

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



DOMANDA NUMERO	101999900802551	
Data Deposito	23/11/1999	
Data Pubblicazione	23/05/2001	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	07	D		

Titolo

MISCELE STABILIZZANTI PER POLIMERI ORGANICI.

Liu

"MISCELE STABILIZZANTI PER POLIMERI ORGANICI"

GREAT LÄKES CHEMICAL (EUROPE) GmbH

Juchstrasse, 45 - Frauenfeld -

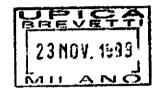
* * * * * * *

W1199 A 0 0 2 4 3 8

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda miscele stabilizzanti per polimeri organici.

Più in particolare la presente invenzione riguarda miscele stabilizzanti per polimeri organici
comprendenti almeno un composto appartenente alla
classe dei pirazoloni, almeno un composto appartenente alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici,
almeno un composto appartenente alla classe dei fenoli stericamente impediti, ed almeno un composto
appartenente alla classe delle ammine stericamente
impedite ed il loro utilizzo nella stabilizzazione
alla degradazione causata dall'ossigeno, dal calore
e/o dalla luce, dei polimeri organici.



La presente invenzione riguarda inoltre le composizioni polimeriche stabilizzate con le suddette
miscele stabilizzanti ed i manufatti ottenuti dalla
loro lavorazione.

Nella domanda di brevetto giapponese JP 50/155549 viene descritto l'utilizzo di derivati del pirazolone come stabilizzanti alla degradazione

causata dal calore di polimeri dell'etilene.

Nella domanda di brevetto giapponese JP 51/045151 viene descritto l'utilizzo di derivati del pirazolone come stabilizzanti alla degradazione causata dal calore di resine a base di polivinil-cloruro.

Fosfiti organici, fosfoniti organici e fosforammidi sono noti nell'arte come co-stabilizzanti, antiossidanti secondari e stabilizzanti di processo per polimeri organici fra i quali, le poliolefine. Esempi di detti composti possono essere trovati, ad esempio, in R. Gächter/H. Müller (Ed.), "Plastic Additives Handbook" (1990), 3ª Ed., pg. 47, Hanser, Monaco.

Nel brevetto USA 4,360,617 sono descritte miscele stabilizzanti comprendenti triarilfosfiti simmetrici ed antiossidanti fenolici, particolarmente utili nella stabilizzazione alla degradazione causata dall'ossigeno, dal calore e/o dalla luce, di alcuni polimeri organici quali, ad esempio, poliuretani, poliacrilonitrile, poliammide 12 o polistirene.

Ammine stericamente impedite, in particolare quelle portanti gruppi 2,2,6,6-tetrametilpiperidinici nella molecola, sono note come HALS.

Gli stabilizzanti noti, tuttavia, non sono in grado di soddisfare completamente tutti i problemi che uno stabilizzante deve risolvere quali, ad esempio, la durata durante lo stoccaggio, l'assorbimento dell'acqua, la sensibilità alla idrolisi, la stabilizzazione durante il processo di lavorazione del polimero, le proprietà di colore del polimero stabilizzato, la volatilità, la migrazione all'interno del polimero stabilizzato, la compatibilità con il polimero da stabilizzare ed il miglioramento nella protezione alla luce. Di conseguenza, c'è un continuo bisogno di stabilizzanti per polimeri organici in grado di fornire una migliore stabilizzazione degli stessi.

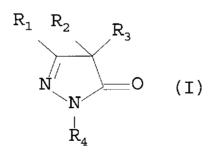
La Richiedente ha ora trovato che miscele stabilizzanti comprendenti almeno un composto appartenente alla classe dei pirazoloni, almeno un composto appartenente alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici, almeno un composto appartenente alla
classe dei fenoli stericamente impediti, ed almeno
un composto appartenente alla classe delle ammine
stericamente impedite, sono in grado di fornire una
migliorata stabilizzazione alla degradazione causata dall'ossigeno, dal calore, e/o dalla luce, dei
polimeri organici ai quali vengono aggiunte.

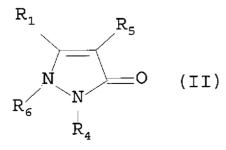
Lu

Costituiscono pertanto oggetto della presente invenzione miscele stabilizzanti per polimeri organici comprendenti:

- (a) almeno un composto appartenente alla classe dei pirazoloni;
- (b) almeno un composto appartenente alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici;
- (c) almeno un composto appartenente alla classe dei fenoli stericamente impediti; ed
- (d) almeno un composto appartenente alla classe delle ammine stericamente impedite.

Composti appartenenti alla classe dei pirazoloni (a) utili allo scopo della presente invenzione
sono scelti tra quelli aventi formula generale (I)
o (II):

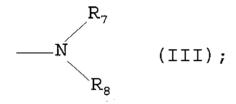




in cui:

Lei

 R_1 rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_{18} alchilico lineare o ramificato; un gruppo C_2 - C_{18} alchenilico lineare o ramificato; un gruppo alchinilico C_2 - C_{18} lineare o ramificato; un gruppo C_2 - C_8 alcossialchilico lineare o ramificato; un gruppo C_2 - C_8 alcossialchilico lineare o ramificato; un gruppo C_5 - C_8 cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito; un gruppo eterociclico a 5 o 6 atomi contenente almeno un eteroatomo scelto tra ossigeno, azoto e zolfo, detto gruppo eterociclico eventualmente sostituito; un gruppo C_6 - C_{20} arilico, detto gruppo arilico eventualmente sostituito; un gruppo amminico avente formula generale (III):



un gruppo acido od estereo avente formula
generale (IV) o (V):

$$-COOR_9$$
 (IV);
 $-CH_2COOR_{10}$ (V);

 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ed R_6 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_{18} alchilico lineare o ramificato; un gruppo C_2 - C_{18} alchinilico lineare o ramificato; un gruppo C_2 - C_{18} alchenilico lineare o ramificato;

Lili

un gruppo C_5-C_8 cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito; un gruppo C_6-C_{20} arilico eventualmente sostituito;

- oppure, R_2 ed R_3 , considerati congiuntamente all'atomo di carbonio al quale sono legati, rappresentano un gruppo C_5 - C_8 cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito;
- R_7 , R_8 , R_9 ed R_{10} , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_{18} alchilico lineare o ramificato; un gruppo C_5 - C_8 cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito; un gruppo C_6 - C_{20} arilico, detto gruppo arilico eventualmente sostituito;
- oppure, R₇ ed R₈, considerati congiuntamente all'atomo di azoto al quale sono legati, rappresentano un gruppo eterociclico a 5 o 6 atomi eventualmente contenente un altro eteroatomo scelto tra ossigeno, azoto e zolfo, detto gruppo eterociclico eventualmente sostituito.

Nel caso in cui nella formula generale (I) R_2 e/o R_3 rappresentano un atomo di idrogeno e nella formula generale (II) R_6 rappresenta un atomo di idrogeno, detti composti aventi formula generale

Leu

(I) e (II) possono essere presenti come tali oppure in equilibrio tautomerico.

Quando i gruppi cicloalchilici C_5-C_{18} , i gruppi arilici C_6-C_{20} ed i gruppi eterociclici a 5 o 6 atomi sono definiti come eventualmente sostituiti, detti gruppi si intendono sostituiti con: atomi di alogeno scelti tra cloro e bromo, gruppi alchilici C_1-C_{18} lineari o ramificati, gruppi alcossilici C_1-C_{18} lineari o ramificati, gruppi alchenilici C_2-C_{18} lineari o ramificati, gruppi alchenilici C_2-C_{18} lineari o ramificati, gruppi alchinilici C_2-C_{18} lineari o ramificati, gruppi OH, gruppi NH₂, gruppi SH.

Esempi di gruppi C_1-C_{18} alchilici sono: metile, etile, propile, isopropile, butile, ottile, ecc.

Esempi di gruppi C_2 - C_{18} alchenilici sono: vinile, propilene, butilene, pentilene, esilene, ecc.

Esempi di gruppi C_2-C_{18} alchinilici sono: acetilene, propino, butino, 2-butino, ecc.

Esempi di gruppi $C_2\text{--}C_8$ alcossialchilici sono: metossietile, butossietile, etossietile, ecc.

Esempi di gruppi C_5 - C_8 cicloalchilici, eventualmente sostituiti sono: cicloesile, ciclopentile, metilcicloesile, ecc.

Esempi di gruppi eterociclici a 5 o 6 atomi, eventualmente sostituiti, sono: piperidina, morfo-



lina, piperazina, tetrametilpiperidina, pentametilpiperidina, ecc.

Esempi di gruppi C_6-C_{20} arilici, eventualmente sostituiti, sono: fenile, naftile, antracenile, 2-idrossifenile, benzile, 2-feniletile, 4-t-butilbenzile, ecc.

Composti appartenenti alla classe dei pirazoloni (a) di particolare interesse allo scopo della
presente invenzione, da non considerarsi in alcun
modo limitativi della stessa, sono:

$$CH_3$$
 C_8H_{17}
 O
(Id);

$$CH_3$$
 $C_8 H_{17}$
 N
 $C_8 H_{17}$
 CH_3

$$CH_3$$
 CH_3 O (If);

$$CH_3$$
 CH_3
 O (Ig);

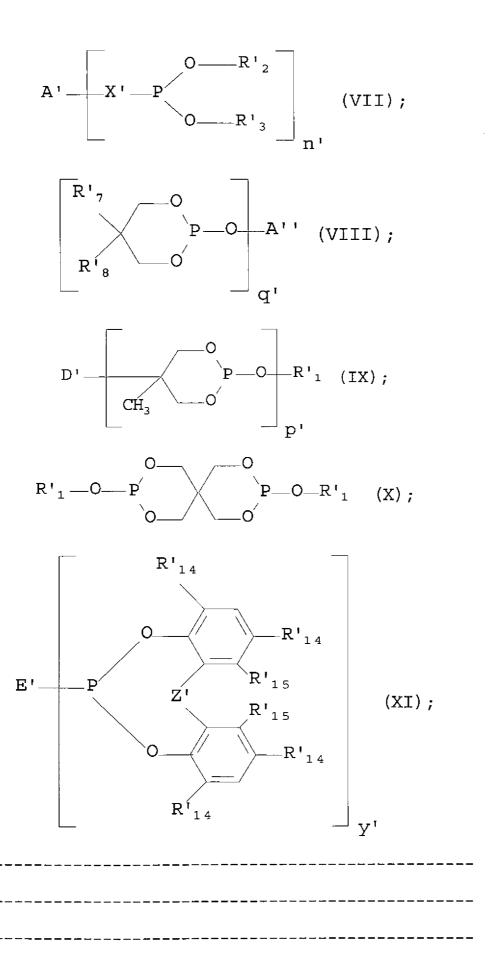


$$CH_3$$
 C_6H_{13} O (Ii)

I composti appartenenti alla classe dei pirazoloni (a) sono noti nell'arte: alcuni sono prodotti commercialmente disponibili, altri preparati come descritto, ad esempio, da R. H. Wiley e P. Wiley, in "The Chemistry of Heterocyclic Compound" (1964), nel volume relativo a "Pyrazolones, pyrazolidones and derivatives", Interscience Publisher, pag. 13-19; oppure in Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" (1982), Vol. 19, 3ª Ed., pag. 445-453; oppure in Houben-Weyl, "Methoden Der Organischen Chemie" (1964), Vol. 10/2, pag. 614-640.

Composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici (b) utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra quelli aventi le seguenti formule generali (VI)-(XII):

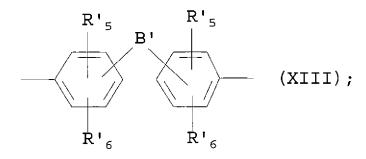






in cui:

- n' è 2, 3 o 4;
- p'èlo2;
- q'è2o3;
- r' è un numero intero compreso tra 4 e 12 estremi inclusi;
- y' è 1, 2 o 3;
- z' è un numero intero compreso tra 1 e 6 estremi inclusi;
- nel caso in cui n' è 2, A' rappresenta un gruppo C_2 - C_{18} alchilenico; un gruppo C_2 - C_{12} alchilenico contenente un atomo di ossigeno, un atomo di zolfo, oppure un gruppo -NR'₄-; un gruppo avente formula generale (XIII):



un gruppo avente formula generale (XIV):



un gruppo fenilenico;

- nel caso in cui n' è 3, A' rappresenta un gruppo avente formula generale $-C_{r'}H_{2r'-1}-$ in cui r' ha gli stessi valori sopra descritti;
- nel caso in cui n' è 4, A' rappresenta un gruppo avente formula:

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_2} & \longrightarrow \\ | \\ - \operatorname{CH_2} & \longrightarrow \operatorname{CH_2} & \longrightarrow ; \\ | \\ \operatorname{CH_2} & \longrightarrow \end{array}$$

- A'' ha gli stessi significati sopra descritti per A' nel caso in cui n' è 2;
- B' rappresenta un legame diretto; uno dei seguenti gruppi: -CH₂-, -CHR'₄-, -CR'₁R'₄-; un atomo di zolfo; un gruppo C₅-C₇ cicloalchilidenico; un gruppo cicloesilidenico sostituito con 1-4 gruppi C₁-C₄ alchilici in posizione 3, 4 e/o 5;
- nel caso in cui p' è 1, D' rappresenta un gruppo metilico; e, nel caso in cui p' è 2, D' rappresenta un gruppo -CH2OCH2-;
- nel caso in cui y' è 1, E' rappresenta un gruppo C_1-C_{18} alchilico; un gruppo $-OR'_{1}$; un

Leli

atomo di alogeno;

- nel caso in cui y' è 2, E' rappresenta un gruppo -O-A''-O-;
- nel caso in cui y' è 3, E' rappresenta uno dei seguenti gruppi: $R'_4C(CH_2O-)_3$, $N(CH_2CH_2O-)_3$;
- Q' rappresenta un radicale di un alcool o di un fenolo con valenza z', detto radicale essendo attaccato all'atomo di fosforo attraverso un atomo di ossigeno;
- R'₁, R'₂ ed R'₃, ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno; un atomo di alogeno; uno dei seguenti gruppi: -COOR'₄-, -CN-, -CONR'₄R'₄; un gruppo C₂-C₁₈ alchilico contenente un atomo di ossigeno, un atomo di zolfo, un gruppo -NR'₄-; un gruppo C₇-C₉ fenilalchilico; un gruppo C₅-C₁₂ cicloalchilico; un gruppo fenilico oppure un gruppo naftilico, detti gruppi fenilico o naftilico eventualmente sostituiti con atomi di alogeno, oppure con 1-3 gruppi C₁-C₁₈ alchilici od alcossilici o con gruppi C₇-C₉ fenilalchilici; oppure rappresentano un gruppo avente formula generale (XV):

$$\mathbb{R}_{5}$$
 \mathbb{CH}_{2}
 \mathbb{R}_{6}
 \mathbb{R}_{6}

in cui m' rappresenta un numero intero compreso tra 3 e 6 estremi inclusi;

- R'_4 rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo C_1-C_{18} alchilico; un gruppo C_5-C_{12} cicloalchilico; un gruppo C_7-C_9 fenilalchilico;
- R'_5 ed R'_6 , ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_8 alchilico; un gruppo C_5 - C_6 cicloalchilico;
- nel caso in cui q' è 2, R'7 ed R'8, ciascuno indipendentemente, rappresentano un gruppo C1-C4 alchilico; oppure, considerati congiuntamente, rappresentano un gruppo 2,3-diidropentametilenico;
- nel caso in cui q' è 3, R'_7 ed R'_8 , rappresentano un gruppo metilico;
- R'_{14} rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_9 alchilico; un gruppo cicloesilico;
- R'₁₅ rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo metilico; oppure, nel caso in cui sono presenti due o più gruppi R'₁₄ ed R'₁₅, detti gruppi sono uguali o diversi fra loro;



- X' ed Y' rappresentano un legame diretto; un atomo di ossigeno;
- Z' rappresenta un legame diretto; un gruppo metilenico; un gruppo -C(R'₁₆)₂-; un atomo di zolfo;
- R'_{16} rappresenta un gruppo C_1 - C_8 alchilico.

Composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici (b) di particolare interesse allo scopo della presente invenzione sono quelli aventi formula generale (VI), (VII), (X) ed (XI) in cui:

- n' è 2 ed y' è 1, 2 o 3;
- A' rappresenta un gruppo C_2-C_{18} alchilenico; un gruppo p-fenilenico o p-bisfenilenico;
- nel caso in cui y' è 1, E' rappresenta un gruppo C_1 - C_{18} alchilico; un gruppo -OR', un atomo di fluoro;
- nel caso in cui y' è 2, E' rappresenta un gruppo p-bisfenilenico;
- nel caso in cui y' è 3, E' rappresenta un gruppo N(CH₂CH₂O-)₃;
- R'_1 , R'_2 ed R'_3 , ciascuno indipendentemente, rappresentano un gruppo C_1 - C_{18} alchilico; un gruppo C_7 - C_9 fenilalchilico; un gruppo cicloesilico; un gruppo fenilico, detto gruppo

Luc

fenilico eventualmente sostituito con 1-3 gruppi C_1-C_{18} alchilici;

- R'_{14} rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_9 alchilico;
- R'₁₅ rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo metilico;
- X' rappresenta un legame diretto;
- Y' rappresenta un atomo di ossigeno;
- Z' rappresenta un legame diretto; un gruppo -CH(R'₁₆)-;
- R'₁₆ rappresenta un gruppo C₁-C₄ alchilico.

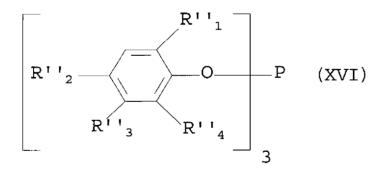
Allo stesso modo, composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici (b) di particolare interesse allo scopo della presente invenzione sono quelli aventi formula generale (VI), (VII), (X) ed (XI) in cui:

- n' è 2 ed y' è 1 o 3;
- A' rappresenta un gruppo p-bisfenilenico;
- nel caso in cui y' è 1, E' rappresenta un gruppo C_1-C_{18} alcossilico; un atomo di fluoro;
- nel caso in cui y' è 3, E' rappresenta un gruppo N(CH₂CH₂O-)₃;
- R'_1 , R'_2 ed R'_3 , ciascuno indipendentemente, rappresentano un gruppo C_1 - C_{18} alchilico; un gruppo fenilico sostituito con 2-3 gruppi C_2 - C_{12}

alchilici;

- R'₁₄ rappresenta un gruppo metilico; un gruppo t-butilico;
- R'₁₅ rappresenta un atomo di idrogeno;
- X' rappresenta un legame diretto;
- Y' rappresenta un atomo di ossigeno;
- Z' rappresenta un legame diretto; un gruppo metilenico; un gruppo -CH(CH3)-.

Composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti (b) preferiti allo scopo della presente invenzione sono quelli aventi formula generale (VI), (VII) ed (XI); particolarmente preferiti sono quelli aventi formula generale (XVI):



in cui:

- R''₁ ed R''₂, ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C₁-C₈ alchilico; un gruppo cicloesilico; un gruppo fenilico;
- R''_3 ed R''_4 , ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 -

Lu

C4 alchilico.

Esempi specifici di composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti (b) utili allo scopo della presente invenzione sono: trifenil fosfito; difenil alchil fosfiti; fenil dialchil fosfiti; tris(nonilfenil) fosfito (noto con il nome commerciale di Alkanox™ TNPP della Great Lakes Chemical Corporation); trilauril fosfito; triottadecil fosfito; distearil pentaeritrol difosfito; tris(2,4di-t-butilfenil) fosfito (noto con il nome commerciale di Alkanox M 240 della Great Lakes Chemical Corporation); diisodecil pentaeritritol difosfito; bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito (noto con il nome commerciale di Alkanox™ P24 della Great Lakes Chemical Corporation); bis(2,6-di-tbutil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito; bisisodecilossipentaeritritol difosfito; bis(2,4-di-tbutil-6-metilfenil)pentaeritritol difosfito; bis-(2,4,6-tris-t-butilfenil) pentaeritritol difosfito; tristearilsorbitol trifosfito; tetrakis(2,4-di-tbutilfenil) -4,4'-difenilenedifosfonito (noto con il nome commerciale di Alkanox™ 24-44 della Great Lakes Chemical Corporation); 6-iso-ottilossi-2,4,8,-10-tetra-t-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-diossafosfocina; 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-t-butil-12-metil-

Leli

dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina; bis(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)metil fosfito; bis-(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)etil fosfito difosfito (noto con il nome commerciale di Irgafos® 38 della Ciba Specialty Chemicals); bis(2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol difosfito.

Esempi specifici di composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici (b) particolarmente preferiti allo scopo della presente invenzione sono: tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (noto con il nome commerciale di $Alkanox^{TM}$ 240 della Great Lakes Chemical Corporation); tris(nonilfenil) fosfito (noto con il nome commerciale di Alkanox™ TNPP della Great Lakes Chemical Corporation); 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-t-butil-12-metildibenzo[d,q]-1,3,2-diossafosfocina; 6-iso-ottilossi--2,4,8,10--tetra-t-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-diossafosfocina; bis(2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritol difosfito (noto con il nome commerciale di Alkanox™ P24 della Great Lakes Chemical Corporation); bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito; bis-(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)etil fosfito (noto con il nome commerciale di Irgafos® 38 della Ciba Specialty Chemicals); bis-(2,4dicumilfenil) pentaeritritol difosfito; tetrakis-

Ly

(2,4--di-t-butilfenil)--4,4'--difenilenedifosfonito

(noto con il nome commerciale di Alkanox™ 24-44

della Great Lakes Chemical Corporation); trifosfito

avente formula (XVII):

difosfito avente formula generale (XVIII):

$$H_{37}C_{18}-O-P_{O-O}$$
P $-O-C_{18}H_{37}$ (XVIII).

Esempi specifici di composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici (b) ancora più preferiti allo scopo della presente invenzione sono: tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (noto con il nome commerciale di AlkanoxTM 240 della Great Lakes Chemical Corporation); bis-(2,4-di-t-butil-6-metil-fenil)etil fosfito (noto con il nome commerciale di Irgafos[©] 38 della Ciba Specialty Chemicals); tetra-kis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-difenilenedifosfonito (noto con il nome commerciale di AlkanoxTM 24-44 della Great Lakes Chemical Corporation); bis(2,4-

Leu

dicumilfenil)pentaeritritol difosfito.

I composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici (b) sopra descritti sono composti noti; molti sono composti commercialmente disponibili.

Composti appartenenti alla classe fenoli stericamente impediti (c) utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra quelli aventi formula generale (XIX):

$$C(CH_3)_3$$
 R_1
 R_2
 R_2
 R_3

in cui:

- R₁' rappresenta un gruppo C₁-C₄ alchilico;
- nè 1, 2, 3 o 4;
- X rappresenta un gruppo metilenico; un gruppo avente formula generale (XX) o (XXI):

Y rappresenta un atomo di ossigeno; un gruppo
 -NH-;

Lly

- nel caso in cui n è 1, X rappresenta un gruppo avente formula generale (XX) in cui Y è attaccato ad R_2 ' ed R_2 ' rappresenta un gruppo C_1-C_{25} alchilico;
- nel caso in cui n è 2, X rappresenta un gruppo avente formula generale (XX) in cui Y è attaccato ad R_2 ' ed R_2 ' rappresenta un gruppo C_2 - C_{12} alchilenico; un gruppo C_4 - C_{12} alchilenico contenente uno o più atomi di ossigeno o di zolfo; oppure, nel caso in cui Y rappresenta un gruppo -NH-, R_2 ' rappresenta un legame diretto;
- nel caso in cui n è 3, X rappresenta un gruppo metilenico; un gruppo avente formula generale (XXI) in cui il gruppo etilenico è legato ad R_2 ' ed R_2 ' rappresenta un gruppo avente formula (XXII):

nel caso in cui n è 4, X rappresenta un gruppo avente formula generale (XX) in cui Y è legato ad R_2 ' ed R_2 ' rappresenta un gruppo C_4 - C_{10} alcano-tetrail.

Esempi di gruppi alchilici aventi fino a 25

hu

atomi di carbonio, lineari o ramificati sono: metile, etile, propile, isopropile, n-butile, s-butile,
isobutile, t-butile, 2-etilbutile, n-pentile, isopentile, 1-metilpentile, 1,3-dimetilbutile, nesile, 1-metilesile, n-eptile, isoeptile, 1,1,3,3tetrametilbutile, 1-metileptile, 3-metileptile, nottile, 2-etilesile, 1,1,3-trimetilesile, 1,1,3,3tetrametilpentile, nonile, decile, undecile, 1metilundecile, dodecile, 1,1,3,3,5,5-esametilesile,
tridecile, tetradecile, pentadecile, esadecile, eptadecile, ottadecile, eicosile o doicosile, ecc.

Preferibilmente, $R_1{}^\prime$ rappresenta metile oppure t-butile.

Preferibilmente, R_2 ' rappresenta un gruppo C_1 - C_{20} alchilico, particolarmente un gruppo C_1 - C_{18} alchilico, ad esempio, un gruppo C_4 - C_{18} alchilico. Ancora più preferibilmente, R_2 ' rappresenta un gruppo C_8 - C_{18} alchilico, particolarmente un gruppo C_{14} - C_{18} alchilico, ad esempio, ottadecile.

Esempi di gruppi C_2 - C_{12} alchilenici, lineari o ramificati, sono: etilene, propilene, tetrametilene, pentametilene, esametilene, eptametilene, ottametilene, decametilene, dodecametilene, ecc.

Preferibilmente, $R_2{}^\prime$ rappresenta un gruppo $C_2 C_{10}$ alchilenico, particolarmente un gruppo C_2-C_8 al-



chilenico. Ancora più preferibilmente, R_2 ' rappresenta un gruppo C_4 - C_8 alchilenico, particolarmente un gruppo C_4 - C_6 alchilenico, ad esempio esametilene.

Esempi di gruppi C_4-C_{12} alchilenici contenenti uno o più atomi di ossigeno o di zolfo, sono: $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3-O-CH_2-$, $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-$

Preferibilmente, R_2 ' rappresenta un gruppo C_4 - C_{10} alchilenico contenente uno o più atomi di ossigeno o di zolfo, particolarmente un gruppo C_4 - C_8 alchilenico contenente uno o più atomi di ossigeno o di zolfo, ad esempio un gruppo C_4 - C_6 alchilenico contenente uno o più atomi di ossigeno o di zolfo. Ancora più preferibilmente, R_2 ' rappresenta uno dei seguenti gruppi:

 $-CH_2-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH_2-S-CH_2CH_2-$.

Esempi di gruppi C_4 - C_{10} alcano-tetrail sono:

$$CH_2$$
 — CH_2 — CH_2 — (pentaeritritolo); CH_2 — CH_2 —

ecc. Il pentaeritritolo è preferito.

Esempi specifici di composti appartenenti alla classe dei fenoli stericamente impediti (c) utili allo scopo della presente invenzione sono quelli in cui, nella formula generale (XIX), nel caso in cui n è 1, R_2 ' rappresenta un gruppo C_1 - C_{20} alchilico.

Esempi specifici di composti appartenenti alla classe dei fenoli stericamente impediti (c) preferiti allo scopo della presente invenzione sono quelli in cui, nella formula generale (XIX), nel caso in n è 2, R2' rappresenta un gruppo C2-C8 alchilenico oppure un gruppo C4-C8 alchilenico contenente uno o più atomi di ossigeno o di zolfo; oppure, nel caso in cui Y rappresenta un gruppo -NH-, R_2 ' rappresenta un legame diretto; e, nel caso in cui n è 4, R2' rappresenta un gruppo C4-C8 alcanotetrail.

Allo stesso modo, esempi di composti appartenenti alla classe dei fenoli stericamente impediti (c) preferiti allo scopo della presente invenzione sono quelli in cui, nella formula generale (XIX), R_1 ' rappresenta metile o t-butile; $n \ \,$ è 1, 2 o 4; X rappresenta un gruppo avente formula generale (XX); Y rappresenta un atomo di ossigeno o un gruppo -NH-; e, nel caso in cui $n \ \,$ è 1, R_2 ' rappresenta un gruppo C_1 - C_1 6 alchilico; e, nel caso in cui $n \ \,$ è 2, R_2 ' rappresenta un gruppo C_4 - C_6 alchilenico, oppure un gruppo C_4 - C_6 alchilenico contenente uno o più atomi di ossigeno o di zolfo; e, nel caso in cui $n \ \,$ è 4, R_2 ' rappresenta un gruppo C_4 - C_6 alcano-tetrail.

Allo stesso modo, di interesse allo scopo della presente invenzione sono i composti appartenenti alla classe dei fenoli stericamente impediti (c), aventi formula generale (XIX), scelti tra: N,N'-esametilene bis[3-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)-propionammide] (nota con il nome commerciale di Lowinox® HD-98 della Great Lakes Chemical Corporation); ottadecil 3-(3',5'di-t-butil-4'-idrossifenil)propionato (noto con il nome commerciale di Anox™ PP18 della Great Lakes Chemical Corporation); tetrakismetilene(3,5-di-t-butil-4-idrossidrocinnamato)metano (noto con il nome commerciale



di Anox[™] 20 della Great Lakes Chemical Corporation); trietilene glicol bis[3-(3-t-butil-4-idrossi-5-metilfenil)propionato] (noto con il nome commerciale di Lowinox[®] GP-45 della Great Lakes Chemical Corporation); 2,2'-tiodietilene bis[3-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionato (noto con il nome commerciale di Anox[™] 70 della Great Lakes Chemical Corporation); 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil)isocianurato (noto con il nome commerciale di Anox[™] IC-14 della Great Lakes Chemical Corporation); composto avente formula:

(noto con il nome commerciale di Irganox® 259 della Ciba Specialty Chemicals); composto avente formula:

$$R_{3}$$
 ' R_{3} ' R_{3

(noto con il nome commerciale di Irganox® 3125 della Ciba Specialty Chemicals).

Di interesse allo scopo della presente invenzione, sono anche i composti appartenenti alla classe dei fenoli stericamente impediti (c) costituiti da composti antiossidanti reattivi contenenti un gruppo fenolico stericamente impedito avente formula generale (I') oppure (I'a):

più in particolare, i composti antiossidanti reat-

Lu

tivi contenenti gruppi fenolici stericamente impediti aventi formula generale (I') ed (I'a) utili allo scopo della presente invenzione, vengono scelti tra quelli aventi formula generale (II') o (II'a):

detti composti antiossidanti reattivi contenenti gruppi fenolici stericamente impediti aventi formula generale (I'), (I'a), (II') e (II'a), sono descritti nei brevetti europei EP 162.523 ed EP 182.415 che sono da considerare parte integrante della presente domanda di brevetto. I suddetti composti antiossidanti reattivi possono dare origine a strutture resinose complesse per idrolisi e condensazione della funzione silicica idrolizzabile.

Esempio specifico dei suddetti composti antios-

Lill

sidanti reattivi è il seguente composto avente formula generale (II''):

$$R_1$$
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 C

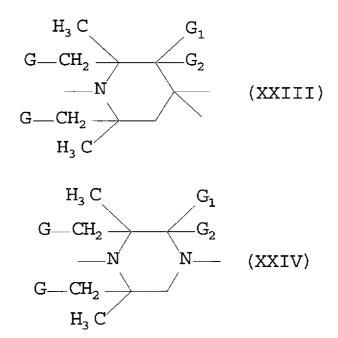
costituito da una miscela di oligomeri lineari in cui R_1 = OH ed R_2 = H, e ciclici in cui R_1 ed R_2 rappresentano un legame diretto, avente peso molecolare medio numerico pari a 3900.

Come sopra descritto, i composti appartenenti alla classe dei fenoli stericamente impediti (c) sono composti noti ed, in alcuni casi, disponibili commercialmente. Oppure, detti composti, possono essere preparati secondo procedimenti descritti, ad esempio, nei brevetti USA 3,330,859, USA 3,960,928, oppure nei brevetti europei EP 162.523 ed EP 182.415.

Composti appartenenti alla classe delle ammine



stericamente impedite (d) utili allo scopo della presente invenzione sono scelti tra quelle comprendenti almeno un gruppo avente formula generale (XXIII) o (XXIV):



in cui:

- G rappresenta un atomo di idrogeno; oppure un gruppo metilico;
- G_1 e G_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo metilico; oppure, insieme, rappresentano un atomo di ossigeno.

Di particolare interesse allo scopo della presente invenzione, sono i composti appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d) scelti tra i composti (a')-(h') che comprendono almeno un gruppo avente formula generale (XXIII) o

Lel

(XXIV).

(a') Composti aventi formula generale (XXV):

in cui n è un numero compreso tra 1 e 4 estremi inclusi; G e G1, ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno o un metile; G11 rappresenta un atomo di idrogeno, O', un gruppo idrossilico, un gruppo NO, un gruppo -CH2CN, un gruppo C_1-C_{18} alchilico, un gruppo C_3-C_8 alchenilico, un gruppo C₃-C₈ alchinilico, un gruppo C₇-C₁₂ arilalchilico, un gruppo C_1 - C_{18} alcossilico, un gruppo C_5 -C₈ cicloalcossilico, un gruppo C₇-C₉ fenilalcossilico, un gruppo C1-C8 alcanoilico, un gruppo C3-C5 alchenoilico, un gruppo C_1-C_{18} alcanoilossilico, un gruppo benzilossilico, un gruppo glicidilico, un gruppo OG_{11}' in cui G_{11}' rappresenta un gruppo C₁-C₁₀ alchilico lineare o ramificato; un gruppo -CH2CH(OH)-Z in cui Z rappresenta un atomo di idrogeno, un metile, oppure un fenile, essendo G_{11} , preferibilmente, idrogeno, un gruppo C1-C4 alchilico, un allile, un benzile, un acetile o un acriloi-

Leu

le; G_{12} , nel caso in cui n è 1, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C1-C18 alchilico, detto gruppo alchilico eventualmente contenente uno o più atomi di ossigeno, un gruppo cianoetilico, un benzile, un gruppo glicidilico, un radicale monovalente di un acido carbossilico, di un acido carbammico o di un acido contenente fosforo, alifatico, cicloalifatico od arilalifatico, insaturo od aromatico, oppure un radicale sililico monovalente, preferibilmente un radicale di un acido carbossilico alifatico avente da 2 a 18 atomi di carbonio, di un acido carbossilico cicloalifatico avente da 7 a 15 atomi di carbonio, di un acido carbossilico α, β insaturo avente da 3 a 5 atomi di carbonio, di un acido carbossilico aromatico avente da 7 a 15 atomi di carbonio, detti acidi carbossilici eventualmente sostituiti nella parte alifatica, cicloalifatica od aromatica, con 1-3 gruppi -COOZ₁₂ in cui Z₁₂ rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C₁-C₂₀ alchilico, un gruppo C_3-C_{12} alchenilico, un gruppo C_5-C_7 cicloalchilico, un fenile od un benzile; G12, nel caso in cui n è 2, rappresenta un gruppo C_2-C_{12} alchilenico, un gruppo C₄-C₁₂ alchenilenico, un gruppo xililenico, un radicale divalente di un acido dicarbossilico, di un acido dicarbammico o di un aci-

Lul

do contenente fosforo, alifatico, cicloalifatico, arilalifatico od aromatico, oppure un radicale sililico divalente, preferibilmente un radicale di un acido dicarbossilico alifatico avente da 2 a 36 atomi di carbonio, di un acido dicarbossilico cicloalifatico od aromatico avente da 8 a 14 atomi di carbonio, di un acido dicarbammico alifatico, cicloalifatico od aromatico, avente da 8 a 14 atomi di carbonio, detti acidi dicarbossilici eventualmente sostituiti nella parte alifatica, cicloalifatica od aromatica, con 1 o 2 gruppi $-COOZ_{12}$ in cui Z₁₂ ha gli stessi significati sopra descritti; G_{12} , nel caso in cui n è 3, rappresenta un radicale trivalente di un acido tricarbossilico alifatico, cicloalifatico od aromatico, eventualmente sostituito nella parte alifatica, cicloalifatica od aromatica, con un gruppo -COOZ₁₂ in cui Z₁₂ ha gli stessi significati sopra descritti, o di un acido tricarbammico aromatico o di un acido contenente fosforo, oppure rappresenta un radicale sililico trivalente; G₁₂, nel caso in cui n è 4, è un radicale tetravalente di un acido tetracarbossilico alifatico, cicloalifatico od aromatico.

I radicali degli acidi tetracarbossilici comprendono, in ogni caso, radicali di formula $(-CO)_nR$

Lell

in cui n ha lo stesso significato sopra riportato ed R è facilmente deducibile dalla definizione sopra descritta.

Esempi di gruppi C_1-C_{12} alchilici sono: metile, etile, n-propile, n-butile, s-butile, t-butile, n-esile, n-ottile, 2-etilesile, n-nonile, n-decile, n-undecile, n-dodecile, ecc.

Esempi di sostituenti G_{11} e G_{12} , nel caso in cui essi rappresentino un gruppo C_1 - C_{18} alchilico, sono, oltre ai gruppi sopra descritti: n-tridecile, n-tetradecile, n-esadecile, n-ottadecile, ecc.

Esempi del sostituente G_{11} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_3 - C_8 alchenilico, sono: 1-propenile, allile, metallile, 2-butenile, 2-pentenile, 2-esenile, 2-ottenile, 4-t-butil-2-butenile, ecc.

Il sostituente G_{11} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_3-C_8 alchinilico è, preferibilmente, propargile.

Il sostituente G_{11} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_7-C_{12} arilalchilico è, in particolare, fenetile, preferibilmente benzile.

Esempi del sostituente G_{11} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo $C_1\text{--}C_8$ alcanoilico, sono: formile, propionile, butirrile, ottanoile, preferi-

free

bilmente acetile e, nel caso in cui esso rappresenti un gruppo $C_3\text{-}C_5$ alchenoilico, preferibilmente, acriloile.

Esempi del sostituente G_{12} , nel caso in cui esso rappresenti un radicale monovalente di un acido carbossilico, sono radicali dei seguenti acidi: acetico, caproico, stearico, acrilico, metacrilico, benzoico, β -(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propioni-co, ecc.

Esempio del sostituente G_{12} , nel caso in cui esso rappresenti un radicale sililico monovalente, è: un radicale avente formula generale - (C_jH_{2j}) -Si $(Z')_2Z''$ in cui j è un numero intero compreso tra 2 e 5 estremi inclusi, e Z' e Z'', ciascuno indipendentemente, rappresentano un gruppo C_1 - C_4 alchilico od un gruppo C_1 - C_4 alcossilico.

Esempi del sostituente G_{12} , nel caso in cui esso rappresenti un radicale divalente di un acido dicarbossilico, sono radicali degli acidi: malonico, succinico, glutarico, adipico, suberico, sebacico, maleico, itaconico, ftalico, dibutilmalonico, dibenzilmalonico, butil (3,5-di-t-butil-4-idrossi-benzil) malonico, bicicloeptenedicarbossilico, ecc.

Esempi del sostituente G_{12} , nel caso in cui esso rappresenti un radicale trivalente di un acido

Leu

tricarbossilico, sono radicali degli acidi: trimellitico, citrico, nitrilotriacetico, ecc.

Esempi del sostituente G_{12} , nel caso in cui esso rappresenti un radicale tetravalente di un acido tetracarbossilico, sono radicali degli acidi: butano-1,2,3,4-tetracarbossilico, piromellitico, ecc.

Esempi del sostituente G_{12} , nel caso in cui esso rappresenti un radicale divalente di un acido dicarbammico, sono radicali degli acidi: esametilenedicarbammico, 2,4-toluilenedicarbammico, ecc.

Preferiti sono i composti aventi formula generale (XXV) in cui G rappresenta un atomo di idrogeno, G_{11} rappresenta un atomo di idrogeno oppure un metile, n è 2 e G_{12} rappresenta un radicale diacilico di un acido dicarbossilico alifatico avente da 4 a 12 atomi di carbonio.

Esempi specifici di polialchilpiperidine aventi formula generale (XXV) sono:

- 1) 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;
- 2) 1-allil-4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;
- 3) 1-benzil-4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidi-na;
- 4) 1-(4-t-butil-2-butenil)-4-idrossi--2,2,6,6--te-trametilpiperidina;
- 5) 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;

- 6) 1-etil-4-saliciloilossi-2,2,6,6-tetrametilpipe-ridina;
- 7) 4-metacriloilossi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina;
- 8) 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il-β-(3,5--di-t-butil-4-idrossifenil)propionato;
- 9) di(1-benzil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-maleato;
- 10) di(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) succinato;
- 11) di(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)glutarato;
- 12) di(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)adipato;
- 13) di(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato;
- 14) di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)sebacato;
- 15) di(1,2,3,6-tetrametil--2,6--dietilpiperidin-4-il)sebacato;
- 16) di(1-alli1-2,2,6,6-tetrametilpiperidin--4-il)-ftalato;
- 17) 1-idrossi-4- β -cianoetilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;
- 18) (1-acetil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin--4--il)-acetato;
- 19) tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)trimelli-tato;
- 20) 1-acriloi1-4-benzilossi-2,2,6,6-tetrametilpipe-ridina;

hel

4-il-esametilenediammina; bis(2,2,6,6-tetrametilpi-peridin-4-il)sebacato; 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-one; 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-olo.

2. Stabilizzanti ai raggi ultravioletti ed alla luce.

2.1 Derivati di 2-(2'-idrossifenil)benzotriazoli come, ad esempio: 2-(2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo; 2-(3',5'-di-t-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo; 2-(5'-t-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo; 2-[2'-idrossi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil]benzotriazolo; 2-(3',5'--di-t-butil--2'-idrossifenil) -5-clorobenzotriazolo; 2-(3'-t-butil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazolo; 2-(3'-s-butil-5'-t-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo; 2-(2'-idrossi-4'-ottilossifenil)benzotriazolo; 2-(3',5'-di--t--amil-2'-idrossifenil)benzotriazolo; $2-[3',5'-bis(\alpha,\alpha-dimetilbenzil)--2'--idrossifenil]$ benzotriazolo; 2-[3'--t--butil--2'--idrossi-5'-(2ottilossicarboniletil)fenil)--5-clorobenzotriazolo; 2-[3'-t-butil-5'-(2-(2-etilesilossi)carboniletil)--2'-idrossifenil]-5-clorobenzotriazolo; 2-[3'-t-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil]-5-clorobenzotriazolo; 2-[3'-t-butil-2'-idrossi--5'--(2-metossicarboniletil)fenil]benzotriazolo; 2-[3't-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)fe-



- 21) di(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)dietilmalonato;
- 22) di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)dibutil-malonato;
- 23) di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin--4--il)butil-(3,5-di-tert-butil-4-idrossibenzil)malonato;
- 24) di(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato;
- 25) di(1-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato;
- 26) esano-1',6'-bis(4-carbamoilossi-1-n-butil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina);
- 27) toluene-2',4'-bis(4-carbamoilossi-1--n--propil2,2,6,6-tetrametilpiperidina);
- 28) dimetil--bis(2,2,6,6--tetrametilpiperidin--4--- ossi)silano;
- 29) fenil---tris(2,2,6,6--tetrametilpiperidin--4---ossi)silano;
- 30) tris(1--propil--2,2,6,6--tetrametilpiperidin-4-il)fosfito;
- 31) tris(1--propil--2,2,6,6--tetrametilpiperidin-4-il)fosfato;
- 32) bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)fenil-fosfonato;
- 33) 4-idrossi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina;

Lill

- 34) 4-idrossi-N-idrossietil-2,2,6,6-tetrametilpipe-ridina;
- 35) 4-idrossi-N-(2-idrossipropil)--2,2,6,6--tetra--metilpiperidina;
- 36) 1-glicidil-4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperi-dina.
- (b') Composti aventi formula generale (XXVI):

in cui n è 1 o 2; G, G_1 e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti al punto (a'); G_{13} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo C_2 - C_5 idrossialchilico, un gruppo C_5 - C_7 cicloalchilico, un gruppo C_7 - C_8 arilalchilico, un gruppo C_2 - C_{18} alcanoilico, un gruppo C_3 - C_5 alchenoilico, un gruppo benzoilico, oppure un gruppo avente la sequente formula generale:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ G-CH_2 \\ \hline G_{1\ 1} \\ \hline N \\ G-CH_2 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array}$$

in cui G, G1 e G11 hanno gli stessi significati so-

pra descritti al punto (a'); G14, nel caso in cui n è 1, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{18} alchilico, un gruppo C_3 - C_8 alchenilico, un gruppo C5-C7 cicloalchilico, un gruppo C1-C4 alchilico sostituito con un gruppo idrossilico, con un gruppo ciano, con un gruppo alcossicarbonilico oppure con un gruppo carbammidico, un gruppo glicidilico, un gruppo avente formula -CH2-CH(OH)-Z oppure un gruppo avente formula -CONH-Z in cui Z rappresenta un atomo di idrogeno, un metile oppure un fenile; G₁₄, nel caso in cui n è 2, rappresenta un gruppo C2-C12 alchilenico, un gruppo C6-C12 arilenico, un gruppo xililenico, un gruppo avente formula -CH2-CH(OH)-CH2- oppure un gruppo avente formula -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O- in cui D rappresenta un gruppo C₂-C₁₀ alchilenico, un gruppo C₆-C₁₅ arilenico, un gruppo C_6-C_{12} cicloalchilenico; oppure, a condizione che G13 non rappresenti un gruppo alcanoilico, un gruppo alchenoilico od un gruppo benzoilico, G₁₄ può anche rappresentare un gruppo 1osso- (C_2-C_{12}) -alchilenico, un radicale divalente di un acido dicarbossilico o di un acido dicarbammico, alifatico, cicloalifatico od aromatico, od anche un gruppo -CO-; oppure, nel caso in cui n è 1, G13 e G₁₄ considerati congiuntamente possono anche rap-

Ley

presentare un radicale divalente di un acido 1,2- o 1,3-dicarbossilico, alifatico, cicloalifatico od aromatico.

I gruppi C_1-C_{12} alchilici o C_1-C_{18} alchilici sono già stati sopra descritti relativamente al punto (a').

I gruppi C_5-C_7 cicloalchilici sono, preferibil-mente, cicloesile.

 G_{13} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo $C_7\text{-}C_8$ arilalchilico, è feniletile, preferibilmente benzile.

 G_{13} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo $C_2\text{-}C_5$ idrossialchilico, è 2-idrossietile, 2-idrossipropile, ecc.

Esempi di G_{13} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2 - C_{18} alcanoilico, sono: propionile, butirrile, ottanoile, dodecanoile, esadecanoile, ottadecanoile, ecc, preferibilmente acetile e, nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_3 - C_5 alchenoilico è, preferibilmente, acriloile.

Esempi di G_{14} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2 - C_8 alchenilico, sono: allile, metallile, 2-butenile, 2-pentenile, 2 esenile, 2-ottenile, ecc.

Esempi di G_{14} , nel caso in cui esso rappresenti

un gruppo C_1 - C_4 alchilico sostituito da un gruppo idrossilico, ciano, alcossicarbonilico o carbammidico, sono: 2-idrossietile, 2-idrossipropile, 2-cianoetile, metossicarbonilmetile, 2-etossicarboniletile, 2-amminocarbonilpropile, 2-(dimetilamminocarbonil) etile, ecc.

Esempi di gruppi C_2 - C_{12} alchilenici sono: etilene, propilene, 2,2-dimetilpropilene, tetrametilene, esametilene, ottametilene, decametilene, dodecametilene, ecc.

Esempi di gruppi C_6-C_{15} arilenici sono: o-, m- o p-fenilene, 1,4-naftilene, 4,4'-difenilene, ecc.

Esempio di gruppo C_6-C_{12} cicloalchilenico è, preferibilemte, cicloesilene.

Composti aventi formula generale (XXVI) preferiti sono quelli in cui n è 1 o 2, G rappresenta un atomo di idrogeno, G_{11} rappresenta un atomo di idrogeno oppure un metile, G_{13} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{12} alchilico oppure un gruppo avente formula:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{G-CH}_2 \\ \\ \text{G}_{1\ 1} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \end{array}$$

e G₁₄, nel caso in cui n è 1, rappresenta un atomo

Lell

di idrogeno oppure un gruppo C_1-C_{12} alchilico e, nel caso in cui n è 2, rappresenta un gruppo C_2-C_8 alchilenico oppure un gruppo $1-osso-(C_2-C_8)$ -alchilenico.

Esempi specifici di polialchilpiperidine aventi formula generale (XXVI) sono:

- 1) N, N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)esa-metilene-1,6-diammina;
- 2) N, N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)esa-metilene-1,6-diacetammide;
- 3) bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)ammina;
- 4) 4-benzoilammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;
- 5) N, N'--bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin--4--il)-N, N'-dibutiladipammide;
- 6) N,N'--bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin--4--il)-N,N'-dicicloesil-2-idrossipropilene--1,3-diam-mina;
- 7) N, N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)--p-xililenediammina;
- 8) N, N'-bis(2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidin-4-il) suc-cinammide;
- 9) bis (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-(2,2,--6,6-tetrametilpiperidin-4-il)- β -amminodipropionato;
- 10) composto avente formula:

$$H_3$$
 C CH_3 C_4 H_9 C_4 CH_3 C_4 CCH_3 CCH_3 CCH_3 CCH_3 CCH_3 CCH_4 CCH_5 CCH_5

- 11) 4-[bis(2-idrossietil)ammino]--1,2,2,6,6--penta-metilpiperidina;
- 12) 4-(3-metil-4-idrossi--5--tert-butilbenzammido)2,2,6,6-tetrametilpiperidina;
- 13) 4-metacrilammido-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina.
- (c') Composti aventi formula generale (XXVII):

in cui n è 1 o 2; G, G_1 e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti al punto (a'); G_{15} , nel

Leu

caso in cui n è 1, rappresenta un gruppo C_2 - C_8 alchilenico od idrossialchilenico, o un gruppo C_4 - C_{22} acilossialchilenico, e, nel caso in cui n è 2, è un gruppo $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$.

Esempi di G_{15} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2 - C_8 alchilenico od idrossialchilenico, sono: etilene, 1-metiletilene, propilene, 2-etil-propilene, 2-etil-2-idrossimetilpropilene, ecc.

Un esempio di G_{15} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_4-C_{22} acilossialchilenico è 2-etil-2-acetossi-metilpropilene.

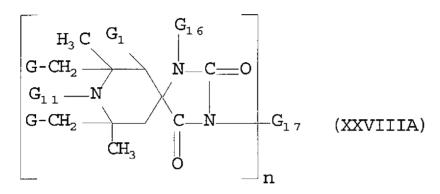
Esempi specifici di polialchilpiperidine aventi formula generale (XXVII) sono:

- 1) 9-aza-8,8,10,10--tetrametil--1,5--diossaspiro-[5.5]undecano;
- 2) 9-aza-8,8,10,10-tetrametil-3-etil--1,5--diossaspiro[5.5]undecano;
- 3) 8-aza--2,7,7,8,9,9--esametil--1,4--diossaspiro[4.5]decano;
- 4) 9-aza-3-idrossimetil-3-etil-8,8,9,10,10-penta--metil-1,5-diossaspiro[5.5]undecano;
- 5) 9-aza-3-etil-3-acetossimetil-9-acetil-8,8,10,-10-tetrametil-1,5-diossaspiro[5.5]undecano;
- 6) 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-spiro-2'-(1',3'-diossano)-5'-spiro-5''-(1'',3''-diossano)-2''--

Lu

spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetrametilpiperidina).

(d') Composti aventi formula generale (XXVIIIA),
(XXVIIIB) e (XXVIIIC), essendo i composti aventi
formula generale (XXVIIIC) preferiti:



in cui n è 1 o 2, G, G_1 e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti al punto (a'); G_{16} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo allilico, un benzile, un gruppo glicidilico o un gruppo C_2 - C_6 alcossialchilico; G_{17} ,

Lu

nel caso in cui n è 1, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo C_3 - C_5 alchenilico, un gruppo C_7 - C_9 arilalchilico, un gruppo C_5 - C_7 cicloalchilico, un gruppo C_2 - C_4 idrossialchilico, un gruppo C_2 - C_6 alcossialchilico, un gruppo C_6 - C_{10} arilico, un gruppo glicidilico, oppure un gruppo avente formula - $(CH_2)_p$ -COO-Q oppure - $(CH_2)_p$ -O-CO-Q in cui p è 1 o 2 e Q rappresenta un gruppo C_1 - C_4 alchilico o un fenile; G_{17} , nel caso in cui n è 2, rappresenta un gruppo C_2 - C_{12} alchilenico, un gruppo C_4 - C_{12} alchenilenico, un gruppo C_6 - C_{12} arilenico, un gruppo avente formula:

-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-CH₂-CH(OH)-CH₂- in cui D rappresenta un gruppo C_2 - C_{10} alchilenico, un gruppo C_6 - C_{15} arilenico, un gruppo C_6 - C_{12} cicloalchilenico, oppure un gruppo avente formula:

-CH₂CH(OZ')CH₂-(OCH₂-CH(OZ')CH₂)₂ in cui Z' rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{18} alchilico, un allile, un benzile, un gruppo C_2 - C_{12} alcanoilico oppure un benzoile; T_1 e T_2 , ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{18} alchilico, un gruppo C_6 - C_{10} arilico, un gruppo C_7 - C_9 arilalchilico, detti gruppi eventualmente sostituiti con un atomo di alogeno oppure con un gruppo C_1 - C_4 alchilico; oppure T_1 e T_2 , con-

Lieu

siderati congiuntamente all'atomo di carbonio a cui sono legati, formano un anello C_5-C_{14} cicloalcanico.

Esempi di gruppi C_1 - C_{12} alchilici sono: metile, etile, n-propile, n-butile, s-butile, t-butile, n-esile, n-ottile, 2-etilesile, n-nonile, n-decile, n-undecile, n-dodecile, ecc.

Esempi di gruppi C_1-C_{18} alchilici sono, oltre a quelli sopra descritti: n-tridecile, n-tetradecile, n-esadecile, n-ottadecile, ecc.

Esempi di gruppi C_2 - C_6 alcossialchilici sono: metossimetile, etossimetile, propossimetile, t-bu-tossimetile, etossietile, etossipropile, n-bu-tossietile, t-butossietile, isopropossietile, propossipropile, ecc.

Esempi di G_{17} , nel caso in cui esso rapppresenti un gruppo C_3 - C_5 alchenilico sono: 1-propenile, allile, metallile, 2-butenile, 2-pentenile, ecc.

Esempi di G_{17} , T_1 e T_2 , nel caso in cui essi rappresentino un gruppo C_7 - C_9 arilalchilico sono: fenetile, preferibilmente benzile.

Esempi di anelli cicloalcanici, formati da T_1 e T_2 nel caso in cui detti sostituenti siano considerati congiuntamente all'atomo di carbonio a cui sono legati, sono: ciclopentano, cicloesano, cicloottano, ciclododecano, ecc.

Liet

Esempi di G_{17} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2 - C_4 idrossialchilico, sono: 2-idrossietile, 2-idrossipropile, 2-idrossibutile, 4-idrossibutile, ecc.

Esempi di G_{17} , T_1 e T_2 , nel caso in cui essi rappresentino un gruppo C_6-C_{10} arilico sono: fenile, $\alpha-$ o β -naftile, eventualmente sostituiti con un atomo di alogeno o un gruppo C_1-C_4 alchilico, ecc.

Esempi di G_{17} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2 - C_{12} alchilenico sono: etilene, propilene, 2,2-dimetilpropilene, tetrametilene, esametilene, ottametilene, decametilene, dodecametilene, ecc.

Esempi di G_{17} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_4-C_{12} alchenilenico sono: 2-butenilene, 2-pentenilene, 3-esenilene, ecc.

Esempi di G_{17} , nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_6-C_{12} arilenico sono: o-, m- o p-fenilene, 1,4-naftilene, 4,4'-difenilene, ecc.

Esempi di Z', nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2 - C_{12} alcanoilico sono: propionile, butirrile, ottanoile, dodecanoile, preferibilmente acetile.

Esempi di D, nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2-C_{10} alchilenico, un gruppo C_6-C_{15} arile-

Leu

nico o un gruppo C_6-C_{12} cicloalchilenico sono sopra descritti relativi al punto (b').

Esempi specifici di polialchilpiperidine aventi formula generale (XXVIIIA), (XXVIIIB) e (XXVIIIC) sono:

- 1) 3-benzil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametilspiro-[4.5]decano-2,4-dione;
- 2) 3-n-ottil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametilspiro[4.5]decano-2,4-dione;
- 3) 3-allil-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentametilspiro-[4.5]decano-2,4-dione;
- 4) 3-glicidil-1,3,8-triaza--7,7,8,9,9--pentametilspiro[4.5]decano-2,4-dione;
- 5) 1,3,7,7,8,9,9-eptametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decano-2,4-dione;
- 6) 2-isopropil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-3,8-dia-za-4-ossospiro[4.5]decano;
- 7) 2,2-dibutil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-3,8-dia-za-4-ossospiro[4.5]decano;
- 8) 2,2,4,4-tetrametil-7-ossa-3,20-diaza-21-ossodi-spiro[5.1.11.2]eneicosano;
- 9) 2-butil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-4,8-diaza-3-- ossospiro[4.5]decano; e, preferibilmente,
- 10) 8-acetil-3-dodecil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetra-metilspiro[4.5]decano-2,4-dione;



oppure un composto avente una delle seguenti formule:

(XXVIII) -13;

(XXVIII) -14.

(e') Composti aventi formula generale (XXIX):



$$\begin{bmatrix}
G_{18} \\
N \\
N
\end{bmatrix}$$

$$G_{20} (XXIX)$$

in cui n è 1 o 2, e G_{18} rappresenta un gruppo avente una delle seguenti formule:

in cui G e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti al punto (a'); G_1 e G_2 rappresentano un atomo di idrogeno, un metile, oppure, considerati congiuntamente, formano un sostituente =0, E rappresenta -0- oppure -NG₁₃-; A rappresenta un gruppo C_2 - C_6 alchilenico oppure un gruppo - $(C_{12})_3$ - $(C_{12})_3$ - $(C_{13})_3$ rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - $(C_{12})_3$ alchilico, un gruppo $(C_2$ - $(C_5)_3$ idrossialchilico, un gruppo $(C_5$ - $(C_7)_3$ cicloalchilico; $(C_{13})_4$ ha gli stessi significati di $(C_{18})_4$ oppure rappresenta uno dei seguenti gruppi: $(C_{12})_4$ oppure rappresenta uno dei seguenti gruppi: $(C_{12})_4$ oppure $(C_{13})_4$ oppure $(C_{14})_4$ oppure



un gruppo C_2 - C_8 alchilenico eventualmente interrotto da 1 o 2 gruppi - $N(G_{21})$ -; G_{21} rappresenta un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo cicloesilico, un benzile, un gruppo C_1 - C_4 idrossialchilico, oppure un gruppo avente la seguente formula generale:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{G-CH}_2 \\ \\ \text{G}_{1\,1} - \text{N} \\ \text{G-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array};$$

 G_{22} rappresenta un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo cicloesilico, un benzile, un gruppo C_1 - C_4 idrossialchilico; G_{23} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un fenile, oppure, G_{21} e G_{22} , considerati congiuntamente, rappresentano un gruppo C_4 - C_5 alchilenico o ossialchilenico, ad esempio:

oppure un gruppo avente formula:

$$-$$
CH $_2$ CH $_2$ N $-$ G $_1$ $_1$ $_7$

 G_{21} è un gruppo avente formula generale:



Esempi di gruppi C_1 - C_{12} alchilici sono: metile, etile, n-propile, n-butile, s-butile, t-butile, n-esile, n-ottile, 2-etilesile, n-nonile, n-decile, n-undecile, n-dodecile, ecc.

Esempi di gruppi C_1 - C_4 idrossialchilici sono: 2-idrossietile, 2-idrossipropile, 3-idrossipropile, 2-idrossibutile, 4-idrossibutile, ecc.

Esempi di A, nel caso in cui esso rappresenti un gruppo C_2 - C_6 alchilenico, sono: etilene, propilene, 2,2-dimetilpropilene, tetrametilene, esametilene, ecc.

Esempi di G_{21} e G_{22} , nel caso in cui, considerati congiuntamente, essi rappresentino un gruppo C_4 - C_5 alchilenico o ossialchilenico, sono: tetrametilene, pentametilene, 3-ossapentametilene, ecc.

Esempi specifici di polialchilpiperidine aventi

Lu

formula generale (XXIX) sono:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ H_3 C \\ N \\ CH_3 \\ N \\ CH_3 \\ N \\ N \\ N \\ N \\ (CH_3 CH_2)_2 \\ N \\ N \\ (CH_3 CH_2)_2 \\ N \\ (CH_3 CH_2)_2 \\ N \\ N \\ (CH_3 CH_3)_2 \\ N \\ (CH_3 CH_2)_2 \\ N \\ (CH_3 CH_3)_2 \\ N \\ (CH_3 CH_3)_3 \\$$

(XXIX)-1;

$$H_{3} C$$
 $N (C_{4} H_{9})_{2}$ CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{4} $C_{2} H_{5}$ $C_{2} H_{5}$ $C_{2} H_{5}$ CH_{3} CH_{3}



fue

$$H_3C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 CH_3

$$H_3C$$
 C_4H_9
 H_3C
 CH_3
 C_4H_9
 H_3C
 CH_3
 CH_3

(XXIX) - 9;



(XXIX)-11.

(f') Composti oligomerici o polimerici la cui unità strutturale ricorrente contiene un radicale 2,2,6,6-tetrametilpiperidinico, in particolare poliesteri, polieteri, poliammidi, poliammine, poliuretani, poliuree, poliamminotriazine, poli(met)acrilati, poli(met)acrilammidi, e loro copolimeri contenenti detto radicale.

Esempi specifici delle suddette 2,2,6,6-poli-

Leel

alchilpiperidine sono rappresentati dalle seguenti formule in cui m è un numero compreso tra 2 e 200:

(XXX) -1;

(XXX) - 2;

(XXX) - 3;

(XXX)-4;

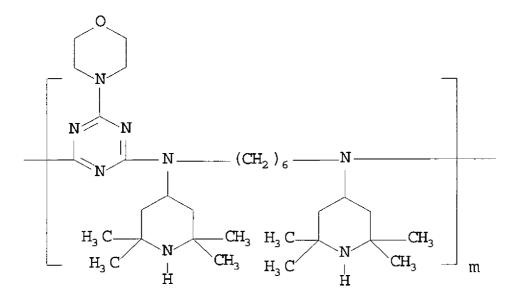


(XXX)-9;

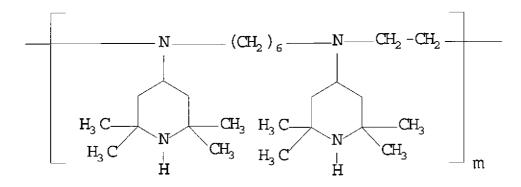
$$CH_3$$
 $C - CH_2$
 m
 CH_3
 CH_3

$$CH_3$$
 CH_2
 M
 CH_3
 CH_3

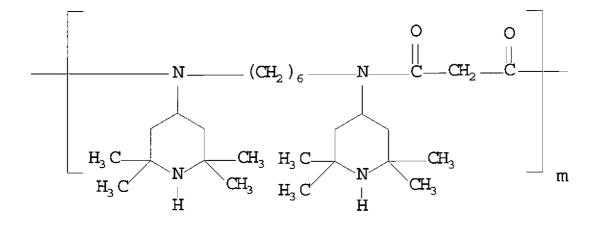




(XXX) -12;



(XXX) -13;



(XXX) -14;



$$R = H - N - CH_{2} - N - CH_{3} - N - CH_{3} - N - CH_{3} - N - CH_{3} - CH$$

in cui m'ed m''sono un numero intero compreso tra 0 e 200 estremi inclusi, a condizione che m' + m''sia m.

Ulteriori esempi di composti polimerici (f') utili allo scopo della presente invenzione sono:

- i prodotti di reazione tra composti aventi formula (XXXI):

e l'epicloridrina;

- poliesteri ottenuti dalla reazione dell'acido butano-1,2,3,4-tetracarbossilico con un alcool bifunzionale avente formula (XXXII):



la cui terminazione carbossilica originata dall'acido tetracarbossilico è stata esterificata con un gruppo 2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipiperidinico;

- composti aventi formula generale (XXXIII):

in cui circa un terzo dei radicali R rappresentano un gruppo $-C_2H_5$ ed il rimanente un gruppo avente formula:

ed m è un numero compreso tra 2 e 200 estremi inclusi;

 copolimeri la cui unità ricorrente consiste di due unità aventi formula:



$$\begin{array}{c|c} & \text{CH}_3 \\ & \downarrow \\ & \text{C} \end{array}$$

ed, in ciascun caso, di una unità avente formula:

e di una unità avente formula:

(g') Composti aventi formula generale (XXXIV):

in cui n è 1 o 2, G e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti al punto (a') e G_{14} ha gli stessi significati sopra descritti al punto (b'), a condizione che G_{14} non può mai rappresentare il gruppo -CONH-Z o il gruppo -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-.



Esempi di composti aventi formula generale (XXXIV) sono i seguenti:

$$CH_3$$
 O

 $CH_3 - N$ N— CH_2 —

 CH_3 C

 CH_3 (XXXIV) -3.

(h') Composti aventi formula generale (XXXV):



$$\begin{array}{c|c} R_1 \\ \hline \\ Si \\ O \\ \hline \\ H_3 C \\ \hline \\ H_3 C \\ \hline \\ R_3 \\ \hline \\ R_3 \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c} (XXXV) \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ R_3 \\ \hline \end{array}$$

in cui R_1 rappresenta un gruppo C_1 - C_{10} alchilico, un gruppo C_5 - C_{12} cicloalchilico eventualmente sostituito con un gruppo C_1 - C_4 alchilico, un fenile eventualmente sostituito con un gruppo C_1 - C_{10} alchilico; R_2 rappresenta un gruppo C_3 - C_{10} alchilenico; R_3 rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_8 alchilico, O, un gruppo - C_1 - C_8 alchilico, un gruppo C_7 - C_9 fenilalchilico eventualmente sostituito nel radicale fenilico con un gruppo C_1 - C_4 alchilico, un gruppo C_1 - C_8 acilico, un gruppo - C_1 - C_4 alchilico, un gruppo C_1 - C_8 acilico, un gruppo - C_1 - C_1 0; ed C_1 0 an numero compreso tra 1 e 50 estremi inclusi.

Di particolare interesse allo scopo della presente invenzione, sono i composti appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d), scelti tra: Tinuvin® 123 della Ciba Specialty Chemicals; Tinuvin® 144 della Ciba Specialty Chemi-



cals; Lowilite® 76 della Great Lakes Chemical Corporation; Lowilite® 62 della Great Lakes Chemical Corporation; Lowilite® 94 della Great Lakes Chemical Corporation; Chimassorb® 119 della Ciba Specialty Chemicals; composto avente formula (XXXV)-1:

poli-metilpropil-3-ossi-[4-(2,2,6,6-tetrametil)pi-peridinil]silossano, noto con il nome commerciale
di UVASIL® 299 della Great Lakes Chemical Corporation; poli-metilpropil-3-ossi-[4-(1,2,2,6,6-pentametil)piperidinil]silossano.

Composti appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d) utili allo scopo della presente invenzione sono quelli aventi un peso molecolare medio $M_{\rm n}$ compreso tra 500 e 10000, in particolare tra 1000 e 10000.

Le miscele stabilizzanti oggetto della presente

Llu

invenzione sono in grado di stabilizzare i polimeri organici contro la degradazione causata dall'ossigeno, dal calore e/o dalla luce. Esempi di polimeri organici a cui possono essere aggiunte sono:

1. Polimeri delle monoolefine e delle diolefine come, ad esempio, polipropilene, poliisobutilene, polibut-1-ene, poli-4-metilpent-1-ene, poliisoprene o polibutadiene; così come polimeri delle ciclo-olefine come, ad esempio, ciclopentene o norbornene; polietilene (che può essere opzionalmente reticolato) come, ad esempio, polietilene ad elevata densità (HDPE), polietilene ad elevata densità e ad elevato peso molecolare ((HDPE-HMW), polietilene ad elevata densità ed ad elevata densità ed ad elevatissimo peso molecolare ("ultrahigh molecular weight") (HDPE-UHMW), polietilene a media densità (MDPE), polietilene a bassa densità (LDPE), polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), polietilene ramificato a bassa densità (BLDPE), (VLDPE), (ULDPE).

Le poliolefine quali, ad esempio le monolefine esemplificate nel paragrafo precedente, preferibilmente il polietilene ed il polipropilene, possono essere preparate attraverso diversi metodi noti in letteratura, preferibilmente utilizzando i sequenti metodi:

Leli

- (a) polimerizzazione radicalica (generalmente condotta ad elevata pressione e ad elevata temperatura);
- (b) polimerizzazione catalitica utilizzando un catalizzatore che normalmente contiene uno o più metalli dei gruppi IVb, Vb, VIb o VIII della Tavola Periodica. Detti metalli, generalmente, hanno uno o più leganti quali, ad esempio, ossidi, alogenuri, alcoolati, esteri, eteri, ammine, alchili, alchenili e/o arili che possono essere π - oppure σ -coordinati. Questi complessi metallici possono essere in forma libera oppure supportati su substrati quali, ad esempio, magnesio cloruro attivato, titanio(III)cloruro, allumina od ossido di silicio. Detti catalizzatori possono essere solubili od insolubili nel mezzo di polimerizzazione. I catalizzatori possono essere utilizzati da soli oppure in presenza di altri attivatori quali, ad esempio, alchili metallici, idruri metallici, alogenuri di alchili metallici, ossidi di alchilici metallici od alchilossani metallici, detti metalli essendo elementi appartenenti ai gruppi Ia, IIa e/o IIIa della Tavola Periodica. Gli attivatori possono essere convenientemente modifi-

All

cati con altri gruppi esterei, eterei, amminici o silil-eterei. Detti sistemi catalitici vengono usualmente chiamati Phillips, Standard Oil
Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocene o "single site catalyst" (SSC).

- 2. Miscele dei polimeri descritti al punto (1) come, ad esempio, miscele di polipropilene con poliisobutilene; miscele di polipropilene con polietilene (ad esempio, PP/HDPE, PP/LDPE); miscele di differenti tipi di polietilene (ad esempio, LDPE/HDPE).
- 3. Copolimeri delle monoolefine e delle diolefine tra loro o con altri monomeri vinilici come, ad esempio, copolimeri etilene/propilene, polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e sue miscele con polietilene a bassa densità (LDPE), copolimeri propilene/but-1-ene, copolimeri propilene/but-1-ene, copolimeri propilene/isobutilene, copolimeri etilene/but-1-ene, copolimeri etilene/esene, copolimeri etilene/metilpentene, copolimeri etilene/eptene, copolimeri etilene/ottene, copolimeri propilene/butadiene, copolimeri isobutilene/isoprene, copolimeri etilene/alchil acrilato, copolimeri etilene/alchil metacrilato, copolimeri etilene/vinil acetato e loro copolimeri con monossido di carbonio o copolimeri etilene/acido acrili-

Leu

co e loro sali (ionomeri) così come terpolimeri dell'etilene con propilene ed un diene come, ad esempio, esadiene, diciclopentadiene o etilidene-norbornene; ed anche miscele di detti copolimeri tra loro oppure con i polimeri sopra riportati al punto (1) quali, ad esempio, copolimeri polipropilene/etilene/propilene, copolimeri LDPE/etilene/vinil acetato (EVA), copolimeri LDPE/etilene/acido acrilico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA, e copolimeri alternati o "random" polialchilene/monossido di carbonio e loro miscele con altri polimeri quali, ad esempio, poliammidi.

- 4. Resine idrocarburiche (ad esempio, C_5-C_9) comprendenti le loro modificazioni idrogenate (ad esempio, resine adesivanti) e miscele con polialchilene ed amido.
- 5. Polistirene, poli(p-metilstirene), poli(α -metilstirene).
- 6. Copolimeri dello stirene o dell'α-metilstirene con dieni o derivati acrilici come, ad esempio, stirene/butadiene, stirene/acrilonitrile, stirene/alchil metacrilato, stirene/butadiene/alchil acrilato, stirene/butadiene/alchil metacrilato, stirene/anidride maleica, stirene/acrilonitrile/metil acrilato; miscele, aventi un elevato carico di



rottura, tra copolimeri dello stirene ed un altro polimero come, ad esempio, un poliacrilato, un polimero di un diene od un terpolimero etilene/propilene/diene, copolimeri a blocchi dello stirene come, ad esempio, stirene/butadiene/stirene, stirene/isoprene/stirene, stirene/etilene/butilene/stirene o stirene/etilene/propilene/stirene.

7. Copolimeri graffati dello stirene o dell' α metilstirene come, ad esempio, stirene in polibutadiene, stirene in polibutadiene/stirene o copolimeri polibutadiene/acrilonitrile; stirene ed acrilonitrile (o metacrilonitrile) in polibutadiene; stirene, acrilonitrile e metilmetacrilato in polibutadiene; stirene ed anidride maleica in polibutadiene; stirene, acrilonitrile ed anidride maleica o maleimmide in polibutadiene; stirene e maleimmide in polibutadiene; stirene ed alchilacrilati od alchilmetacrilati in polibutadiene; stirene ed acrilonitrile in terpolimeri etilene/propilene/diene, stirene ed acrilonitrile in polialchil acrilati o polialchil metacrilati, stirene ed acrilonitrile in copolimeri acrilato/butadiene, così come miscele dei copolimeri sopra riportati con i copolimeri riportati al punto (6) come, ad esempio, miscele di copolimeri note come ABS, MBS, ASA o AES;

Lell

- 8. Polimeri contenenti alogeni come, ad esempio, policloroprene, gomme clorurate, copolimeri isobutilene-isoprene clorurati o brominati ("halobutyl rubber"), polietilene clorurato o clorosulfonato, copolimeri etilene ed etilene clorurato, omopolimeri e copolimeri dell'epicloridrina, in particolare polimeri di composti vinilici contenenti alogeni come, ad esempio, polivinil cloruro, polivinilidene cloruro, polivinili fluoruro o polivinilidene fluoruro; ed anche loro copolimeri come, ad esempio, vinil cloruro/vinilidene cloruro, vinil cloruro/vinilidene cloruro, vinil cloruro/vinilidene cloruro vinil aceta-
- 9. Polimeri derivati da acidi α,β -insaturi e loro derivati come, ad esempio, poliacrilati e polimeta-crilati, polimetil metacrilati, poliacrilammidi e poliacrilonitrili, modificati all'impatto con butil acrilato.
- 10. Copolimeri dei monomeri di cui al punto (9) tra loro o con altri monomeri insaturi come, ad esempio, copolimeri acrilonitrile/butadiene, copolimeri acrilonitrile/alchil acrilato, copolimeri acrilonitrile/alcossialchil acrilato o copolimeri acrilonitrile/alcossialchil acrilato o terpolimeri acrilonitrile/alchil metacrilato/butadiene.

βu

- 11. Polimeri derivati da alcooli insaturi ed ammine, o loro derivati acilici od acetalici come, ad esempio, polivinil alcool, polivinil acetato, polivinil stearato, polivinil benzoato, polivinil maleato, polivinil butirrale, poliallil ftalato o polivinil melammina; così come loro copolimeri con le olefine di cui al punto (1).
- 12. Omopolimeri e copolimeri di eteri a catena aperta oppure di eteri ciclici come, ad esempio, glicoli polialchilenici, polietilene ossido, polipropilene ossido, oppure copolimeri dei composti sopra descritti con bis-glicidil eteri.
- 13. Poliacetali come, ad esempio, poliossimetilene e quei poliossimetileni che contengono comonomeri, ad esempio, ossido di etilene; poliacetali modificati con poliuretani termoplastici, acrilati o MBS.
- 14. Ossidi e solfuri del polifenilene e loro miscele con polimeri stirenici o poliammidi.
- 15. Poliuretani derivati da polieteri, poliesteri o polibutadieni idrossil-terminati da un lato e poliisocianati alifatici od aromatici dall'altro, così come i loro precursori.
- 16. Poliammidi e copoliammidi derivate da diammine ed acidi dicarbossilici e/o da acidi amminocarbossilici o dai corrispondenti lattami come, ad esem-

Lle

pio, poliammide 4, poliammide 6, poliammide 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliammide 11, poliammide 12, poliammidi aromatiche ottenute a partire da m-xilene diammina ed acido adipico; poliammidi preparate da esametilenediammina ed acido isoftalico e/o tereftalico e con o senza un elastomero come esempio, poli-2,4,4agente modificante, ad trimetilesametilene tereftalammide o poli-m-fenilene isoftalammide; ed anche copolimeri a blocchi delle suddette poliammidi con poliolefine, copolimeri olefinici, ionomeri od elastomeri legati chimicamente o graffati; o con polieteri come, ad esempio, polietilene glicole, polipropilene glicole o politetrametilene glicole; così come poliammidi o copoliammidi modificate con EPDM od ABS; e poliammidi condensate durante la lavorazione ("RIM polyamide system").

- 17. Poliuree, poliimmidi, poliammideimmidi, polieteriimmidi, poliesteriimmidi, poliidantoine, e polibenzoimidazoli.
- 18. Poliesteri derivati da acidi dicarbossilici e dioli e/o da acidi idrossicarbossilici o dai corrispondenti lattoni come, ad esempio, polietilene tereftalato, polibutilene tereftalato, poli-1,4-dimetilolcicloesano tereftalato, poliidrossibenzoa-

Lell

- ti, così come copolieteri esteri a blocchi derivati da polieteri con gruppi idrossil-terminati; ed anche poliesteri modificati con policarbonati o MBS.
- 19. Policarbonati e poliesteri carbonati.
- 20. Polisolfoni, polieterisolfoni e polieterichetoni.
- 21. Polimeri reticolati derivati da aldeidi da una parte e da fenoli, urea e melammine dall'altra come, ad esempio, resine fenolo/formaldeide, resine urea/formaldeide e resine melammina/formaldeide.
- 22. Resine alchidiche essicate o non-essicate.
- 23. Resine a base di poliesteri insaturi derivate da copoliesteri di acidi dicarbossilici saturi ed insaturi con alcooli poliidrici e composti vinilici come agenti reticolanti, ed anche resine di cui sopra contenenti alogeni ed aventi una buona resistenza alla fiamma.
- 24. Resine acriliche reticolabili derivate da acrilati sostituiti come, ad esempio, epossi acrilati, uretani acrilati o poliesteri acrilati.
- 25. Resine alchidiche, resine a base di poliesteri o resine acrilate reticolate con resine melamminiche, resine a base di urea, resine a base di isocianati, resine a base di isocianurati, resine a base di poliisocianati o resine epossidiche.

Dei

- 26. Resine epossidiche reticolate derivate da composti glicidilici alifatici, cicloalifatici, eterociclici od aromatici quali, ad esempio, prodotti di eteri diglicidilici del bisfenolo A e del bisfenolo F, che vengono reticolati con gli agenti reticolanti usuali quali, ad esempio, anidridi od ammine, in presenza od in assenza di acceleranti.
- 27. Polimeri naturali come, ad esempio, cellulosa, gomma naturale, gelatina, e loro derivati chimicamente modificati per dare polimeri omologhi come, ad esempio, acetati, propionati e butirrati di cellulosa, oppure eteri di cellulosa come, ad esempio, metil-cellulosa; così come resine idrocarburiche ("rosins") e loro derivati.
- 28. Miscele dei polimeri sopra menzionati ("polyblends") come, ad esempio, PP/EPDM, poliammide/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilati, POM/termoplastici PUR, PC/termoplastici PUR, POM/acrilati, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 e copolimeri, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS, PBT/PET/PC.
- 29. Materiali organici naturali o sintetici che sono composti monomerici puri o miscele di detti composti quali, ad esempio, olii minerali, olii, gras-

Lie

si o cere animali o vegetali, olii, grassi o cere a base di esteri sintetici (ad esempio, ftalati, adipati, fosfati, trimellitati), come anche miscele di esteri sintetici con olii minerali in qualsivoglia rapporto in peso, in particolare quelli utilizzati nelle composizioni per filatura, così come le emulsioni acquose di detti materiali organici.

30. Emulsioni acquose di gomme naturali o sintetiche quali, ad esempio, lattice naturale o lattici a
base di copolimeri stirene-butadiene carbossilati.

Le miscele stabilizzanti oggetto della presente invenzione possono anche essere utilizzate nella produzione di poliuretani, particolarmente nella produzione di schiume poliuretaniche. In questo modo, i poliuretani e le schiume poliuretaniche così ottenute, risultano essere protette contro la degradazione causata dall'ossigeno, dal calore e/o dalla luce, in particolare viene evitato lo "scorching" durante la produzione di dette schiume.

I poliuretani possono essere ottenuti, ad esempio, per reazione di polieteri, poliesteri e polibutadieni contenenti gruppi idrossilici terminali
con poliisocianati alifatici od aromatici.

Polieteri aventi gruppi idrossilici terminali sono generalmente noti e possono essere preparati,

Leu

ad esempio, per polimerizzazione di epossidi quali, ad esempio, ossido di etilene, ossido di propilene, ossido di butilene, tetraidrofurano, ossido di stirene, od epicloridrina, ad esempio in presenza di trifluoruro di boro, oppure per reazione di addizione di detti epossidi, da soli od in miscela tra loro od in successione, con composti di partenza contenenti atomi di idrogeno reattivi quali acqua, alcooli, ammoniaca od ammine quali, ad esempio, glicole etilenico, 1,2- o 1,3-glicole propilenico, trimetilolpropano, 4,4'-diidrossidifenilpropano, anilina, etanolammina od etilenediammina. Allo scopo possono essere utilizzati anche polieteri contenenti saccarosio. Nella maggior parte dei casi, sono preferiti i polieteri che contengono un notevole numero di gruppi OH primari (fino al 90% in peso basato sul totale dei gruppi OH presenti nel polietere). Inoltre, possono essere utilizzati, polieteri modificati con polimeri vinilici i quali vengono preparati, ad esempio, per polimerizzazione dello stirene e dell'acrilo-nitrile in presenza di polieteri, che sono polibutadieni contenenti gruppi OH.

I suddetti composti hanno un peso molecolare compreso tra 400 e 10000 e sono composti poliidros-silici, in particolare, composti contenenti da 2 ad

Lell

8 gruppi idrossilici, in particolare quelli aventi peso molecolare compreso tra 800 e 10000, preferibilmente tra 1000 e 6000, ad esempio, polieteri contenenti almeno 2, generalmente da 2 ad 8, ma preferibilmente da 2 a 4, gruppi idrossilici, che sono noti per la preparazione di poliuretani omogenei e di poliuretani cellulari.

Ovviamente, è possibile utilizzare miscele dei suddetti composti contenenti almeno due atomi di idrogeno isocianato-reattivi, in particolare aventi peso molecolare compreso tra 400 e 10000.

Polisocianati utili allo scopo sono poliisocianati alifatici, cicloalifatici, aralifatici, aromatici ed eterociclici quali, ad esempio, etilene
diisocianato, 1,4-tetrametilene diisocianato, 1,6esametilene diisocianato, 1,12-dodecane diisocianato, ciclobutano, 1,3-diisocianato, cicloesano 1,3ed 1,4-diisocianato, ed anche qualsivoglia miscela
di detti isomeri; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5isocianatometilcicloesano, 2,4- e 2,6-esaidrotolilene diisocianato, ed anche qualsivoglia miscela di
detti isomeri; esaidro-1,3 e/o -1,4-fenilene diisocianato, peridro-2,4'- e/o -4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- ed 1,4-fenilene diisocianato, 2,4
e 2,6-tolilene diisocianato, ed anche qualsivoglia

Lev

miscela di detti isomeri; difenilmetano 2,4'- e/o 4,4'-diisocianato, naftilene 1,5-diisocianato, trifenilmetano 4,4',4''-triisocianato, polifenil-polimetilene poliisocianati ottenuti per condensazione anilina-formaldeide seguita da fosgenizzazione, me p-isocianatofenilsulfonil isocianati, aril poliisocianati perclorinati, poliisocianati contenenti gruppi carbodiimmidici, poliisocianati contenenti gruppi allofanato, poliisocianati contenenti gruppi isocianurati, poliisocianati contenenti gruppi uretanici, poliisocianati contenenti gruppi ureici acilati, poliisocianati contenenti gruppi biureto, poliisocianati contenenti gruppi esterei, prodotti di reazione dei suddetti isocianati con acetali, poliisocianati contenenti radicali di acidi grassi polimerici.

E' anche possibile utilizzare residui di distillazione contenenti gruppi isocianati i quali sono presenti come tali oppure sono disciolti in uno o più dei suddetti poliisocianati, e sono ottenuti nel corso della preparazione industriale degli isocianati. E' inoltre possibile utilizzare qualsivoglia miscela dei suddetti poliisocianati.

Preferibilmente, vengono utilizzati poliisocianati che sono facilmente ottenibili industrialmente

Leu

quali, ad esempio, 2,4- e 2,6 tolilene diisocianato e qualsivoglia miscela di detti isomeri ("TDI"); polifenil-polimetilene-poliisocianati preparati per condensdazione anilina-formaldeide seguita da fosgenizzazione ("crude MDI"); polisocianati contenenti gruppi carboimmidici, uretanici, allofanato, isocianurati, ureici, biureto (poliuretani modificati).

I polimeri organici che possono essere stabilizzati con le miscele oggetto della presente invenzione sono, preferibilmente, polimeri naturali,
semisintetici o sintetici scelti tra quelli sopra
descritti. Più preferibilmente, le miscele oggetto
della presente invenzione, sono utili nella stabilizzazione dei polimeri termoplastici, specialmente, delle poliolefine, in particolare del polietilene e del polipropilene o dei loro copolimeri con
mono- e di-olefine.

Costituiscono pertanto ulteriore oggetto della presente invenzione, le composizioni polimeriche contenenti un polimero organico ed una quantità efficace di una delle miscele stabilizzanti oggetto della presente invenzione. Ulteriore oggetto della presente invenzione sono i manufatti ottenuti dalla lavorazione delle suddette composizioni polime-

Lee

riche.

Le miscele stabilizzanti oggetto della presente invenzione sono particolarmente utili contro la degradazione causata dall'ossigeno e dal calore e, di conseguenza, eccezionalmente utili quali stabilizzanti di processo.

I composti (a), (b), (c) e (d) delle suddette miscele stabilizzanti possono essere aggiunti ai polimeri organici da stabilizzare sia individual-mente che in miscela tra loro.

Il composto (a) viene aggiunto ai polimeri organici da stabilizzare in quantità compresa tra lo 0,0005% ed il 5% sul peso del polimero organico da stabilizzare, preferibilmente tra lo 0,001% ed il 2%, ad esempio, tra lo 0,01% ed il 2%.

I composti (b), (c) e (d), vengono aggiunti ai polimeri organici da stabilizzare in quantità compresa tra lo 0,01% ed il 10% sul peso del polimero organico da stabilizzare, ad esempio, tra lo 0,01% ed il 5%, preferibilmente tra lo 0,025% ed il 3%, ancora più preferibilmente tra lo 0,025% e lo 1%.

Le miscele stabilizzanti oggetto della presente invenzione possono eventualmente contenere altri stabilizzanti (co-stabilizzanti).

Stabilizzanti per polimeri organici utili allo



scopo sono scelti tra i seguenti gruppi:

1. Antiossidanti

- 1.1 Monofenoli alchilati come, ad esempio: 2,6-di-t-butil-4-metilfenolo; 2-t-butil-4,6-dimetilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-etilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-n-butilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-n-butilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-metilfenolo; 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenolo; 2-(α-metilcicloesil)-4,6-dimetilfenolo; 2,6-diottadecil-4-metilfenolo; 2,4,6-tricicloesilfenolo; 2,6-di-t-butil-4-metossimetilfenolo; nonilfenoli a catena alchilica lineare o ramificata quali, ad esempio, 2,6-di-nonil-4-metilfenolo; 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenolo; 2,4-dimetil-6-(1'-metileptadec-1'-il)fenolo; 2,4-dimetil-6-(1'-metileptadec-1'-il)fenolo; 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenolo; e loro miscele.
- 1.2 Alchiltiometilfenoli come, ad esempio: 2,4-diottiltiometil-6-t-butilfenolo; 2,4-diottiltiometil-6-metilfenolo; 2,4-diottiltiometil-6-etilfenolo; 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenolo.
- 1.3 Idrochinoni ed idrochinoni alchilati come, ad esempio: 2,6-di-t-butil-4-metossifenolo; 2,5-di-t-butilidrochinone; 2,5-di-t-amilidrochinone; 2,6-di-fenil-4-ottadecilossifenolo; 2,6-di-t-butilidrochinone; 2,5-di-t-butil-4-idrossianisolo; 3,5-di-t-butil-4-idrossifenil

Lei

stearato; bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)adipato.

- 1.4 Tocoferoli come, ad esempio: α -tocoferolo, β -tocoferolo, γ -tocoferolo, δ -tocoferolo e loro miscele (Vitamina E).
- 1.5 Eteri tiodifenilici idrossilati come, ad esempio: 2,2'-tiobis-(6-t-butil-4-metilfenolo); 2,2'-tiobis-(4-ottilfenolo); 4,4'-tiobis-(6-t-butil-3-metilfenolo); 4,4'-tiobis-(6-t-butil-2-metilfenolo); 4,4'-tiobis-(6-t-butil-2-metilfenolo); 4,4'-tiobis-(3,6-di-s-amilfenolo); 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-idrossifenil)disolfuro.
- 1.6 Alchilidene-bisfenoli come, ad esempio: 2,2'-metilenebis-(6-t-butil-4-metilfenolo); 2,2'-metilenebis-(6-t-butil-4-etilfenolo); 2,2'-metilenebis[4-metil-6-(α-metilcicloesil)fenolo]; 2,2'-metilene-bis(4-metil-6-cicloesilfenolo); 2,2'-metilene-bis(4-metil-6-cicloesilfenolo); 2,2'-metilenebis(6-nonil-4-metilfenolo); 2,2'-metilenebis(4,6-di-t-bu-tilfenolo); 2,2'-etilidenebis(4,6-di-t-butilfenolo); 2,2'-etilidenebis(4,6-di-t-butilfenolo); 2,2'-metilenebis[6-(α-metilbenzil)-4-nonilfenolo); 2,2'-metilenebis[6-(α-metilbenzil)-4-nonilfenolo]; 2,2'-metilenebis[6-(α,α-dimetilbenzil)-4-nonilfenolo]; 4,4'-metilenebis(2,6-di-t-butilfenolo); 4,4'-metilenebis(6-t-butil-2-metilfenolo); 1,1-bis-(5-t-butil-4-idrossi-2-metilfenil)butano; 2,6-bis-(3-t-butil-5-metil--2-idrossibenzil)-4-metilfenolo;

he

1,1,3-tris-(5-t-butil--4-idrossi-2-metilfenil)butano; 1,1-bis(5-t-butil-4-idrossi-2-metilfenil)-3-ndodecilmercaptobutano; etilenglicole bis[3,3-bis(3'-t-butil-4'-idrossifenil)butirrato]; bis(3-t-butil-4-idrossi-5-metilfenil)diciclopentadiene; bis[2-(3'-t-butil-2'-idrossi-5'-metilbenzil)--6--t-butil- 4-metilfenil]tereftalato; 1,1-bis(3,5-dimetil2-idrossifenil)butano; 2,2-bis(3,5-di-t-butil-4idrossifenil)propano; 2,2-bis(5-t-butil-4-idrossi2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano; 1,1,5,5tetra(5-t-butil-4-idrossi-2-metilfenil)pentano.

1.7 Composti benzilici contenenti O, N o S come, ad esempio: 3,5,3',5'-tetra-t-butil-4,4'-diidrossidi-benziletere; ottadecil-4-idrossi-3,5-dimetilbenzil-mercaptoacetato; tridecil-4-idrossi-3,5-di-t-butil-benzilmercaptoacetato; tris(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil) ammina; bis(4-t-butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil) ditiotereftalato; bis(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil) solfuro; isoottil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilmercaptoacetato.

1.8 Malonati idrossibenzilati come, ad esempio: diottadecil-2,2-bis(3,5-di-t-butil-2-idrossibenzil)malonato; diottadecil-2-(3-t-butil-4-idrossi-5-metilbenzil)malonato; didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5--di--t-butil-4-idrossibenzil)malonato; bis[4-



(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]--2,2--bis(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil)malonato.

1.9 Composti idrossibenzilici aromatici come, ad esempio: 1,3,5-tris(3,5-di--t-butil--4--idrossiben-zil)-2,4,6-trimetilbenzene; 1,4--bis--(3,5-di-t-butilidrossibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzene; 2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil) fenolo.

1.10 Composti triazinici come, ad esempio: 2,4-bis(ottilmercapto)-6-(3,5-di-t-butil-4-idrossiani-lino)-1,3,5-triazina; 2-ottilmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina; 2-ottilmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenos-si)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenos-idrossifenossi)-1,2,3-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil)isocianurato; 1,3,5-tris(4-t-butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)isocianurato; 2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-idrossifeniletil)-1,-3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-idrossifeniletil)-1,-3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-idrossifeniletil)esaidro-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris-(3,5-dicicloesil-4-idrossibenzil)isocianurato.

1.11 Benzilfosfonati come, ad esempio: dimetil-2,5-di-t-butil-4-idrossibenzilfosfonato; dietil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilfosfonato; diottadecil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilfosfonato; diottadecil-5-t-butil-4-idrossi-3-metilbenzilfosfonato; sali di

Leu

calcio dell'estere monoetilico dell'acido 3,5-di-tbutil-4-idrossibenzilfosfonico.

1.12 Acilamminofenoli come, ad esempio: 4-idrossilauranilide; 4-idrossistearanilide; ottil-N-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)carbammato.

1.13 Esteri dell'acido β-(3,5-di-t-butil-4-idrossi-fenil) propionico con alcooli monoidrici o poliidrici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo, tris(idrossietil) isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)ossalammide, 3-tioundecanolo, 3-tiopentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfo-2,6,7-triossabiciclo-[2.2.2]-ottano.

1.14 Esteri dell'acido β-(5-t-butil-4-idrossi-3-me-tilfenil)propionico con alcooli monoidrici o poliidrici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo, tris(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis-

Lell

(idrossietil)ossammide, 3-tioundecanolo, 3-tio-pentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfo-2,6,7-triossabiciclo-[2.2.2]-ottano.

1.15 Esteri dell'acido β-(3,5-dicicloesil-4-idros-sifenil) propionico con alcooli monoidrici o polidirici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo, tris(idrossietil) isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil) ossammide, 3-tioundecanolo, 3-tiopentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfo-2,6,7-triossabiciclo-[2.2.2]-ottano.

1.16 Esteri dell'acido 3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)acetico con alcooli monoidrici o poliidrici come, ad esempio: metanolo, etanolo, n-ottanolo, iottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, glicole etilenico, 1,2-propandiolo, glicole
neopentilico, glicole tiodietilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, pentaeritritolo,
tris(idrossietil)isocianurato, N,N'-bis(idrossietil)ossammide, 3-tioundecanolo, 3-tiopentadeca-

Lei

nolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil--1--fosfo-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.17 Ammidi dell'acido β -(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil)propionico come, ad esempio: N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenilpropionil)esametilenediammide; N,N'-bis(3,5-di-t-butil--4-idrossifenilpropionil)trimetilenediammide; N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenilpropionil)idrazide; N,N'-bis(2-(3-[3,5-di-t-butil-4-idrossifenil]propionil-cossi)etil]ossammide (Naugard® XL-1 della Uniroyal).

1.19 Antiossidanti amminici come, ad esempio, N,N'-di-isopropil-p-fenilenediammina; N,N'-di-s-butil-p-fenilenediammina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenediammina; N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenediammina; N,N'-bis(1-metileptil)-p-fenilenediammina; N,N'-dicicloesil-p-fenilenediammina; N,N'-difenil-p-fenilenediammina; N,N'-bis(2-naf-til)-p-fenilenediammina; N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenediammina; N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenediammina; N-(1-metileptil)-N'-fenil-p-fenilenediammina; N-cicloesil-N'-fenil-p-fenilenediammina; N-cicloesil-N'-fenil-p-fenilenediammina; N,N'-di-metil-N,N'-di-s-butil-p-fenilenediammina; difenil-

ammina; N-allildifenilammina; 4-isopropossidifenilammina; N-fenil-1-naftilammina; N-(4-t-ottilfenil) -1-naftilammina; N-fenil-2-naftilammina; difenilammina ottilata quale, ad esempio, p,p'-di-tottildifenilammina; 4-n-butilamminofenolo; 4-butirrilamminofenolo; 4-nonanoilamminofenolo; 4-dodecanoilamminofenolo; 4-ottadecanoilamminofenolo; bis-(4-metossifenil) ammina; 2,6-di-t-butil-4-dimetilamminometilfenolo; 2,4'-diamminodifenilmetano; 4,4'-diamminodifenilmetano; N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diamminodifenilmetano; 1,2-bis[(2-metilfenil)ammino]etano; 1,2-bis(fenilammino)propano; (o-tolil) biguanide; bis [4-(1',3'-dimetilbutil) fenil]ammina; N-fenil-1-naftilammina t-ottilata; miscela di t-butil/t-ottildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di nonildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di dodecildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di isopropil/isoesildifenilammine mono- e dialchilate; miscela di t-butildifenilammine mono- e dialchilate; 2,3-diidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina; fenotiazina; miscela di tbutil/t-ottilfenotiazine mono- e dialchilate; miscela di t-ottil-fenotiazine mono- e dialchilate; N-allil-fenotiazina; N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diamminobut-2-ene; N,N-bis(2,2,6,6-tetrametil-piperid-

Lili

nil]benzotriazolo; 2-[3'-t-butil-5'-(2-(2-etilesil-ossi)carboniletil)--2'--idrossifenil)benzotriazolo; 2-(3'-dodecil-2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo; 2-[3'-t-butil-2'-idrossi-5'-(2-iso-ottilossi-carboniletil)fenil]benzotriazolo; 2,2'-metilene-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenolo]; prodotto di transesterificazione del 2-[3'-t-butil-5'-(2-metossicarbonil-etil)-2'-idrossifenil]-2H-benzotriazolo con il polietilene glicole 300;

 $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3-]_2-$ in cui R=3'--t--butil--4-- idrossi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenil; $2-[2'-idros-si-3'-(\alpha,\alpha-dimetilbenzil)--5'--(1,1,3,3-tetrametil-butil)$ fenil]benzotriazolo; $2-\{2'-idrossi-3'-(1,1,-3,3-tetrametilbutil)-5'-(\alpha,\alpha-dimetilbenzil)$ fenil]--benzotriazolo.

2.2 Derivati di 2-idrossibenzofenoni come, ad esempio: 4-idrossi-; 4-metossi-; 4-ottilossi; 4-decilossi-; 4-dodecilossi-; 4-benzilossi-; 4,2',4'-tri-idrossi-; 2'-idrossi-4,4'-dimetossi.

2.3 Esteri di acidi benzoici, opzionalmente sostituiti, come, ad esempio: fenil salicilato, 4-t-butilfenil salicilato, ottilfenil salicilato, benzoil resorcinolo, bis(4-t-butilbenzoil)resorcinolo, dibenzoil resorcinolo, 2,4-di-t-butilfenil-3,5-di-

Lel

t-butil-4-idrossibenzoato, esadecil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato, ottadecil--3,5--di--t-butil-4-idrossibenzoato, 2-metil--4,6--di-t-butilfenil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato.

2.4 Acrilati come, ad esempio, etil od iso-ottil α -ciano- β , β -difenilacrilato; metil α -carbometossicinnamato, metil o butil α -ciano- β -metil-p-metossicinnamato, metil α -carbometossi-p-metossicinnamato, N-(β -carbometossi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

2.5 Composti del nichel come, ad esempio, Nicomplessi del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenolo], ad esempio complessi 1:1 o 1:2, con o senza leganti addizionali come n-butilammina, trietanolammina o N-cicloesildietanolammina, nichel dibutilditiocarbammato, sali di nichel di esteri monoalchilici dell'acido 4-idrossi-3,5-di-t-butil-benzilfosfonico, come esteri metilici o etilici, complessi del nichel con chetossime come 2-idrossi-4-metilfenil undecilchetossima, complessi del nichel di 1-fenil-4-lauroil-5-idrossipirazolo con o senza leganti addizionali.

2.6 Ammine stericamente impedite e loro N-alcossi derivati come, ad esempio: poli-metilpropil-3-ossi-[4-(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil]silossano, poli-metilpropil-3-ossi-[4-(1,2,2,6,6-pentametil)piperi-



dinil]silossano, bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato; bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidibis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperinil) succinato; dinil) sebacato; bis(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) sebacato; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4piperidil)-n-butil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil-malonato; prodotto di condensazione tra la 1-(2idrossietil) -2,2,6,6-tetra-4-idrossipiperidina l'acido succinico; prodotto di condensazione, li-N, N'-bis(2, 2, 6, 6ciclico, tra la tetrametil-4-piperidil) esametilenediammina e la 4t-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina; tris-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato; tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,2,3,4butanotetracarbossilato; 1,1'--(1,2--etanodiil)bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinone; 4-benzoil-2,2,6,6tetrametilpiperidina; 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; bis(1,2,2,6,6--pentametilpiperi-dil) -2-n-butil-2-(2-idrossi-3,5-di-t-butilbenzil) --3-n-ottil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-trimalonato; azaspiro-[4.5]decan-2,4-dione; bis(1--ottilossi--2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato; bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) succinato; prodotto di condensazione, lineare o ciclico, tra la N, N'-bis(2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidil)esametile--



nediammina la 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5е triazina; prodotto di condensazione tra la 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino--2,2,6,6--tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazinae l'1,2-bis(3-amminopropilammino) etano; prodotto di condensazione tra la 2cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e l'1,2-bis(3-amminopropilammino) etano; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-dione; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dione; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4piperidil)pirrolidin-2,5-dione; miscela di 4-esadecilossi- e 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; prodotto di condensazione tra l'N,N'bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilenediammina e la 4-cicloesilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; prodotto di condensazione tra l'1,2-bis(3amminopropilammino) etano e la 2,4,6-tricloro-1,3,5triazina, così come la 4-butilammino-2,2,6,6tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimmide; N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimmide; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1ossa-3,8-diaza-4-ossospiro[4,5]decano; prodotto di reazione tra il 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-

Lel

1-ossa-3,8-diaza-4-ossospiro[4,5]decano e l'epicloridrina; 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil-ossicarbonil)--2--(4-metossifenil)etene; N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilenediammina; diestere dell'acido 4-metossimetilenemalonico con la 1,2,2,6,6-pentametil-4-idrossipiperidina; prodotto di reazione del copolimero anidride maleica/ α -olefina con la 2,2,6,6-pentametil-4-amminopiperidina o con la 1,1,2,2,6-pentametil-4-amminopiperidina.

2.7 Ossammidi come, ad esempio: 4,4'-di-ot-tilossiossanilide; 2,2'-dietossiossanilide; 2,2'-diottilossi-5,5'-di-t-butossanilide; 2,2'-didodeci-lossi-5,5'-di-t-butilossanilide; 2-etossi-2'-etilossanilide; N,N'-bis(3-dimetilamminopropil)ossammi-de; 2-etossi-5-t-butil-2'-etossanilide e sue miscele con 2-etossi-2'-etil-5,4'-di-t-butossanilide; e miscele di orto- e para-metossi ossanilidi disostituite e miscele di orto- e para-etossi ossanilidi disostituite.

2.8 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine come, ad esempio: 2,4,6-tris(2-idrossi--4--ottilossifenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2,4-di-idrossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-tria-



zina; 2,4-bis-(2-idrossi-4-propilossifenil)-6-(2,4dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil) -- 4,6--bis(4-metilfenil) -- 1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-dodecilossifenil)-4,6-bis(2,4-dime-tilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi--3--butilossipropilossi) fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-ottilossi-propilossi) fenil]-4,6-bis(2,4-dime-tilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-tridecilossifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-[4-(dodecilossi/tridecilossi-2-idrossipropossi)-2-idrossifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,-2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-dodecilos-5-triazina; sipropossi) fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-idrossi-4-esilossifenil)-4,6-dife-2-(2-idrossi-4-metossifenil)nil-1,3,5-triazina; 4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris[2-idrossi--4-(3-butossi-2-idrossipropossi) fenil]-1,3,5-triazi-2-(2-idrossifenil)-4-(4-metossifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina; 2-{2-idrossi-4-[3-(2-etilesil-1-ossi)-2-idrossipropilossi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1, 3, 5-triazina.

3. "Metal-deactivators" come, ad esempio: N,N-di-fenilossammide, N-salicilal-N'-saliciloil-idrazina, N,N'-bis(saliciloil)idrazina, N,N'-bis(3,5-di-t-

Lee

butil-4-idrossifenilpropionil)idrazina, 3-salici-loilammino-1,2,4-triazolo, bis(benzilidene)ossallil diidrazide, ossanilide, isoftaloil diidrazide, sebacoil bisfenilidrazide, N,N'-diacetiladipoil diidrazide, N,N'-bis(saliciloil)ossallil diidrazide, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil diidrazide.

4. Fosfiti e fosfoniti come, ad esempio: trifenil fosfito, difenil alchil fosfiti, fenil dialchil fosfiti, tris(nonilfenil)fosfito, trilauril fosfito, triottadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodecilossipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)pentaeritritol difosfito, bis[2,4,6tris(t-butilfenil)]pentaeritritol difosfito, tristearil sorbitol trifosfito, tetrakis-(2,4-di-t-butilfenil) -4,4'-difenilenedifosfonito, 6-isoottilossi-2,4,8,10-tetra-t-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2diossafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-t-butil-12-metil-dibenzo[d,q]-1,3,2-diossafosfocina, (2,4-di-t-butil-6-metilfenil) metilfosfito, bis(2,4di-t-butil-6-metilfenil)etilfosfito; 2,2',2''-nitrilo[trietil-tris(3,3',5,5'-tetra-t-butil-1,1'-bi-

Lou

fenil-2,2'-diil) fosfito]; 2-etilesil-(3,3',5,5'-te-tra-t-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil) fosfito.

- 5. Idrossilammine come, ad esempio: N,N-dibenzilidrossilammina; N,N-dietilidrossilammina; N,N-diottilidrossilammina; N,N-dilaurilidrossilammina;
 N,N-ditetradecilidrossilammina, N,N-diesadecilidrossilammina; N,N-diottadecilidrossilammina; Nesadecil-N-ottadecilidrossilammina; N-eptadecil-Nottadecilidrossilammina; N,N-dialchilidrossilammine
 derivate dalle ammine del sego idrogenate.
- 6. Nitroni come, ad esempio: N-benzil- α -fenilnitrone; N-etil- α -metil-nitrone; N-ottil- α -eptilnitrone; N-lauril- α -undecil-nitrone; N-tetradecil- α -tridecil-nitrone; N-esadecil- α -pentadecil-nitrone; N-ottadecil- α -eptadecil-nitrone; N-esadecil- α eptadecil-nitrone; N-ottadecil- α -pentadecil-nitrone; N-eptadecil- α -eptadecil-nitrone; N-ottadecil- α esadecil-nitrone; nitroni derivati dalle ammine del
 sego idrogenate.
- 7. Tiosinergisti come, ad esempio: dilauril tiodipropionato; distearil tiodipropionato.
- 8. Agenti che sono in grado di distruggere i perossidi come, ad esempio, esteri dell'acido β -tiodipropionico come lauril, stearil, miristil o tridecil esteri, mercaptobenzimidazolo o sale di

Gul

zinco del 2-mercaptobenzimidazolo, zinco dibutilditiocarbammato, diottadecildisolfuro, pentaeritritol tetrakis (β -dodecilmercapto) propionato.

- 9. Stabilizzanti della poliammide come, ad esempio, sali di rame in combinazione con composti dello iodio e/o del fosforo, sali del manganese divalente.
- 10. Co-stabilizzanti basici come, ad esempio: melammina, polivinilpirrolidone, dicianodiammide,
 triallil cianurato, derivati dell'urea, derivati
 dell'idrazina, ammine, poliammidi, poliuretani, sali dei metalli alcalini e sali dei metalli alcalino-terrosi di acidi grassi ad elevato peso molecolare come, ad esempio, Ca-stearato, Zn-stearato,
 Mg-stearato, Mg-behenato, Na-ricinoleato, K-palmitato, antimonio-pirocatecolato, stagno-pirocatecolato, zinco-piracatecolato.
- 11. Agenti nucleanti come, ad esempio: sostanze inorganiche quali talco, ossidi metallici (ad esempio, diossido di titanio od ossido di magnesio), fosfati, carbonati o solfati (preferibilmente di metalli alcalino-terrosi); composti organici quali acidi mono- o policarbossilici e loro sali (ad esempio, acido 4-t-butilbenzoico, acido adipico, acido difenilacetico, succinato di sodio, benzoato

Gel

di sodio); composti polimerici quali copolimeri ionici ("ionomers").

12. Cariche ed agenti rinforzanti come, ad esempio: carbonato di calcio, silicati, fibre di vetro, perline di vetro ("glass beads"), amianto, talco, caolino, mica, solfato di bario, ossidi ed idrossidi metallici, nero fumo, grafite, farina di legno e farine o fibre di altri prodotti naturali, fibre sintetiche.

13. Altri additivi come, ad esempio: plastificanti, pigmenti, lubrificanti, emulsionanti, additivi reologici, catalizzatori, agenti di scivolamento, brillantanti ottici, agenti antifiammma (ad esempio, bromurati, clorurati, fosforati e misti fosforo/alogeni), agenti antistatici, agenti di espansione.

I suddetti stabilizzanti (co-stabilizzanti) possono essere eventualmente aggiunti ai polimeri organici da stabilizzare in quantità compresa tra lo 0,01% ed il 10% sul peso totale del polimero organico da stabilizzare.

I "fillers" e gli agenti rinforzanti sopra descritti al punto (12) quali, ad esempio, talco, carbonato di calcio, mica o caolino, possono essere eventualmente aggiunti ai polimeri organici da sta-

Leu

bilizzare in quantità compresa tra lo 0,01% ed il 40% sul peso totale del polimero organico da stabilizzare.

I "fillers" e gli agenti rinforzanti sopra descritti al punto (12) quali, ad esempio, idrossidi metallici, in particolare, idrossido di alluminio od idrossido di magnesio, possono essere eventualmente aggiunti ai polimeri organici da stabilizzare in quantità compresa tra lo 0,01% ed il 60% sul peso totale del polimero organico da stabilizzare.

Il nero fumo come "filler" può essere eventualmente aggiunto ai polimeri organici da stabilizzare
in quantità compresa tra lo 0,01% ed il 5% sul peso
totale del polimero organico da stabilizzare.

Le fibre di vetro come agenti rinforzanti possono essere eventualmente aggiunte ai polimeri organici da stabilizzare in quantità compresa tra lo 0,01% ed il 20% sul peso totale del polimero organico da stabilizzare.

Le miscele stabilizzanti oggetto della presente invenzione, in aggiunta ai composti (a), (b), (c) e (d), possono contenere sali di metalli alcalinoterrosi di acidi grassi quale, ad esempio, calcio stearato.

Come noto, miscele comprendenti antiossidanti



fenolici ed antiossidanti secondari quali fosfiti o fosfoniti, sono generalmente utilizzate quali stabilizzanti di processo per polimeri organici quali, ad esempio, poliolefine. Talvolta, le poliolefine vengono sottoposte, durante il processo di lavorazione, a temperature molto elevate (ad esempio, 280°C) e necessitano, quindi, di buoni stabilizzanti di processo. Le miscele stabilizzanti oggetto della presente invenzione sono particolarmente utili quali stabilizzanti di processo anche nei casi in cui il processo venga condotto a temperatura elevata, ad esempio, a 300°C. Un altro vantaggio di dette miscele stabilizzanti è che esse possono essere utilizzate in piccole quantità: in questo modo si può operare a concentrazioni di antiossidanti quelle usualmente utilizzate. più basse di L'utilizzo di basse concentrazioni dei composti appartenenti alla classe dei pirazoloni (a) permette di ridurre la concentrazione di tutti gli altri stabilizzanti presenti nella miscela con, di conseguenza, anche un vantaggio dal punto di vista economico.

L'incorporazione dei composti (a), (b), (c) e (d), come composti singoli od in miscela tra loro, ed, eventualmente, di altri stabilizzanti (co-

fee

stabilizzanti), nei polimeri organici da stabilizzare, può essere effettuata secondo i metodi noti nell'arte, ad esempio, prima o durante la lavorazione, oppure la miscela sciolta o dispersa in un solvente, prima o dopo evaporazione dello stesso, può essere applicata al polimero organico da stabilizzare. La miscela stabilizzante oggetto della presente invenzione può anche essere utilizzata sotto forma di "masterbatch" contenente dal 2,5% al 25% in peso di detta miscela.

La suddetta miscela, eventualmente in presenza di altri stabilizzanti (co-stabilizzanti), può essere aggiunta ai polimeri organici da stabilizzare, anche dopo o durante la polimerizzazione o prima della reticolazione.

La suddetta miscela, eventualmente in presenza di altri stabilizzanti (co-stabilizzanti), può essere aggiunta ai polimeri organici da stabilizzare, in forma pura oppure incasdulata in cere, olii o polimeri.

La suddetta miscela, eventualmente in presenza di altri stabilizzanti (co-stabilizzanti) che possono essere diluiti oppure utilizzati allo stato fuso, può essere vaporizzata ("sprayed") nei polimeri organici da stabilizzare. Detta vaporizzazione

Leel

può essere vantaggiosamente condotta durante la disattivazione del catalizzatore di polimerizzazione in quanto è possibile condurre la vaporizzazione utilizzando, ad esempio, il vapore utilizzato per la disattivazione.

Nel caso di poliolefine polimerizzate sfericamente, può essere vantaggioso aggiungere la suddetta miscela, eventualmente in presenza di altri stabilizzanti (co-stabilizzanti), per vaporizzazione.

I polimeri organici stabilizzati come sopra descritto possono essere impiegati in una grande varietà di forme quali, ad esempio, films, fibre, nastri, composizioni per stampaggio ("moulding compositions"), profili, leganti per materiali di rivestimento ("coating materials") quali, in particolare, "powder coatings", adesivi o stucchi.

La presente invenzione riguarda anche un metodo per stabilizzare i polimeri organici contro la degradazione causata dall'ossigeno, dal calore e/o dalla luce, che comprende l'aggiunta o l'applicazione a detti polimeri organici della miscela stabilizzante oggetto della presente invenzione.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, ven-



gono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

ESEMPIO 1

Stabilizzazione del polipropilene sottoposto ad estrusioni multiple ad elevata temperatura.

100 g di polipropilene in polvere (Moplen FLF 20 della Montell Italia, avente un indice di viscosità del fuso (MFI) pari a 12 g/min. misurato in accordo con la norma ASTM D638 a 230°C con 2,16 kg, vengono miscelati con 0,05 g di calcio stearato e con gli altri stabilizzanti riportati in Tabella 1: in detta Tabella 1 sono riportate anche le quantità degli stabilizzanti utilizzate.

La suddetta miscela omogeneizzata, viene alimentata in un estrusore Brabender da laboratorio avente una coclea di lunghezza 475 mm, diametro 19 mm, rapporto di compressione 1:4, che presenta la possibilità di riscaldamento differenziato in quattro diverse zone della coclea. La miscela viene estrusa attraverso un foro di 2 mm di diametro, con velocità di rotazione della coclea di 60 rpm e profilo di temperatura 190°C, 235°C, 270°C, 310°C ed i valori di MFI, misurato come sopra descritto, alla 1ª, 3ª e 5ª ottenuti, vengono riportati in Tabella 1.

TABELLA 1

MISCELA STABILIZZANTE	MFI					
	1ª	3ª	5 <u>ª</u>			
Anox 20 (0,05%)	16,5	26,1	37,3			
Alkanox 240 (0,05%)						
Anox 20 (0,04%)	13,4	18,4	24,1			
Alkanox 240 (0,04%)						
Composto (Ia) (0,02%)						
Anox 20 (0,04%)	13,4	18,4	25,9			
Alkanox 240 (0,04%)						
Composto (Ib) (0,02%)						

ESEMPIO 2

Stabilizzazione del polipropilene sottoposto ad estrusioni multiple in condizioni di elevato attrito meccanico.

100 g di polipropilene in polvere (Moplen FLF 20 della Montell Italia, avente un indice di viscosità del fuso (MFI) pari a 12 g/min. misurato in accordo con la norma ASTM D638 a 230°C con 2,16 kg, vengono miscelati con 0,05 g di calcio stearato e con gli altri stabilizzanti riportati in Tabella 2: in detta Tabella 2 sono riportate anche le quantità degli stabilizzanti utilizzate.

La suddetta miscela omogeneizzata, viene alimentata in un estrusore Brabender da laboratorio
avente una coclea di lunghezza 475 mm, diametro 19

mm, rapporto di compressione 1:4, che presenta la possibilità di riscaldamento differenziato in quattro diverse zone della coclea. La miscela viene estrusa attraverso un foro di 2 mm di diametro, con velocità di rotazione della coclea di 120 rpm e profilo di temperatura 190°C, 235°C, 270°C, 270°C ed i valori di MFI, misurato come sopra descritto, alla 1ª, 3ª e 5ª ottenuti, vengono riportati in Tabella 2.

TABELLA 2

MISCELA STABILIZZANTE		MFI	
	1ª	3 <u>ª</u>	5 <u>ª</u>
Anox 20 (0,05%)	12,7	14,6	16,8
Alkanox 240 (0,05%)			
Anox 20 (0,04%)	11,6	12,7	14,5
Alkanox 240 (0,04%)			
Composto (Ib) (0,02%)		,	
Anox 20 (0,05%)	12,3	13,6	15,4
Alkanox P-24 (0,05%)		, , , ,	
Anox 20 (0,04%)	10,8	12,0	13,7
Alkanox P-24 (0,04%)			
Composto (Ib) (0,02%)			

ESEMPIO 3

Stabilizzazione del polipropilene sottoposto ad estrusioni multiple.

100 g di polipropilene in polvere (Moplen FLF



20 della Montell Italia, avente un indice di viscosità del fuso (MFI) pari a 12 g/min. misurato in accordo con la norma ASTM D638 a 230°C con 2,16 kg, vengono miscelati con 0,05 g di calcio stearato e con gli altri stabilizzanti riportati in Tabella 3: in detta Tabella 3 sono riportate anche le quantità degli stabilizzanti utilizzate.

La suddetta miscela omogeneizzata, viene alimentata in un estrusore Brabender da laboratorio avente una coclea di lunghezza 475 mm, diametro 19 mm, rapporto di compressione 1:4, che presenta la possibilità di riscaldamento differenziato in quattro diverse zone della coclea. La miscela viene estrusa attraverso un foro di 2 mm di diametro, con velocità di rotazione della coclea di 60 rpm e profilo di temperatura 190°C, 235°C, 270°C, 270°C ed i valori di MFI, misurato come sopra descritto, alla 1ª, 3ª e 5ª ottenuti, vengono riportati in Tabella 3.

 	_		 	_	 	 	 		 		_		 		 	_	 	 	 		 	 	
 		_	 	_	 . — .	 	 	_	 		_		 	_	 	_	 	 	 		 	 	
			_		 	 																	
											_		 		 		 	 	 		 	 	
 			 	_	 	 	 	_	 		_		 		 		 	 	 		 	 	
 			 	_	 _	 	 	_	 		_		 	-	 	_	 	 	 		 	 	
 	_		 	_	 _	 	 		 	-	_		 	_	 	_	 	 	 	-	 	 	
 			 	_	 . —	 	 		 		_	_	 	_	 	_	 	 	 		 	 	
 			 		 	 	 		 		_			_									

TABELLA 3

MISCELA STABILIZZANTE		MFI	
	1ª	3ª	5 <u>ª</u>
Anox 20 (0,05%)	13,7	16,0	19,1
Alkanox 240 (0,05%)			
Anox 20 (0,04%)	13,1	15,2	17,4
Alkanox 240 (0,04%)			
Composto (Ia) (0,02%)			
Anox 20 (0,04%)	11,7	12,6	14,0
Alkanox 240 (0,04%)			
Composto (Ib) (0,02%)			

ESEMPIO 4

Stabilizzazione del polipropilene sottoposto ad estrusioni multiple.

100 g di polipropilene in polvere (Moplen FLF 20 della Montell Italia, avente un indice di viscosità del fuso (MFI) pari a 12 g/min. misurato in accordo con la norma ASTM D638 a 230°C con 2,16 kg, vengono miscelati con 0,05 g di calcio stearato e con gli altri stabilizzanti riportati in Tabella 4: in detta Tabella 4 sono riportate anche le quantità degli stabilizzanti utilizzate.

La suddetta miscela omogeneizzata, viene alimentata in un estrusore Brabender da laboratorio
avente una coclea di lunghezza 475 mm, diametro 19
mm, rapporto di compressione 1:4, che presenta la

possibilità di riscaldamento differenziato in quattro diverse zone della coclea. La miscela viene estrusa attraverso un foro di 2 mm di diametro, con velocità di rotazione della coclea di 60 rpm e profilo di temperatura 190°C, 235°C, 250°C, 280°C ed i valori di MFI, misurato come sopra descritto, alla 1ª, 3ª e 5ª ottenuti, vengono riportati in Tabella 4.

TABELLA 4

MISCELA STABILIZZANTE	MFI					
	1ª	3ª	5ª			
Anox 20 (0,05%)	14,2	17,8	20,5			
Alkanox 240 (0,05%)						
Anox 20 (0,025%)	16,9	25,4	34,1			
Alkanox 240 (0,025%)						
Alkanox 240 (0,025%)	11,4	12,1	13,6			
Composto (Ie)(0,05%)						
Composto (Ie) (0,05%)	11,6	13,1	14,8			

ESEMPIO 5

Stabilizzazione del polipropilene sottoposto ad estrusioni multiple.

100 g di polipropilene in polvere (Moplen FLF 20 della Montell Italia, avente un indice di viscosità del fuso (MFI) pari a 12 g/min. misurato in accordo con la norma ASTM D638 a 230°C con 2,16

Lu

kg, vengono miscelati con 0,05 g di calcio stearato e con gli altri stabilizzanti riportati in Tabella 5: in detta Tabella 5 sono riportate anche le quantità degli stabilizzanti utilizzate.

La suddetta miscela omogeneizzata, viene alimentata in un estrusore Brabender da laboratorio avente una coclea di lunghezza 475 mm, diametro 19 mm, rapporto di compressione 1:4, che presenta la possibilità di riscaldamento differenziato in quattro diverse zone della coclea. La miscela viene estrusa attraverso un foro di 2 mm di diametro; con velocità di rotazione della coclea di 60 rpm e profilo di temperatura 190°C, 235°C, 250°C, 280°C ed i valori di MFI, misurato come sopra descritto, alla $1^{\frac{a}{2}}$, $3^{\frac{a}{2}}$ e $5^{\frac{a}{2}}$ ottenuti, vengono riportati in Tabella 5.

TABELLA 5

MISCELA STABILIZZANTE	MFI					
	1ª	3 <u>ª</u>	5ª.			
Anox 20 (0,0375%)	14,5	18,7	23,3			
Alkanox 240 (0,0375%)						
Anox 20 (0,025%)	12,1	14,1	17,6			
Alkanox 240 (0,025%)						
Composto (Ie) (0,010)						
Anox 20 (0,025%)	11,6	12,6	14,8			
Alkanox 240 (0,025%)						
Composto (If) (0,010)						

 		 				 _	 	
 		 		·		 	 	
 -		 				 	 	
 	-	 	_ 			 	 	
 		 	_			 	 	
 		 				 	 	
 	-	 				 	 	
- -		 						
 		 	. 			 	 	
 -		 				 _	 	

Lu

RIVENDICAZIONI

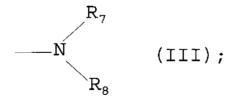
- 1. Miscele stabilizzanti per polimeri organici comprendenti:
 - (a) almeno un composto appartenente alla classe dei pirazoloni;
 - (b) almeno un composto appartenente alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici;
 - (c) almeno un composto appartenente alla classe dei fenoli stericamente impediti; ed
 - (d) almeno un composto appartenente alla classe delle ammine stericamente impedite.
 - 2. Miscele stabilizzanti per polimeri organici secondo la rivendicazione 1, in cui i composti appartenenti alla classe dei pirazoloni (a) sono scelti tra quelli aventi formula generale (I) o (II):

$$R_1$$
 R_2 R_3 R_4 R_4

in cui:

Leu

 R_1 rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo $C_1\text{--}C_{18}$ alchilico lineare o ramificato; un gruppo $C_2\text{--}C_{18}$ alchenilico lineare o ramificato; un gruppo alchinilico $C_2\text{--}C_{18}$ lineare o ramificato; un gruppo $C_2\text{--}C_8$ alcossialchilico lineare o ramificato; un gruppo $C_5\text{--}C_8$ cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito; un gruppo eterociclico a 5 o 6 atomi contenente almeno un eteroatomo scelto tra ossigeno, azoto e zolfo, detto gruppo eterociclico eventualmente sostituito; un gruppo $C_6\text{--}C_{20}$ arilico, detto gruppo arilico eventualmente sostituito; un gruppo amminico avente formula generale (III):



un gruppo acido od estereo avente formula
generale (IV) o (V):

 $-COOR_9$ (IV);

-CH₂COOR₁₀ (V);

- R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ed R_6 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_{18} alchilico lineare o ramifi-

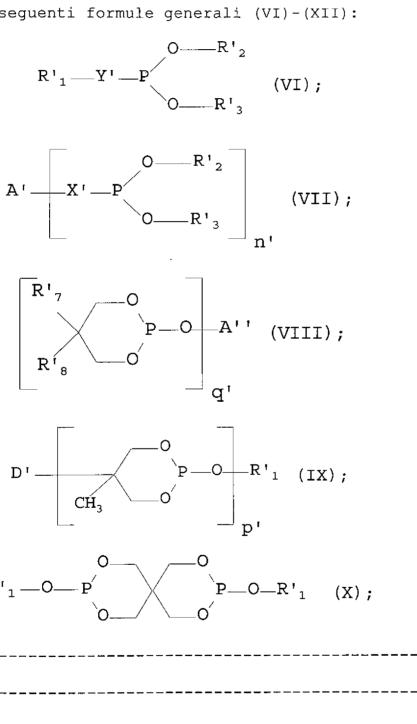
Lul

cato; un gruppo C_2 - C_{18} alchinilico lineare o ramificato; un gruppo C_2 - C_{18} alchenilico lineare o ramificato; un gruppo C_5 - C_8 cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito; un gruppo C_6 - C_{20} arilico eventualmente sostituito;

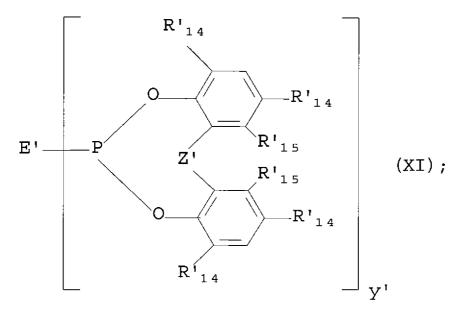
- oppure, R₂ ed R₃, considerati congiuntamente all'atomo di carbonio al quale sono legati, rappresentano un gruppo C₅-C₈ cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito;
- R_7 , R_8 , R_9 ed R_{10} , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_{18} alchilico lineare o ramificato; un gruppo C_5 - C_8 cicloalchilico, detto gruppo cicloalchilico eventualmente sostituito; un gruppo C_6 - C_{20} arilico, detto gruppo arilico eventualmente sostituito;
- oppure, R₇ ed R₈, considerati congiuntamente all'atomo di azoto al quale sono legati, rappresentano un gruppo eterociclico a 5 o 6 atomi eventualmente contenente un altro eteroatomo scelto tra ossigeno, azoto e zolfo, detto gruppo eterociclico eventualmente sostituito.

Lu

3. Miscele stabilizzanti per polimeri organici secondo la rivendicazione 1, in cui i composti appartenenti alla classe dei fosfiti o fosfoniti organici (b) sono scelti tra quelli aventi le seguenti formule generali (VI)-(XII):





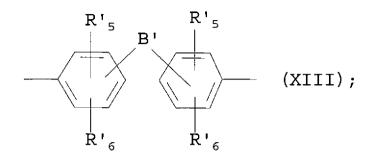


in cui:

- n' è 2, 3 o 4;
- p' è 1 o 2;
- q' è 2 o 3;
- r' è un numero intero compreso tra 4 e 12 estremi inclusi;
- y' è 1, 2 o 3;
- z' è un numero intero compreso tra 1 e 6 estremi inclusi;
- nel caso in cui n' è 2, A' rappresenta un gruppo C_2 - C_{18} alchilenico; un gruppo C_2 - C_{12} alchilenico contenente un atomo di



ossigeno, un atomo di zolfo, oppure un gruppo -NR'4-; un gruppo avente formula generale (XIII):



un gruppo avente formula generale (XIV):

un gruppo fenilenico;

- nel caso in cui n' è 3, A' rappresenta un gruppo avente formula generale $-C_{r'}H_{2r'-1}$ in cui r' ha gli stessi valori sopra descritti;
- nel caso in cui n' è 4, A' rappresenta un gruppo avente formula:

$$CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow$$

- A'' ha gli stessi significati sopra descritti per A' nel caso in cui n' è 2;
- B' rappresenta un legame diretto; uno dei seguenti gruppi: $-CH_2-$, $-CHR'_4-$, $-CR'_1R'_4-$;

Leu

un atomo di zolfo; un gruppo C_5-C_7 cicloalchilidenico; un gruppo cicloesilidenico sostituito con 1-4 gruppi C_1-C_4 alchilici in posizione 3, 4 e/o 5;

- nel caso in cui p' è 1, D' rappresenta un gruppo metilico; e, nel caso in cui p' è 2, D' rappresenta un gruppo -CH2OCH2-;
- nel caso in cui y' è 1, E' rappresenta un gruppo C_1 - C_{18} alchilico; un gruppo $-OR'_{1}$; un atomo di alogeno;
- nel caso in cui y' è 2, E' rappresenta un gruppo -O-A''-O-;
- nel caso in cui y' è 3, E' rappresenta uno
 dei seguenti gruppi: R'₄C(CH₂O-)₃,
 N(CH₂CH₂O-)₃;
- Q' rappresenta un radicale di un alcool o di un fenolo con valenza z', detto radicale essendo attaccato all'atomo di fosforo attraverso un atomo di ossigeno;
- R'₁, R'₂ ed R'₃, ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno; un atomo di alogeno; uno dei seguenti gruppi: -COOR'₄-, -CN-, -CONR'₄R'₄; un gruppo C₂-C₁₈ alchilico contenente un atomo di ossigeno, un atomo di zolfo, un gruppo -NR'₄-; un



gruppo C_7 - C_9 fenilalchilico; un gruppo C_5 - C_{12} cicloalchilico; un gruppo fenilico oppure un gruppo naftilico, detti gruppi fenilico o naftilico eventualmente sostituiti con atomi di alogeno, oppure con 1-3 gruppi C_1 - C_{18} alchilici od alcossilici o con gruppi C_7 - C_9 fenilalchilici; oppure rappresentano un gruppo avente formula generale (XV):

$$\mathbb{R}_{5}$$
 \mathbb{CH}_{2}
 \mathbb{R}_{6}
 \mathbb{R}_{6}

in cui m' rappresenta un numero intero compreso tra 3 e 6 estremi inclusi;

- R'_4 rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_{18} alchilico; un gruppo C_5 - C_{12} cicloalchilico; un gruppo C_7 - C_9 fenilalchilico;
- R'_5 ed R'_6 , ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_8 alchilico; un gruppo C_5 - C_6 cicloalchilico;
- nel caso in cui q' è 2, R'7 ed R'8, ciascuno indipendentemente, rappresentano

Leli

- un gruppo C_1 - C_4 alchilico; oppure, considerati congiuntamente, rappresentano un gruppo 2,3-diidropentametilenico;
- nel caso in cui q' è 3, R'_7 ed R'_8 , rappresentano un gruppo metilico;
- R'_{14} rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo C_1 - C_9 alchilico; un gruppo cicloesi-lico;
- R'₁₅ rappresenta un atomo di idrogeno; un gruppo metilico; oppure, nel caso in cui sono presenti due o più gruppi R'₁₄ ed R'₁₅, detti gruppi sono uguali o diversi fra loro;
- X' ed Y' rappresentano un legame diretto; un atomo di ossigeno;
- Z' rappresenta un legame diretto; un gruppo metilenico; un gruppo -C(R'₁₆)₂-; un atomo di zolfo;
- R'₁₆ rappresenta un gruppo C₁-C₈ alchilico.
- 4. Miscele stabilizzanti per polimeri organici secondo la rivendicazione 1, in cui i composti
 appartenenti alla classe fenoli stericamente
 impediti (c) sono scelti tra quelli aventi formula generale (XIX):

$$C(CH_3)_3$$
 $HO \longrightarrow X$
 R_2' (XIX)

in cui:

- R₁' rappresenta un gruppo C₁-C₄ alchilico;
- nè 1, 2, 3 o 4;
- X rappresenta un gruppo metilenico; un gruppo avente formula generale (XX) o (XXI):

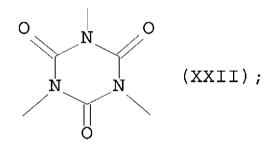
$$CH_{2}$$
 CH_{2} CH_{2}

- Y rappresenta un atomo di ossigeno; un gruppo -NH-;
- nel caso in cui n è 1, X rappresenta un gruppo avente formula generale (XX) in cui Y è attaccato ad R_2 ' ed R_2 ' rappresenta un gruppo C_1 - C_{25} alchilico;
- nel caso in cui n è 2, X rappresenta un gruppo avente formula generale (XX) in cui Y è attaccato ad R_2 ' ed R_2 ' rappresenta un gruppo C_2 - C_{12} alchilenico; un gruppo C_4 - C_{12}

fell

alchilenico contenente uno o più atomi di ossigeno o di zolfo; oppure, nel caso in cui Y rappresenta un gruppo -NH-, R_2 ' rappresenta un legame diretto;

nel caso in cui n è 3, X rappresenta un gruppo metilenico; un gruppo avente formula generale (XXI) in cui il gruppo etilenico è legato ad R_2 ' ed R_2 ' rappresenta un gruppo avente formula (XXII):



- nel caso in cui n è 4, X rappresenta un gruppo avente formula generale (XX) in cui Y è legato ad $R_2{}^\prime$ ed $R_2{}^\prime$ rappresenta un gruppo C_4-C_{10} alcano-tetrail.
- 5. Miscele stabilizzanti per polimeri organici secondo la rivendicazione 1, in cui i composti appartenenti alla classe dei fenoli stericamente impediti (c) sono costituiti da composti antiossidanti reattivi contenenti un gruppo fenolico stericamente impedito avente formula generale (I') oppure (I'a):

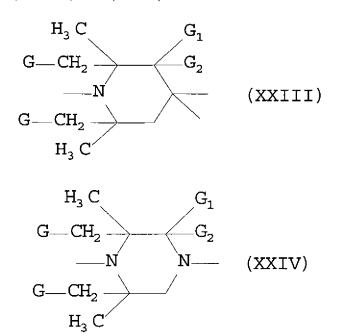
e, più in particolare, da composti antiossidanti reattivi contenenti gruppi fenolici stericamente impediti aventi formula generale (I') ed
(I'a) scelti tra quelli aventi formula generale
(II') o (II'a):

$$R'_1$$
 CH
 $(O)_{\overline{m}}R'_1-Si$
 Y_n
 $(II'a)$

6. Miscele stabilizzanti per polimeri organici secondo la rivendicazione 1, in cui i composti

Lell

appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d) sono scelti tra quelle comprendenti almeno un gruppo avente formula generale (XXIII) o (XXIV):



in cui:

- G rappresenta un atomo di idrogeno; oppure un gruppo metilico;
- G₁ e G₂, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; un gruppo metilico; oppure, insieme, rappresentano un atomo di ossigeno.
- 7. Miscele stabilizzanti per polimeri organici secondo la rivendicazione 1, in cui i composti appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d) sono scelti tra i composti (a')-(h') che comprendono almeno un gruppo

Leu

avente formula generale (XXIII) o (XXIV) di cui alla rivendicazione 6.

8. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione 7, in cui i composti appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d) sono scelti tra i composti (a') aventi formula generale (XXV):

in cui n è un numero compreso tra 1 e 4 estremi inclusi; G e G₁, ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno o un metile; G₁₁ rappresenta un atomo di idrogeno, O, un gruppo idrossilico, un gruppo NO, un gruppo -CH₂CN, un gruppo C₁-C₁₈ alchilico, un gruppo C₃-C₈ alchenilico, un gruppo C₃-C₈ alchinilico, un gruppo C₇-C₁₂ arilalchilico, un gruppo C₁-C₁₈ alcossilico, un gruppo C₅-C₈ cicloalcossilico, un gruppo C₇-C₉ fenilalcossilico, un gruppo C₁-C₈ alcanoilico, un gruppo C₃-C₅ alchenoilico, un gruppo C₁-C₁₈ alcanoilossilico, un gruppo benzilossilico, un gruppo G₁-C₁₈ alcanoilossilico, un gruppo benzilossilico, un gruppo glicidilico, un gruppo

OG11' in cui G11' rappresenta un gruppo C1-C10 alchilico lineare o ramificato; un gruppo -CH₂CH(OH)-Z in cui Z rappresenta un atomo di idrogeno, un metile, oppure un fenile, essendo G₁₁, preferibilmente, idrogeno, un gruppo C₁-C₄ alchilico, un allile, un benzile, un acetile o un acriloile; G_{12} , nel caso in cui n è 1, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C1-C18 alchilico, detto gruppo alchilico eventualmente contenente uno o più atomi di ossigeno, un gruppo cianoetilico, un benzile, un gruppo glicidilico, un radicale monovalente di un acido carbossilico, di un acido carbammico o di un acido contenente fosforo, alifatico, cicloalifatico od arilalifatico, insaturo od aromatico, oppure un radicale sililico monovalente, preferibilmente un radicale di un acido carbossilico alifatico avente da 2 a 18 atomi di carbonio, di un acido carbossilico cicloalifatico avente da 7 a 15 atomi di carbonio, di un acido carbossilico α, β -insaturo avente da 3 a 5 atomi di carbonio, di un acido carbossilico aromatico avente da 7 a 15 atomi di carbonio, detti acidi carbossilici eventualmente sostituiti nella parte alifatica, cicloalifatica od aromatica,

Leli

con 1-3 gruppi - $COOZ_{12}$ in cui Z_{12} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C1-C20 alchilico, un gruppo C_3-C_{12} alchenilico, un gruppo C_5-C_7 cicloalchilico, un fenile od un benzile; G12, nel caso in cui n è 2, rappresenta un gruppo C_2-C_{12} alchilenico, un gruppo C_4-C_{12} alchenilenico, un gruppo xililenico, un radicale divalente di un acido dicarbossilico, di un acido dicarbammico o di un acido contenente fosforo, alifatico, cicloalifatico, arilalifatico od aromatico, oppure un radicale sililico divalente, preferibilmente un radicale di un acido dicarbossilico alifatico avente da 2 a 36 atomi di carbonio, di un acido dicarbossilico cicloalifatico od aromatico avente da 8 a 14 atomi di carbonio, di un acido dicarbammico alifatico, cicloalifatico od aromatico, avente da 8 a 14 atomi di carbonio, detti acidi dicarbossilici eventualmente sostituiti nella parte alifatica, cicloalifatica od aromatica, con 1 o 2 gruppi -COOZ₁₂ in cui Z₁₂ ha gli stessi significati sopra descritti; G₁₂, nel caso in cui n è 3, rappresenta un radicale trivalente di un acido tricarbossilico alifatico, cicloalifatico od aromatico, eventualmente sostituito nella parte

alifatica, cicloalifatica od aromatica, con un gruppo $-\text{COOZ}_{12}$ in cui Z_{12} ha gli stessi significati sopra descritti, o di un acido tricarbammico aromatico o di un acido contenente fosforo, oppure rappresenta un radicale sililico trivalente; G_{12} , nel caso in cui n è 4, è un radicale tetravalente di un acido tetracarbossilico alifatico, cicloalifatico od aromatico.

9. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione 7, in cui i composti appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d) sono scelti tra i composti (b') aventi formula generale (XXVI):

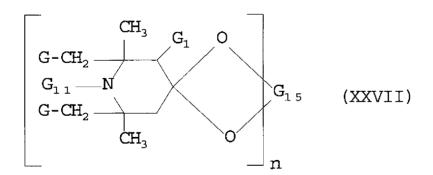
in cui n è 1 o 2; G, G_1 e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti alla rivendicazione 8; G_{13} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo C_2 - C_5 idrossialchilico, un gruppo C_5 - C_7 cicloalchilico, un gruppo C_7 - C_8 arilalchilico, un gruppo C_2 - C_{18} alcanoilico, un gruppo C_3 - C_5 alchenoilico, un

gruppo benzoilico, oppure un gruppo avente la sequente formula generale:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & G_1 \\ G-CH_2 & & \\ G_{1\ 1} & N & \\ G-CH_2 & & \\ CH_3 & & \\ \end{array}$$

in cui G, G1 e G11 hanno gli stessi significati sopra descritti alla rivendicazione 8; G14, nel caso in cui n è 1, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C1-C18 alchilico, un gruppo C₃-C₈ alchenilico, un gruppo C₅-C₇ cicloalchilico, un gruppo C_1 - C_4 alchilico sostituito con un gruppo idrossilico, con un gruppo ciano, con un gruppo alcossicarbonilico oppure con un gruppo carbammidico, un gruppo glicidilico, un gruppo avente formula -CH2-CH(OH)-Z oppure un gruppo avente formula -CONH-Z in cui Z rappresenta un atomo di idrogeno, un metile oppure un fenile; G14, nel caso in cui n è 2, rappresenta un gruppo C2-C12 alchilenico, un gruppo C6-C12 arilenico, un gruppo xililenico, un gruppo avente formula -CH₂-CH(OH)-CH₂- oppure un gruppo avente formula -CH2-CH(OH)-CH2-O-D-O- in cui D rappresenta un gruppo C_2-C_{10} alchilenico, un gruppo C_6-C_{15} arilenico, un gruppo C_6-C_{12} cicloalchilenico; oppure, a condizione che G_{13} non rappresenti un gruppo alcanoilico, un gruppo po alchenoilico od un gruppo benzoilico, G_{14} può anche rappresentare un gruppo $1\text{-osso-}(C_2\text{-}C_{12})\text{-alchilenico}$, un radicale divalente di un acido dicarbossilico o di un acido dicarbammico, alifatico, cicloalifatico od aromatico, od anche un gruppo -CO-; oppure, nel caso in cui n è 1, G_{13} e G_{14} considerati congiuntamente possono anche rappresentare un radicale divalente di un acido 1,2- o 1,3-dicarbossilico, alifatico, cicloalifatico od aromatico.

10. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione 7, in cui i composti appartenenti alla classe delle ammine stericamente impedite (d) sono scelti tra i composti (c') aventi formula generale (XXVII):

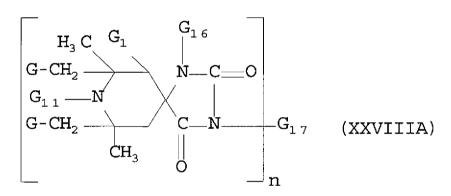


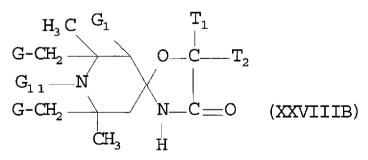
in cui n è 1 o 2; G, G_1 e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti alla rivendicazione 8; G_{15} , nel caso in cui n è 1, rappresenta un

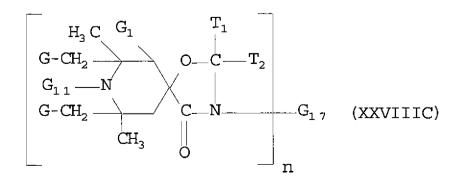
Lell

gruppo C_2 - C_8 alchilenico od idrossialchilenico, o un gruppo C_4 - C_{22} acilossialchilenico, e, nel caso in cui n è 2, è un gruppo $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$.

11. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione
7, in cui i composti appartenenti alla classe
delle ammine stericamente impedite (d) sono
scelti tra i composti(d') aventi formula generale (XXVIIIA), (XXVIIIB) e (XXVIIIC), essendo
i composti aventi formula generale (XXVIIIC)
preferiti:







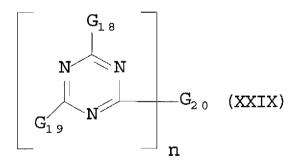


in cui n è 1 o 2, G, G₁ e G₁₁ hanno gli stessi significati sopra descritti alla rivendicazione 8; G₁₆ rappresenta un atomo di idrogeno, gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo allilico, un benzile, un gruppo glicidilico o un gruppo C2- C_6 alcossialchilico; G_{17} , nel caso in cui n è 1, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C1- C_{12} alchilico, un gruppo C_3-C_5 alchenilico, un gruppo C7-C9 arilalchilico, un gruppo C5-C7 cicloalchilico, un gruppo C2-C4 idrossialchilico, un gruppo C_2 - C_6 alcossialchilico, un gruppo C_6 -C₁₀ arilico, un gruppo glicidilico, oppure avente formula $-(CH_2)_p-COO-Q$ oppure gruppo $-(CH_2)_p$ -O-CO-Q in cui p è 1 o 2 e Q rappresenta un gruppo C_1-C_4 alchilico o un fenile; G_{17} , nel caso in cui n è 2, rappresenta un gruppo C2-C12 alchilenico, un gruppo C_4-C_{12} alchenilenico, un gruppo C₆-C₁₂ arilenico, un gruppo avente formula: $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ in cui D rappresenta un gruppo C2-C10 alchilenico, un gruppo C_6-C_{15} arilenico, un gruppo C_6-C_{12} cicloalchilenico, oppure un gruppo avente formula: $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2$ in cui Z' rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{18} alchilico, un allile, un benzile, un

Lill

gruppo C_2 - C_{12} alcanoilico oppure un benzoile; T_1 e T_2 , ciascuno indipendentemente, rappresentano un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{18} alchilico, un gruppo C_6 - C_{10} arilico, un gruppo C_7 - C_9 arilalchilico, detti gruppi eventualmente sostituiti con un atomo di alogeno oppure con un gruppo C_1 - C_4 alchilico; oppure T_1 e T_2 , considerati congiuntamente all'atomo di carbonio a cui sono legati, formano un anello C_5 - C_{14} cicloalcanico.

12. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione
7, in cui i composti appartenenti alla classe
delle ammine stericamente impedite (d) sono
scelti tra i composti (e') aventi formula generale (XXIX):



in cui n è 1 o 2, e G_{18} rappresenta un gruppo avente una delle sequenti formule:



in cui G e G₁₁ hanno gli stessi significati sopra descritti alla rivendicazione 8; G1 e G2 rappresentano un atomo di idrogeno, un metile, oppure, considerati congiuntamente, formano un sostituente =0, E rappresenta -0- oppure -NG₁₃-; A rappresenta un gruppo C₂-C₆ alchilenico oppure un gruppo $-(CH_2)_3-O-;$ x è 0 o 1; G_{13} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C₁-C₁₂ alchilico, un gruppo C₂-C₅ idrossialchilico, un gruppo C5-C7 cicloalchilico; G19 ha gli stessi significati di G_{18} oppure rappresenta uno dei seguenti gruppi: $-NG_{21}G_{22}$, $-OG_{23}$, $-NHCH_2OG_{23}$, oppure -N(CH₂OG₂₃)₂; G₂₀, nel caso in cui n è 1, ha gli stessi significati di G18, oppure G19, se n è 2, rappresenta un gruppo -E-B-E- in cui B rappresenta un gruppo C2-C8 alchilenico eventualmente interrotto da 1 o 2 gruppi -N(G21)-; G_{21} rappresenta un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo cicloesilico, un benzile, un gruppo C₁-C₄ idrossialchilico, oppure un gruppo avente

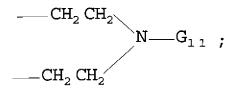


la seguente formula generale:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & G_1 \\ G-CH_2 & & \\ G_{1\ 1} & N & \\ G-CH_2 & & \\ CH_3 & \end{array}$$

 G_{22} rappresenta un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un gruppo cicloesilico, un benzile, un gruppo C_1 - C_4 idrossialchilico; G_{23} rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_{12} alchilico, un fenile, oppure, G_{21} e G_{22} , considerati congiuntamente, rappresentano un gruppo C_4 - C_5 alchilenico o ossialchilenico, quale:

oppure un gruppo avente formula:



G21 è un gruppo avente formula generale:



- 13. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione
 7, in cui i composti appartenenti alla classe
 delle ammine stericamente impedite (d) sono
 scelti tra i composti (f') oligomerici o polimerici la cui unità strutturale ricorrente contiene un radicale 2,2,6,6-tetrametilpiperidinico, in particolare poliesteri, polieteri,
 poliammidi, poliammine, poliuretani, poliuree,
 poliamminotriazine, poli(met)acrilati, poli(met)acrilammidi, e loro copolimeri contenenti detto radicale.
- 14. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione
 7, in cui i composti appartenenti alla classe
 delle ammine stericamente impedite (d) sono
 scelti tra i composti (g') aventi formula generale (XXXIV):



in cui n è 1 o 2, G e G_{11} hanno gli stessi significati sopra descritti alla rivendicazione 8 e G_{14} ha gli stessi significati sopra descritti alla rivendicazione 9, a condizione che G_{14} non può mai rappresentare il gruppo -CONH-Z o il gruppo -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-.

15. Miscele stabilizzanti secondo la rivendicazione
7, in cui i composti appartenenti alla classe
delle ammine stericamente impedite (d) sono
scelti tra i composti (h') aventi formula generale (XXXV):

in cui R_1 rappresenta un gruppo C_1-C_{10} alchilico, un gruppo C_5-C_{12} cicloalchilico eventualmen-



te sostituito con un gruppo C_1 - C_4 alchilico, un fenile eventualmente sostituito con un gruppo C_1 - C_{10} alchilico; R_2 rappresenta un gruppo C_3 - C_{10} alchilenico; R_3 rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo C_1 - C_8 alchilico, O', un gruppo - C_1 - C_8 alchilico, un gruppo C_7 - C_9 fenilalchilico eventualmente sostituito nel radicale fenilico con un gruppo C_1 - C_4 alchilico, un gruppo C_1 - C_8 acilico, un gruppo - C_1 - $C_$

- 16. Composizioni polimeriche contenenti un polimero organico ed una quantità efficace di una delle miscele stabilizzanti di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.
- 17. Composizioni polimeriche secondo la rivendicazione 16, in cui le miscele stabilizzanti vengono utilizzate in combinazione con altri stabilizzanti.
- 18. Manufatti ottenuti dalla lavorazione delle composizioni polimeriche di cui alla rivendicazione 16 o 17.
- 19. Metodo per stabilizzare i polimeri organici contro la degradazione causata dall'ossigeno,

dal calore e/o dalla luce, che comprende l'aggiunta o l'applicazione a detti polimeri organici delle miscele stabilizzanti di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 15.

Milano, 23 llovembre 1998

LM.lm

il mandatario

Dr. ssa Maria Luisa Marchesi Maue Luise Marchesi

