{20}, oppure un radicale di formula (II)



(II)

in cui m è zero, 1, 2 o 3 ed n è zero oppure 1;

R_8 è idrogeno, alchile C_1-C_{12}, alchenile o alchinile C_3-C_{12}, benzile sostituito o non sostituito C_7-C_{12} oppure acile alifatico C_1-C_6.

X, Y, uguali o diversi, rappresentano >O oppure >N-R_9 in

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - Viale Bianca Maria, 33

cui R_9 è idrogeno, alchile C_1-C_{20}, cicloalchile C_5-C_{20}, oppure un radicale di formula (II);

R_2 ha lo stesso significato di R_8;

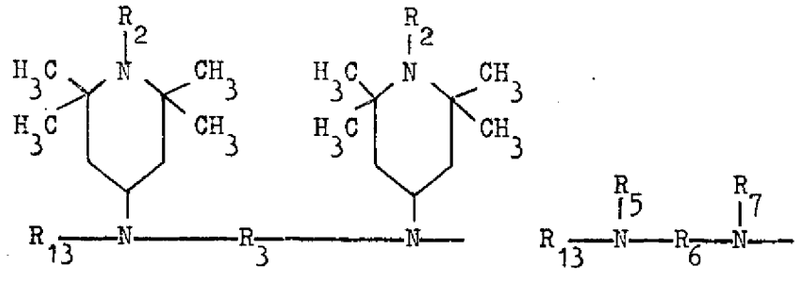
R_3, R_6 uguali o diversi, rappresentano un alchilene C_2-C_{12}, un cicloalchilene C_5-C_{12}, un arilene C_6-C_{12}, un aralchilene C_7-C_{12} oppure un radicale di formula (III):

$$-R_{10}-Z_1-(R_{11}-Z_2)_r-R_{12}- \quad (III)$$

in cui R_{10}, R_{11}, R_{12}, uguali o diversi, rappresentano un alchilene C_2-C_6 e Z_1, Z_2 uguali o diversi, rappresentano $>O$ oppure $>N-R_9$, in cui R_9 ha il significato anzidetto ed r è zero, 1 oppure 2;

R_5, R_7, uguali o diversi, rappresentano idrogeno, alchile C_1-C_{12}, cicloalchile C_5-C_{12}, oppure, insieme con R_6, fanno parte di un anello eterociclico a 6-7 termini contenente due atomi di azoto;

A è un gruppo terminale e rappresenta cloro oppure un radicale di formula (IV) o (V)



(IV) (V)

B ed R_{13} essendo idrogeno, metile, allile, benzile o acetile;

in cui il rapporto a:b varia tra 3:1 e 1:3 ed il peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ è compreso tra 1500 e 20000.

Esempi illustrativi dei significati dei diversi radicali di formula (I) sono:

per R_1, R_4: idrogeno, metile, etile, n-propile, isopropile, n-butile, 2-butile, isobutile, n-esile, n-ottile, 2-etilesile, n-dodecile, n-esadecile, n-ottadecile, allile, metallile, 2-butenile, 2-esenile, 10-undecenile, oleile, cicloesile, 3,3,5-trimetilcicloesile, fenile, 2-, 3- o 4-metilfenile, 4-metossifenile, 4-etossifenile, 3,5-di-t-butil-4-idrossifenile, benzile, 4-metilbenzile, 4-t-butilbenzile, 4-idrossibenzile, 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzile, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, 1-allil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1-benzil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 2(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) etile, 3(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilossi)propile;

per R_2, R_8: idrogeno, metile, etile, n-propile, n-butile, n-esile, n-ottile, allile, metallile, 2-butenile, 2-esenile, propargile, benzile, 4-metilbenzile, 4-t-butilbenzile, 4-idrossibenzile, acetile, propionile butirrile, caproile;

per R_3, R_6 : etilene, 1,2-propilene, trimetilene, 2-idrossi-1,3-propilene, tetrametilene, pentametilene, 2,2-dimetil-1,3-propilene, esametilene, 2,2,4- o 2,4,4-trimetilesametilene, ottametilene, decametilene, dodecametilene, 1,2-, 1,3- o 1,4-cicloesilene, 1,3- o 1,4-cicloesilendimetilene, o-, m-, p-fenilene, o-, m-, p-xililene;

per R_5, R_7 : idrogeno, metile, etile, n-propile, isopropile,

n-butile, 2-butile, isobutile, n-esile, n-ottile, 2-etilesile, n-dodecile, cicloesile, 3,3,5-trimetilcicloesile; esempi illustrativi di R_5, R_7 quando fanno parte di un anello eterociclico insieme con R_6, sono: 1,4-piperazindiile, 2,5-dimetil-1,4-piperazindiile, 1,4-omopiperazindiile;

per R_9: idrogeno, metile, etile, n-propile, isopropile, n-butile, 2-butile, isobutile, n-esile, n-ottile, 2-etilesile, n-dodecile, cicloesile, 3,3,5-trimetilcicloesile, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, 1-allil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1-benzil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 2(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etile, 3(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilossi)propile;

per R_{10}, R_{11}, R_{12}: etilene, 1,2-propilene, trimetilene, tetrametilene, esametilene.

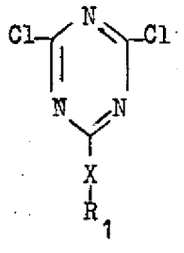
Composti preferiti di formula (I) sono quelli in cui R_1, R_4, sono idrogeno, alchile C_1–C_{12}, cicloalchile C_6–C_{10}, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, 1-allil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1-benzil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile; R_2, R_8, sono idrogeno, metile, allile benzile o acetile, m ed n sono zero; R_3, R_6 sono alchilene C_2–C_6, cicloalchilene C_8–C_{10}, aralchilene C_8–C_{10}; Z_1, Z_2 sono >O oppure >NH; R_{10}, R_{11}, R_{12} sono etilene, trimetilene o esametilene; r è zero oppure 1; R_5, R_7 sono idrogeno, alchile C_1–C_6, cicloalchile C_6–C_{10}, oppure R_5, R_7 insieme con R_6 rappresentano un radicale 1,4-piperazindiile;

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
– 20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

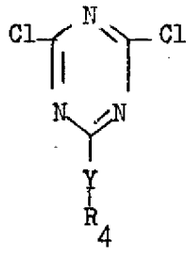
R_{13} è idrogeno o metile; X, Y sono $>N-R_9$, R_9 è idrogeno, alchile C_1-C_{12}, cicloalchile C_6-C_{10}; a e b sono nel rapporto tra 2:1 e 1:2.

Composti di formula (I) particolarmente preferiti sono quelli in cui R_1, R_4 sono 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile; X, Y sono $>N-R_9$, R_9 è idrogeno, alchile C_1-C_8 o cicloesile; R_2, R_8 sono idrogeno o metile; R_{13} è idrogeno; R_3, R_6 sono alchilene C_2-C_6, 1,3-cicloesilendimetilene, m-xililene; a e b sono nel rapporto 1:1 ed il peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ è compreso tra 2000 e 10000.

I nuovi composti della presente invenzione possono essere preparati facendo reagire diclorotriazine di formula (VI) e (VII)

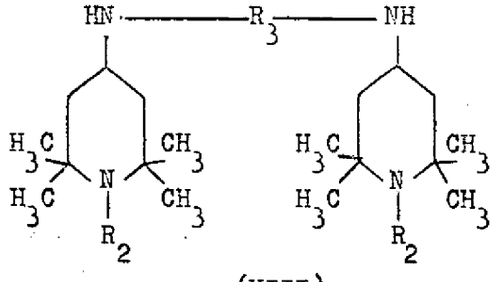


(VI)

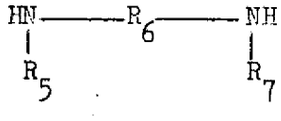


(VII)

con diammine di formula (VIII) e (IX)



(VIII)



(IX)

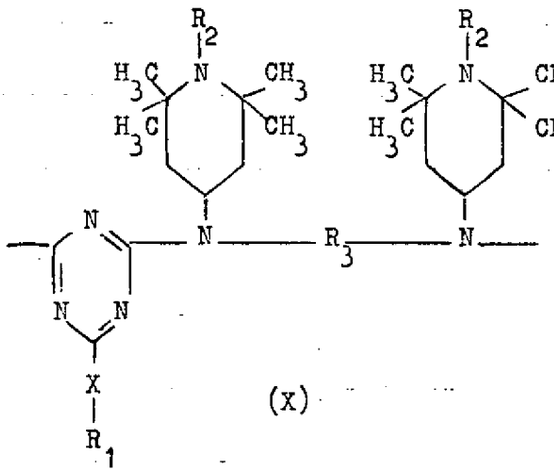
in presenza di un solvente inerte, preferibilmente toluene, xilene o etilbenzene e di basi organiche o inorganiche, preferibilmente sodio o potassio idrato, il rapporto molare tra i due

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

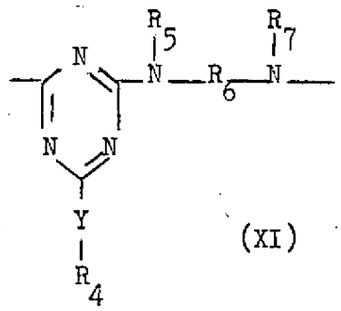
reagenti (VIII) e (IX) essendo compreso tra 3:1 e 1:3, preferibilmente tra 2:1 e 1:2 a temperature comprese tra 40 e 200°C, preferibilmente tra 60 e 180°C.

I due reagenti (VIII) e (IX) possono essere fatti reagire con le diclorotriazine (VI) o (VII) contemporaneamente oppure separatamente, il rapporto molare (VI + VII) : (VIII + IX) essendo compreso tra 1,2:1 e 1:1,5, preferibilmente tra 1:1 e 1:1,2.

Quando il rapporto a:b è 1:1 e R_1-X- = R_4-Y-, è possibile preparare copolimeri di formula (I) con regolare alternanza dei radicali (X) e (XI)

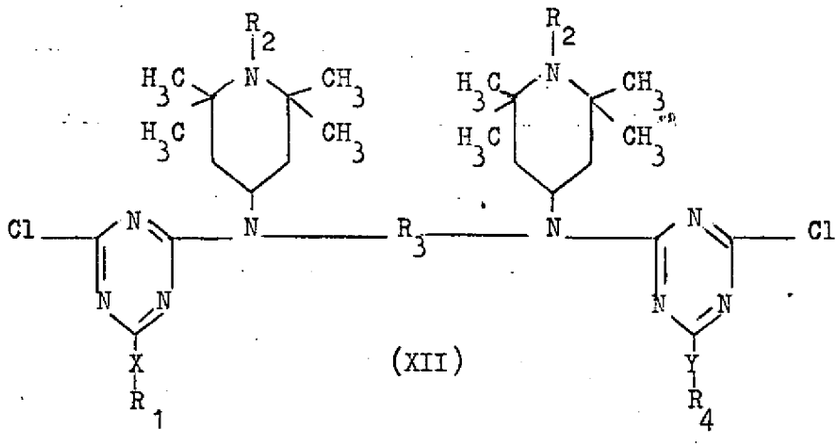


(X)



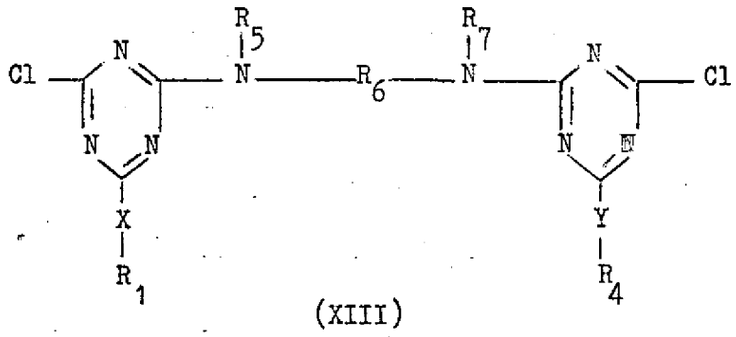
(XI)

facendo reagire con la diclorotriazina prima uno dei due reagenti (VIII) o (IX) a temperature comprese tra 40 e 100°C, preferibilmente 60-80°C, in rapporto molare 1:2, in modo da formare, come intermedio, il composto (XII)



(XII)

oppure (XIII)



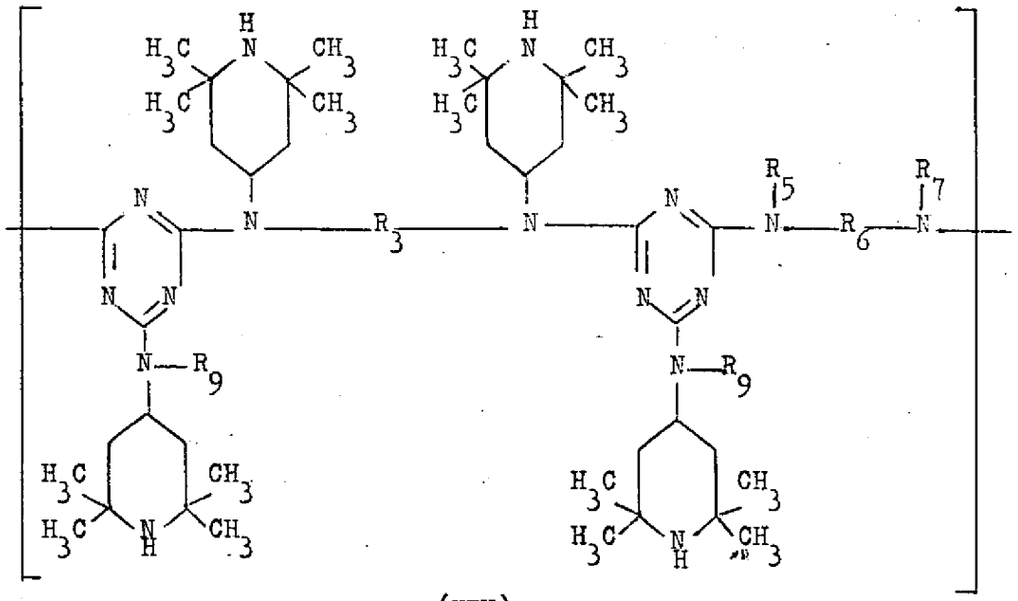
(XIII)

e successivamente completando la reazione con il secondo reagente a temperature comprese tra 100 e 200°C, preferibilmente tra 120 e 180°C.

Per meglio illustrare la presente invenzione, vengono ora descritti alcuni esempi di preparazione dei composti di formula (I), i quali esempi sono mostrati solo a scopo illustrativo e non limitativo.

ESEMPIO 1

Un copolimero con l'unità ripetitiva (XIV)



(XIV)

in cui $R_3 = -(CH_2)_6-$, R_5, R_7 = H-, $R_6 = -(CH_2)_3-$ ed $R_9 = n\text{-}C_4H_9$

viene preparato nel modo seguente:

72 g (0,2 moli) di 2,4-dicloro-6-[N(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)butilammino]-1,3,5-triazina, 39,4 g (0,1 moli) di N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilendiammina, 32 g di sodio idrato e 200 ml di xilene si scaldano per 2 ore a 70°C. Si aggiungono quindi 8,9 g (0,12 moli) di trimetilendiammina e si scalda a riflusso per 16 ore. Dopo separazione dei prodotti insolubili ed evaporazione del solvente si ottengono 102,5 g (97% rispetto al teorico) di un prodotto resinoso giallo chiaro avente un peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ = 2850 e punto di fusione di 123-7°C.

ESEMPI 2-8

Operando come descritto nell'esempio 1 e con gli stessi rapporti dei reagenti, vengono preparati altri copolimeri triazinici di formula (XIV).

Nella tabella 1 vengono indicati i diversi sostituenti e le caratteristiche dei prodotti ottenuti.

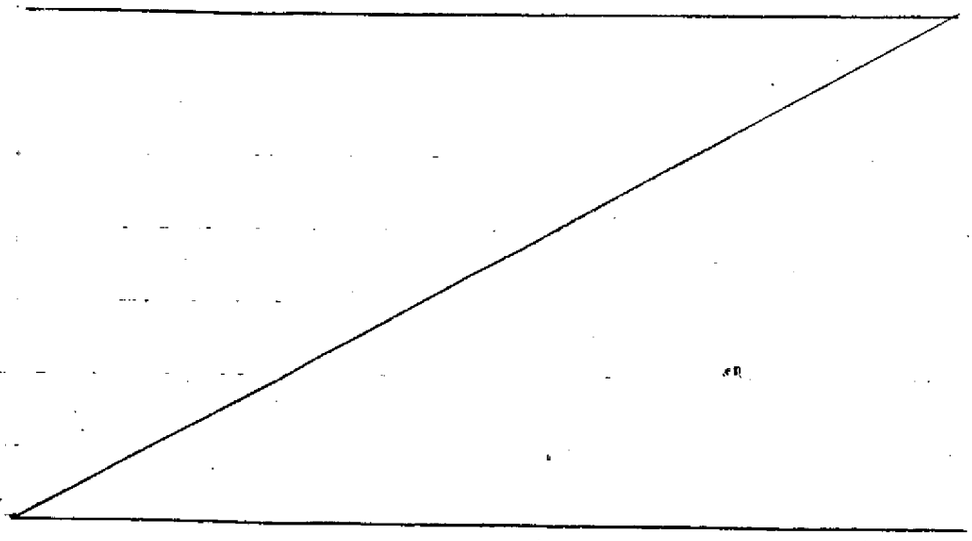
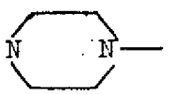
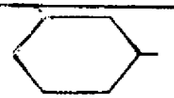


TABELLA 1

Esempio	R_3	R_5	R_6	R_7	R_9	$\bar{M}n$	p.f.
2	$-(CH_2)_6-$	H-	$-(CH_2)_6-$	H-	$n-C_4H_9-$	2360	122-128°C
3	$-(CH_2)_6-$				$n-C_4H_9-$	3180	295-305°C
4	$-(CH_2)_6-$	$n-C_4H_9-$	$-(CH_2)_3-$	$n-C_4H_9$	C_2H_5-	3040	121-127°C
5	$-(CH_2)_6-$	H-	$-(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$	H-	$n-C_4H_9-$	3180	133-141°C
6	$-(CH_2)_3-$	H-	$-(CH_2)_6-$	H-	$n-C_4H_9-$	2700	139-147°C
7	$-(CH_2)_3-$		$-(CH_2)_2-$		C_2H_5-	2330	201-208°C
8	$-(CH_2)_2-$	H-	$-(CH_2)_6-$	H-	$n-C_4H_9-$	3400	143-149°C

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

ESEMPIO 9

83,2 g (0,2 moli) di 2,4-dicloro-6/N(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)ottilammino/1,3,5-triazina, 33,8 g (0,1 moli) di N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etilendiammina, 32 g di sodio idrato e 200 ml di xilene si scaldano per 2 ore a 70°C. Si aggiungono 12,8 g (0,11 moli) di esametilendiammina e si scalda a riflusso per 16 ore. Dopo separazione dei prodotti insolubili ed evaporazione del solvente si ottengono 110 g (95,5% del teorico) di un prodotto resinoso giallo chiaro avente un peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ = 3960 e punto di fusione 129-35°C.

ESEMPI 10-15

Operando come descritto nell'esempio 9 e con gli stessi rapporti dei reagenti, vengono preparati altri copolimeri triazinici di formula (XIV).

In tabella 2 vengono indicati i diversi sostituenti e le caratteristiche dei prodotti ottenuti.

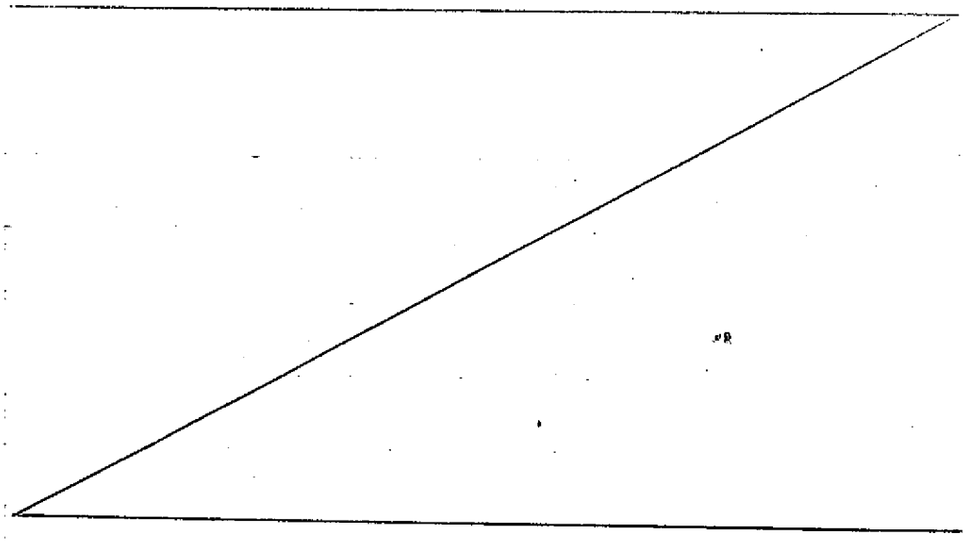
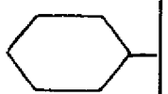
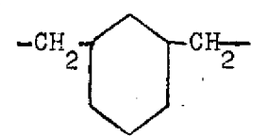
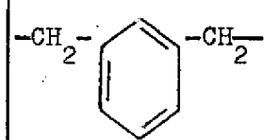


TABELLA 2

Esempio	R_3	R_5	R_6	R_7	R_9	$\bar{M}n$	p.f.
10	$-(CH_2)_2-$		$-(CH_2)_3-$	H-	C_2H_5-	3550	120-125°C
11	$-(CH_2)_3-$	H-	$-(CH_2)_3-$	H-	$n\text{-}C_4H_9-$	3330	168-179°C
12	$-(CH_2)_3-$	H-		H-	C_2H_5-	3740	163-171°C
13	$-(CH_2)_3-$	H-		H-	$n\text{-}C_4H_9-$	3960	160-168°C
14	$-(CH_2)_6-$	H-	$-(CH_2)_6-$	H-	H-	3190	109-116°C
15	$-(CH_2)_2NH(CH_2)_2-$	H-	$-(CH_2)_6-$	H-	$n\text{-}C_4H_9-$	3960	113-121°C

NOTARBARTOLO & GERVASI
BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

ESEMPIO 16

83 g (0,25 moli) di 2,4-dicloro-6/N(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etilammino/1,3,5-triazina, 78,8 g (0,2 moli) di N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilendiammina, 8,7 g (0,075 moli) di esametilendiammina, 40 g di sodio idrato e 250 ml di xilene si scaldano per2 ore a 70°C e per 16 ore a riflusso.

Dopo separazione dei prodotti insolubili ed evaporazione del solvente, si ottengono 147 g (96,5% del teorico) di un prodotto resinoso giallo chiaro avente un peso molecolare medio numerico $\overline{M}n$ = 3560 e punto di fusione 117-22°C.

ESEMPIO 17

Il copolimero dell'esempio 1, metilato sugli NH viene preparato nel modo seguente:

50 g del copolimero preparato secondo l'esempio 1, 28 g di acido formico 88%, 41 g di formaldeide 37% e 50 ml di acqua, si scaldano a riflusso per 12 ore.

Dopo raffreddamento, si diluisce la miscela di reazione con 200 ml di acqua e si aggiunge una soluzione di 30 g di sodio idrato in 500 ml di acqua. Il precipitato ottenuto viene separato per filtrazione, lavato con acqua fino a pH neutro ed essiccato.

Si ottengono 54 g di prodotto di colore chiaro fondente a 178-183°C e avente un peso molecolare medio numerico $\overline{M}n$ = 2970.

Come inizialmente accennato i composti di formula (I) sono mol

to efficaci per migliorare la resistenza alla luce, al calore ed all'ossidazione di polimeri sintetici come, per esempio, polietilene alta densità e bassa densità, polipropilene, copolimeri etilene-propilene, copolimeri etilene-vinilacetato, polibutadiene, poliisoprene, polistirene, copolimeri butadiene-stirene, copolimeri acrilonitrile-butadiene-stirene, polimeri e copolimeri del cloruro di vinile e del cloruro di vinilidene, poliossimetilene, poliuretani, poliesteri saturi ed insaturi, poliammidi, policarbonati, poliacrilati, resine alchidiche, resine epossidiche.

I composti di formula (I) possono essere impiegati in miscela con i polimeri sintetici in diverse proporzioni dipendenti dalla natura del polimero, dall'impiego finale e dalla presenza di altri additivi. In generale è opportuno impiegare da 0,01 a 5% in peso dei composti di formula (I) rispetto al peso dei polimeri, preferibilmente tra 0,1 e 1%.

I composti di formula (I) possono essere incorporati nei materiali polimerici con diversi procedimenti, come la miscelazione a secco sotto forma di polvere, oppure ad umido sotto forma di soluzione o sospensione o anche sotto forma di masterbatch; in tali operazioni il polimero sintetico può essere impiegato sotto forma di polvere, granulato, soluzione, sospensione, od emulsione. I polimeri stabilizzati con i prodotti di formula (I) possono essere utilizzati per la preparazione di oggetti stampati, film, rafia, fibra, monofilamenti, lacche e simili.

Alle miscele dei composti di formula (I) con i polimeri sintetici possono essere aggiunti eventualmente altri additivi quali antiossidanti, assorbitori UV, stabilizzanti al nichel, pigmenti, cariche, plastificanti, agenti antistatici, ignifuganti, agenti lubrificanti, anticorrosivi, disattivatori di metalli.

Esempi di additivi che possono essere impiegati in miscela con i composti di formula (I) sono in particolare:

antiossidanti fenolici, come, per esempio, 2,6-di-t-butil-p-cresolo, 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenolo), 1,1,3-tris(2-metil-4-idrossi-5-t-butilfenil)butano, ottadecil 3(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato, pentaeritritol tetrakis 3(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato, tris(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil)isocianurato, tris(4-t-butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)isocianurato;

antiossidanti secondari quali: esteri dell'acido tiodipropionico, come, per esempio, di n-dodecil tiodipropionato, di-n-ottadecil tiodipropionato; solfuri e disolfuri alifatici, come per esempio, di-n-dodecil solfuro, di-n-ottadecil solfuro, di-n-ottadecil disolfuro; fosfiti e tiofosfiti alifatici, aromatici o alifatico-aromatici, come, per esempio, tri-n-dodecilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, tri-n-dodecil tritiofosfito, fenil di-n-decilfosfito, di-n-ottadecil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito;

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
– 16 20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

assorbitori UV, come, per esempio, 2-idrossi-4-n-ottossibenzofenone, 2-idrossi-4-n-dodecossibenzofenone, 2(2-idrossi-3,5-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazolo, 2(2-idrossi-3,5-di-t-amilfenil)benzotriazolo, 2,4-di-t-butilfenil 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato, fenil salicilato, p-t-butilfenil salicilato, 2-etossi-2'-etilossanilide, 2-etossi-5-t-butil-2'-etilossanilide, 2-etossi-2'-etil-5,5'-di-t-butilossanilide;

stabilizzanti alla luce piperidinici, come per esempio, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil benzoato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) butil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilmalonato;

stabilizzanti alla luce a base di nichel, come per esempio, Ni monoetil 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilfosfonato, complesso butilammina-Ni 2,2'-tiobis(4-t-ottilfenolato), Ni 2,2'-tiobis (4-t-ottilfenolfenolato), Ni dibutilditiocarbammato, Ni 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato, complesso di Ni del 2-idrossi-4-n-ottossibenzofenone;

stabilizzanti organostannici, come, per esempio, dibutilstagno maleato, dibutilstagno laurato, diottilstagno maleato;

esteri acrilici, come, per esempio, etil α-cian-β,β-difenilacrilato, metil α-cian-β-metil-β-4-metossifenilcinnamato;

sali metallici di acidi grassi superiori, come, per esempio, stearati di calcio, bario, cadmio, zinco, piombo, nichel, laurati di calcio, cadmio, zinco, bario;

pigmenti organici ed inorganici, come, per esempio, Color Index Pigment Yellow 37, Color Index Pigment Yellow 83, Color Index Pigment Red 144, Color Index Pigment Red 48:3, Color Index Pigment Blue 15, Color Index Pigment Green 7, biossido di titanio, ossido di ferro e simili.

L'efficacia come stabilizzanti dei prodotti preparati secondo la presente invenzione è illustrata nei seguenti esempi in cui alcuni prodotti ottenuti negli esempi di preparazione vengono impiegati nella stabilizzazione di fibre polipropileniche e film di polietilene bassa densità.

ESEMPIO 18

2,5 g dei composti indicati in tabella 1, 0,5 g di pentaeritritol tetrakis 3(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato (antiossidante) ed 1 g di stearato di calcio, vengono mescolati intimamente con 1000 g di polipropilene MI = 13 (Propathene HF 100, prodotto da Imperial Chemical Industries).

La miscela viene quindi estrusa alla temperatura di 200-230°C e trasformata in granuli dai quali vengono ottenute fibre per filatura mediante fusione nelle seguenti condizioni operative:

- temperatura dell'estrusore : 230-250°C
- temperatura della filiera : 240°C
- rapporto di stiro : 1:3
- titolo : 20 denari per fibra

Le fibre ottenute vengono quindi immerse per 10 ore in una soluzione acquosa contenente 0,5% di un detergente commerciale

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

"Dixan" (prodotto dalla Henkel Italia) mantenuta sotto agitazione a 80°C, siacquate con acqua distillata, asciugate ed esposte su cartone bianco in un Weather-Ometer 65 WR (ASTM G 27-70) con temperatura del pannello nero di 63°C. Periodicamente vengono prelevati campioni sui quali viene misurata la tenacità residua mediante un dinamometro a velocità costante; viene quindi valutato il tempo di esposizione necessario per dimezzare la tenacità iniziale (T_{50}).

Nella tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti: per confronto viene mostrato il risultato ottenuto con 2-idrossi-4-n-ottossibenzofenone (stabilizzante alla luce commerciale).

TABELLA 1

Stabilizzante	T_{50} (ore)
2-idrossi-4-n-ottossibenzofenone	120
Composto dell'esempio 1	950
Composto dell'esempio 2	970
Composto dell'esempio 4	1050
Composto dell'esempio 6	920

ESEMPIO 19

2 g di ciascuno dei composti indicati in tabella 2 e 0,3 g di ottadecil 3(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato (antiossidante) vengono mescolati intimamente con 1000 g di polietilene bassa densità MI = 0,6 (Fertene EF 3-2000, prodotto dalla Società Montedison).

La miscela viene quindi estrusa a 190°C e trasformata in gra-

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

nuli,da cui si ottengono, mediante pressofusione a 200°C, lamine dello spessore di 0,2 mm, che vengono esposte su cartone bianco in un Weather-Ometer 65 WR (ASTM G27-70) con temperatura del pannello nero di 63°C.

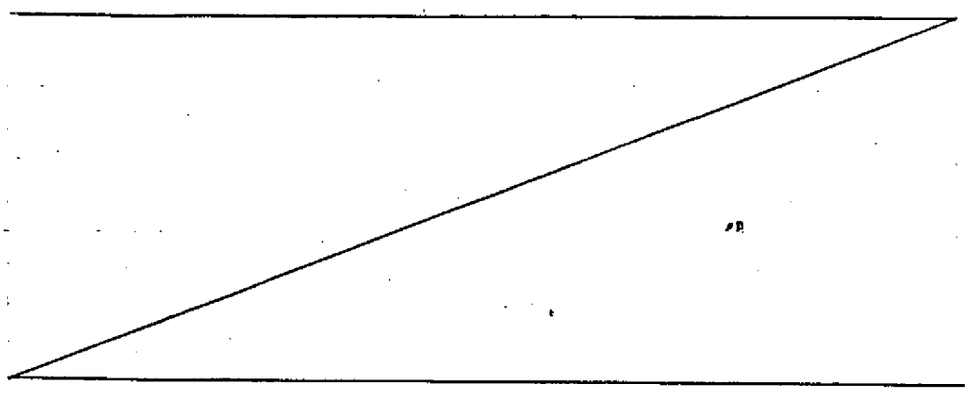
Viene determinato il tempo (T 0,2) necessario per avere un incremento del contenuto di gruppi carbonilici Δ CO% = 0,2 a 5,85 micrometri. A scopo di confronto, vengono preparate nelle stesse condizioni lamine di polimero:

a) senza l'aggiunta di stabilizzanti alla luce;

b) con l'aggiunta di 2 g di 2-idrossi-4-n-ottossibenzofenone.

TABELLA 2

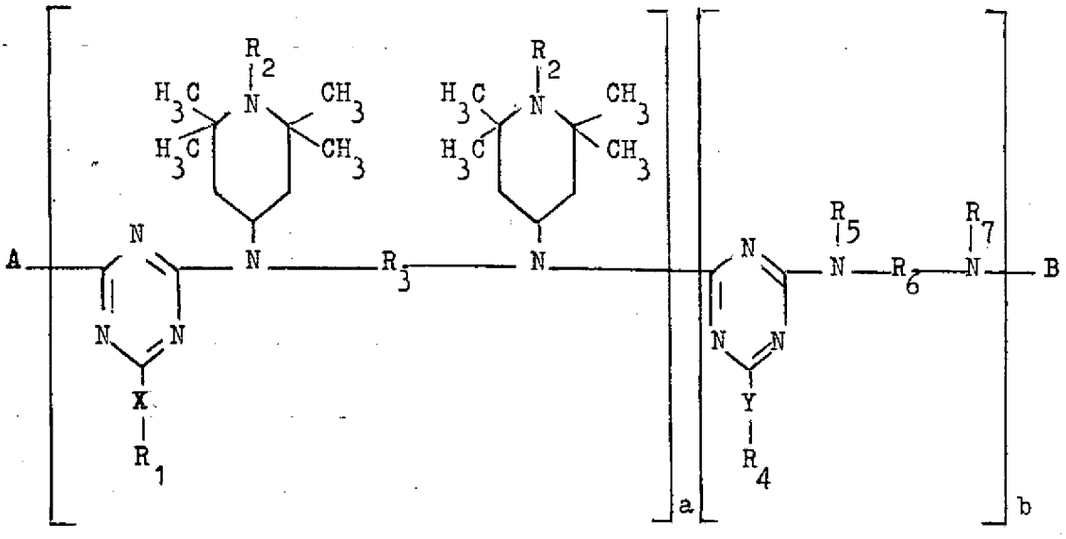
Stabilizzante	T 0,2 (ore)
senza stabilizzante luce	750
2-idrossi-4-n-ottossibenzofenone	1200
Composto dell'esempio 1	> 2500
Composto dell'esempio 2	> 2500
Composto dell'esempio 4	> 2500
Composto dell'esempio 6	> 2500
Composto dell'esempio 11	> 2500



NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

.=.RIVENDICAZIONI.=.

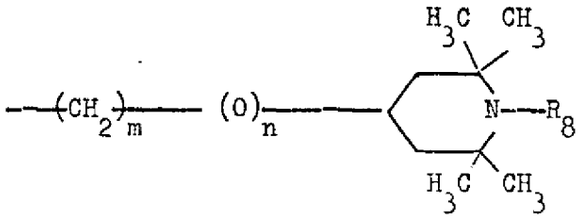
1. Piperidil-derivati di copolimeri triazinici di formula



(I)

in cui:

R_1, R_4, uguali o diversi, rappresentano idrogeno, un alchile C_1-C_{20}, un alchenile C_3-C_{20}, un cicloalchile C_5-C_{20}, un arile C_6-C_{20}, un aralchile C_7-C_{20}, oppure un radicale di formula (II)



(II)

in cui m è zero, 1, 2 o 3 ed n è zero oppure 1;

R_8 è idrogeno, alchile C_1-C_{12}, alchenile o alchinile C_3-C_{12}, benzile sostituito o non sostituito C_7-C_{12} oppure acile alifatico C_1-C_6.

X, Y, uguali o diversi, rappresentano >O oppure >N-R_9 in cui R_9 è idrogeno, alchile C_1-C_{20}, cicloalchile C_5-C_{20}, oppure un radicale di formula (II);

R_2 ha lo stesso significato di R_8;

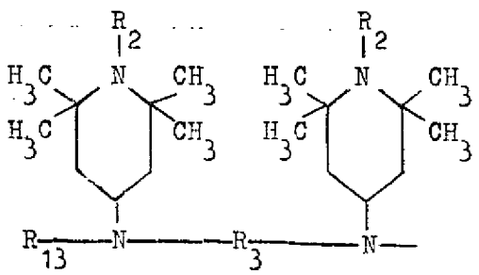
R_3, R_6, uguali o diversi, rappresentano un alchilene C_2-C_{12}, un cicloalchilene C_5-C_{12}, un arilene C_6-C_{12}, un aralchilene C_7-C_{12} oppure un radicale di formula (III):

$$-R_{10}-Z_1-(R_{11}-Z_2-)_r-R_{12}- \quad \text{(III)}$$

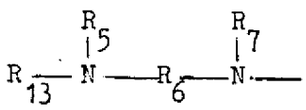
in cui R_{10}, R_{11}, R_{12}, uguali o diversi, rappresentano un alchilene C_2-C_6 e Z_1, Z_2 uguali o diversi, rappresentano $>O$ oppure $>N-R_9$, in cui R_9 ha il significato anzidetto ed r è zero, 1 oppure 2.

R_5, R_7, uguali o diversi, rappresentano idrogeno, alchile C_1-C_{12}, cicloalchile C_5-C_{12}, oppure, insieme con R_6, fanno parte di un anello eterociclico a 6-7 termini contenente due atomi di azoto;

A è un gruppo terminale e rappresenta cloro oppure un radicale di formula (IV) o (V)



(IV)



(V)

B ed R_{13} essendo idrogeno, metile, allile, benzile o acetile ed R_2, R_3, R_5, R_6, R_7 come prima definiti in cui il rapporto a:b varia fra 3:1 e 1:3 ed il peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ è compreso tra 1500 e 20000.

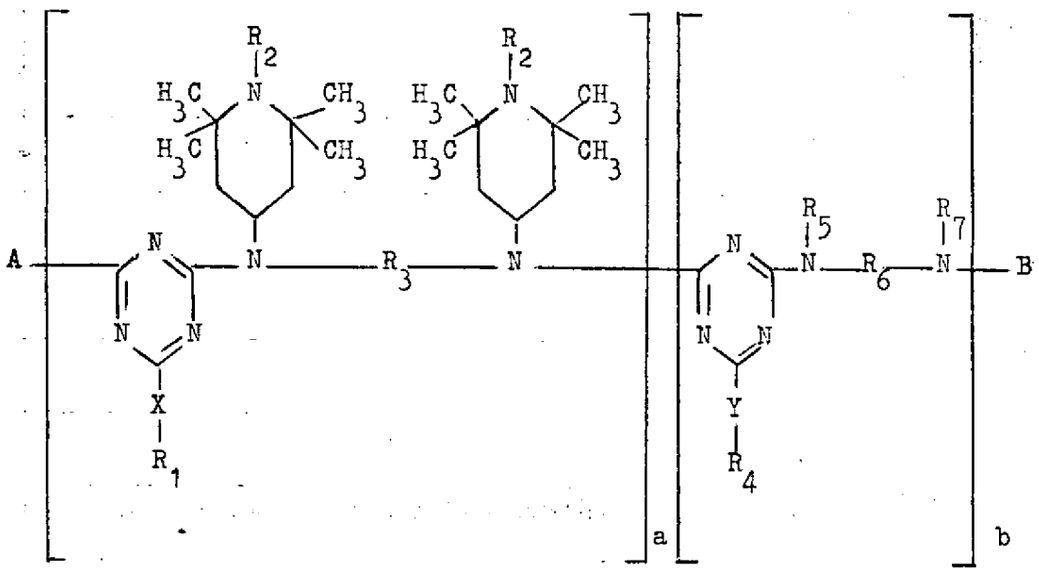
2. Composti di formula (I), secondo la rivendicazione 1, in cui R_1, R_4, uguali o diversi sono idrogeno, alchile C_1-C_{12}, cicloalchile C_6-C_{10}, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, 1-allil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1-benzil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile, 1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile; R_2 è idrogeno, metile, allile, benzile o acetile; R_3, R_6 uguali o diversi sono alchilene C_2-C_6, cicloalchilene C_8-C_{10}, aralchilene C_8-C_{10}, dialchilene-immino C_4-C_{12} oppure trialchilene-diimmino C_6-C_{18}; R_5, R_7 uguali o diversi sono idrogeno, alchile C_1-C_6, cicloalchile C_6-C_{10}, oppure R_5, R_7, insieme con R_6, rappresentano un radicale 1,4-piperazindiile; X, Y uguali o diversi sono $>N-R_9$, R_9 è idrogeno, alchile C_1-C_{12}, cicloalchile C_6-C_{10}; a e b sono in rapporto tra 2:1 e 1:2 e il peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ è compreso tra 1.500 e 20.000.

3. Composti di formula I, secondo la rivendicazione 1, in cui R_1 ed R_4 sono scelti nel gruppo costituito da 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile e 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile; X ed Y, uguali o diversi, sono $>N-R_9$ in cui R_9 è scelto nel gruppo costituito da H, $-C_2H_5$, n-C_4H_9-, n-C_8-H_{17}-; R_2= H o $-CH_3$; R_3 = radicale alchilenico lineare a 2-6 atomi di C o radicale dialchilen-imminico a 4-8 atomi di C; R_6= radicale alchilenico lineare a 2-6 atomi di C; R_5 ed R_7 sono scelti nel gruppo costituito da H, n-C_4H_9 e cicloesile oppure assieme ad R_6 formano un anello piperazinico; a e b essendo in rap-

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

porto molare 1:1 con un peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ compreso tra 2.000 e 10.000.

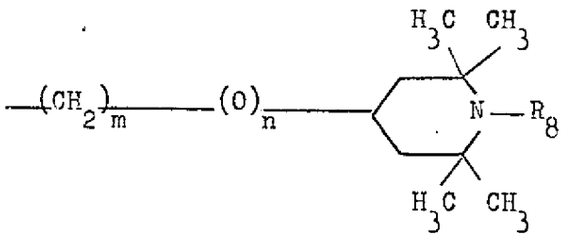
4. Processo per la preparazione di composti di formula



(I)

in cui:

R_1, R_4, uguali o diversi, rappresentano idrogeno, un alchile C_1-C_{20}, un alchenile C_3-C_{20}, un cicloalchile C_5-C_{20}, un arile C_6-C_{20}, un aralchile C_7-C_{20}, oppure un radicale di formula (II)



(II)

in cui m è zero, 1, 2 o 3 ed n è zero oppure 1;

R_8 è idrogeno, alchile C_1-C_{12}, alchenile o alchinile C_3-C_{12}, benzile sostituito o non sostituito C_7-C_{12} oppure acile alifatico C_1-C_6.

X, Y, uguali o diversi, rappresentano >O oppure >N-R_9

in cui R_9 è idrogeno, alchile C_1-C_{20}, cicloalchile C_5-C_{20}, oppure un radicale di formula (II);

R_2 ha lo stesso significato di R_8;

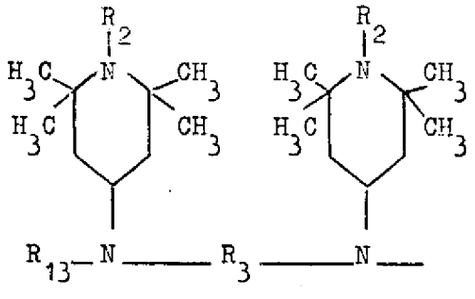
R_3, R_6, uguali o diversi, rappresentano un alchilene C_2-C_{12}, un cicloalchilene C_5-C_{12}, un arilene C_6-C_{12}, un aralchilene C_7-C_{12} oppure un radicale di formula (III):

$$-R_{10}-Z_1-(R_{11}-Z_2)_r-R_{12}- \qquad \text{(III)}$$

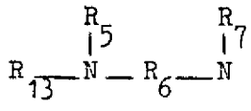
in cui R_{10}, R_{11}, R_{12}, uguali o diversi, rappresentano un alchilene C_2-C_6 e Z_1, Z_2 uguali o diversi, rappresentano $>O$ oppure $>N-R_9$, in cui R_9 ha il significato anzidetto ed r è zero, 1 oppure 2.

R_5, R_7, uguali o diversi, rappresentano idrogeno, alchile C_1-C_{12}, cicloalchile C_5-C_{12}, oppure, insieme con R_6, fanno parte di un anello eterociclico a 6-7 termini contenente due atomi di azoto;

A è un gruppo terminale e rappresenta cloro oppure un radicale di formula (IV) o (V)



(IV)

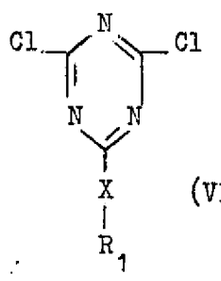


(V)

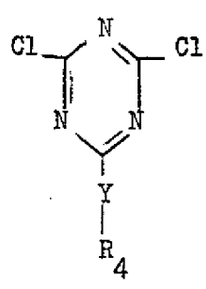
B ed R_{13} essendo idrogeno, metile, allile, benzile o acetile ed R_2, R_3, R_5, R_6, R_7 come prima definiti in cui il rapporto a:b varia fra 3:1 e 1:3 ed il

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

peso molecolare medio numerico $\bar{M}n$ è compreso tra 1500 e 20000, caratterizzato dal fatto che diclorotriazine di formula (VI) e (VII)

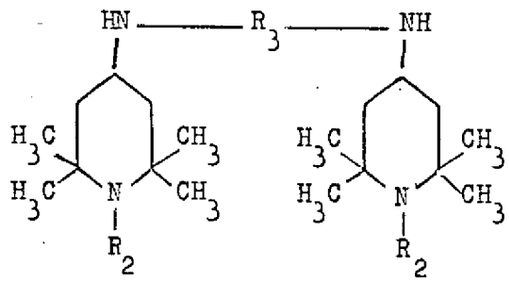


(VI)

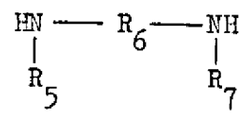


(VII)

in cui R_1, R_4, X, Y sono come prima definiti vengono copolimerizzate con diammine di formula (VIII) e (IX)



(VIII)



(IX)

in cui R_2, R_3, R_5, R_6, R_7 sono come prima definiti, nel rapporto molare voluto, in solvente organico inerte, in presenza di una base organica o inorganica, a temperature comprese fra 40 e 200°C.

5. Processo secondo la riv. 4, caratterizzato dal fatto che la diclorotriazina (VI) e la diammina (VIII) sono in rapporto molare rispetto alla diclorotriazina (VII) e la diammina (IX), compreso tra 1:3 e 3:1.

6. Processo secondo la riv. 4, caratterizzato dal fatto che il solvente organico inerte è scelto nel gruppo costituito

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

da toluene, xilene o etilbenzene e la base è sodio o potassio idrato.

7. Processo secondo la riv. 4, caratterizzato dal fatto che le diclorotriazine (VI) e (VII) vengono fatte reagire contemporaneamente con le diammine (VIII) e (IX).

8. Processo secondo la riv. 4, caratterizzato dal fatto che le diclorotriazine (VI) e (VII) vengono fatte reagire separatamente, rispettivamente con le diammine (VIII) e (IX) e i due composti di addizione ammino-triazinici, vengono copolimerizzati nei rapporti voluti.

9. Processo secondo la riv. 4, caratterizzato dal fatto che quando R_1-X- = R_4-Y- e a:b = 1:1 la diclorotriazina può essere fatta reagire prima con una sola delle diammine, in rapporto molare 2:1, e l'intermedio ottenuto viene fatto reagire con la seconda diammina in rapporto molare 1:1.

10. Composizioni polimeriche stabilizzate alla luce, al calore ed all'ossidazione comprendenti un polimero sintetico e almeno un composto stabilizzante di formula (I), in quantità comprese tra 0,01 e 5%, preferibilmente tra 0,05 e 1% in peso rispetto al peso del polimero sintetico.

11. Composizioni secondo la riv. 10, caratterizzate dal fatto che, oltre ai nuovi stabilizzanti di formula (I), comprendono anche altri normali additivi per polimeri sintetici.

12. Composizioni secondo la riv. 10, in cui il polimero sinte-

tico è polietilene o polipropilene.

13. Composizioni secondo la riv. 10, in cui il polimero sintetico è sotto forma di fibra o film.

Milano,

per CHIMOSA CHIMICA ORGANICA S.p.A.

il Mandatario

NOTARBARTOLO & GERVASI
STUDIO BREVETTI E MARCHI
20122 MILANO - V.le Bianca Maria, 33

Ind. Comm. e Art. ★ U.p.i.c.a. - Milano

l'Ufficiale Rogante
(Pietro Messineo)