



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑪ CH 647 792 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 08 L 23/00
C 08 K 5/34**Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein**

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

// (C 08 L 23/00, 23:06, 23:12)
C 07 D 207:08⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

②① Numero della domanda: 985/81

②② Data di deposito: 13.02.1981

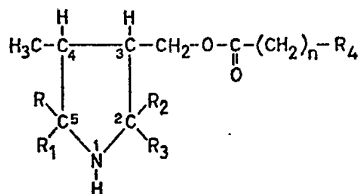
③⑩ Priorità: 19.02.1980 IT 20002/80

②④ Brevetto rilasciato il: 15.02.1985

④⑤ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 15.02.1985⑦③ Titolare/Titolari:
Anic S.p.A., Palermo (IT)⑦② Inventore/Inventori:
Costanzi, Silvestro, San Giuliano
Milanese/Milano (IT)
Tessarolo, Francesco, Monza/Milano (IT)
Ballabio, Adriano, Giussano/Milano (IT)
Brunelli, Maurizio, Milano (IT)⑦④ Mandatario:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich⑤④ **Composizioni poliolefiniche stabilizzate con derivati pirrolidinici contro le radiazioni ultraviolette.**

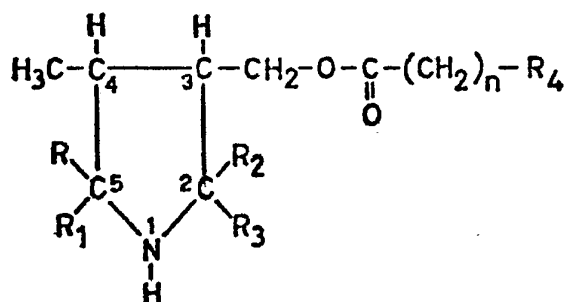
⑤⑦ Composizioni poliolefiniche stabilizzate contro le radiazioni ultraviolette per la presenza di derivati pirrolidinici il cui nucleo è fortemente impedito.

Si tratta di esteri della 2,2,5,5 tetraalchil, 4 metil, 3 metilol pirrolidina che vengono ottenuti per esterificazione con acidi mono o bicarbossilici, esteri che rispondono alla seguente formula generale:

in cui R_1 , R_2 , R , R_3 sono radicali alchilici uguali o differenti fra loro ed R_4 può essere idrogeno o alchile, o carbossiestere uguale o differenti dal gruppo esterificato contenente il nucleo pirrolidinico, ed $n \geq 0$ tranne nel caso di $R_4=1$ quando $n \geq 1$.

RIVENDICAZIONE

Composizioni poliolefiniche stabilizzate contro le radiazioni ultraviolette caratterizzate dalla presenza di esteri della 2,2,5,5 tetraalchil, 4 metil, 3 metilol pirrolidina aventi la formula



nella quale R , R_1 , R_2 , R_3 sono radicali alchilici uguali o differenti tra loro; R_4 può essere idrogeno o alchile, carbossiestere uguale o differente dal gruppo esterificato contenente il nucleo pirrolidinico, ed $n \geq 0$ tranne quando R è uguale a idrogeno nel qual caso $n \geq 1$.

Costituiscono oggetto della presente invenzione composizioni poliolefiniche stabilizzate contro le radiazioni ultraviolette, mediante incorporazione di derivati pirrolidinici il cui nucleo è fortemente impedito in posizione 3.

Come è noto le poliolefine, in particolare polipropilene e polietilene sono soggetto a degradazione nel tempo per esposizione agli agenti atmosferici, in particolare per l'azione delle radiazioni ultraviolette.

Questa degradazione si manifesta con un impoverimento delle caratteristiche fisiche dei prodotti, come ad esempio diminuzione del carico di rottura e della flessibilità.

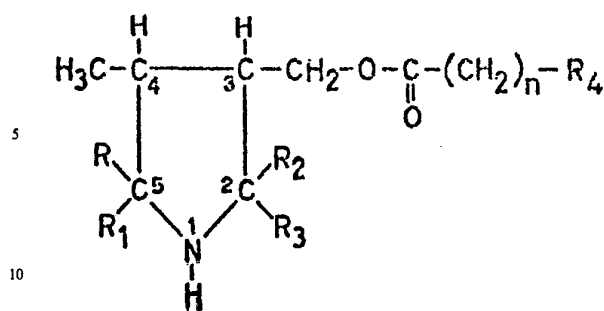
Questo peggioramento delle proprietà dei polimeri si manifesta con un forte innalzamento dell'indice di viscosità del polimero fuso, Melt Flow Index (MFI).

Una determinazione quindi dell'andamento dei valori di MFI con l'esposizione agli agenti degradanti, quali appunto le radiazioni ultraviolette, dà la misura della degradazione dei polimeri.

Per evitare il deterioramento delle poliolefine e quindi delle loro caratteristiche fisiche si è ricorso all'incorporazione nelle stesse di piccoli quantitativi di composti stabilizzanti, di tipo tale da non alterare le altre caratteristiche proprie dei polimeri.

È stato ora trovato, e costituisce oggetto della presente invenzione, che composti contenenti il nucleo pirrolidinico impediti stericamente e sostituiti in posizione 3 con gruppi ad elevato peso molecolare, la cui preparazione è descritta qui di seguito, posseggono eccellenti proprietà stabilizzanti contro l'azione delle radiazioni ultraviolette per le poliolefine, come polietilene e polipropilene.

I prodotti utili per la presente invenzione sono esteri della 2,2,5,5 tetraalchil, 4 metil, 3 metilol pirrolidina, ottenuti per mono o diesterificazione con acidi mono o bicarbossilici, contenenti catena di almeno 6 atomi di carbonio, aventi formula generale



in cui R , R_1 , R_2 , R_3 , sono radicali alchilici uguali o differenti tra loro ed R_4 può essere idrogeno o alchile, o carbossiestere uguale o differente dal gruppo esterificato contenente il nucleo pirrolidinico, ed $n \geq 0$, tranne nel caso di $\text{R}_4 = \text{H}$, quando $n \geq 1$.

Il prodotto di partenza per la produzione di detti composti è ottenuto mediante un processo di semplice esecuzione che costituisce oggetto del brevetto tedesco DE-3 020 298 o del brevetto americano US-4 393 218 della stessa richiedente.

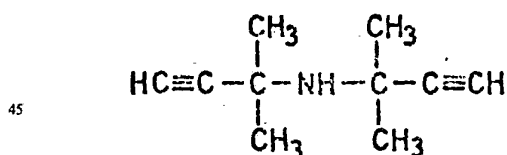
Detto procedimento consiste nella ciclizzazione di di-tert-propargilammine in ambiente acido in presenza eventualmente di catalizzatore con ottenimento di 4 metil, 2,2,5,5 tetraalchil-3-formil 3 pirrolidine che vengono successivamente idrogenate a fornire il corrispondente composto 3-metilol pirrolidinico.

Per l'ottenimento degli esteri stabilizzanti della presente invenzione il metilol derivato viene esterificato con acidi mono o bicarbossilici eventualmente monoesterificati corrispondenti, alla formulazione precedente data.

Qui di seguito viene descritta la sintesi di alcuni esteri del tipo menzionato e la loro applicazione come stabilizzanti UV di polipropilene.

Esempio

È stata preparata 2,2,4,5,5 pentametil 3 formil pirrolidina con le procedure descritte nella domanda di brevetto summenzionata, facendo reagire di-tert-propargil ammina



(50 gr in 140 cc di acqua con 220 cc di acido solforico al 96%, $d = 1,8$) a 125-130°C per circa un'ora e 30 m, e successivamente idrogenando il prodotto ricristallizzato come segue.

20 gr di pirrolidina sono stati posti in autoclave con 50 cc di alcool metilico e 2 gr di catalizzatore Pd/C.

La miscela di reazione è stata lasciata a temperatura ambiente sotto agitazione e a pressione di idrogeno di 5 Kg/cm².

Al termine il catalizzatore è stato allontanato per filtrazione ed il prodotto è stato distillato (liquido incolore a punto di ebollizione 90-91°C a 1 mm/Hg).

20 gr della formil-pirrolidina risultante sono stati disciolti in 40 cc di alcool metilico in pallone munito di agitatore e imbuto gocciolante, entro il quale è stata introdotta lentamente una soluzione costituita da 50 cc di acqua, 10 gr di NaOH e 2 gr di NaBH₄.

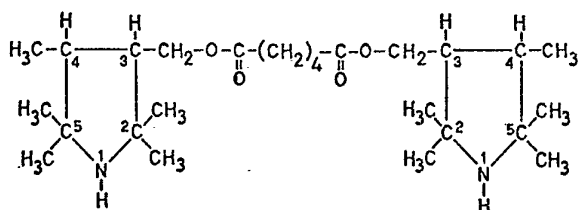
La miscela di reazione è stata mantenuta a temperatura ambiente per 3 ore quindi è stato distrutto l'eccesso di sodioboridruro con acido cloridrico diluito.

La miscela di reazione è stata infine alcalinizzata con soluzione di soda caustica ed estratta con etere.

Lo strato organico è stato essiccato ed evaporato ottenendo un residuo solido bianco con punto di fusione 90-91°C e la cui struttura corrispondente alla 2,2,4,5,5-pentametil-3-metilolpirrolidina, è stata confermata dalle analisi infrarosse, NMR e di massa.

Il prodotto ottenuto è stato esterificato, rispettivamente con acido adipico e con acido stearico secondo modalità note.

a) Preparazione di adipoil-bis (2,2,4,5,5-pentametil-pirrolidin-3-metilol)-estere:



10 gr di 2,2,4,5,5 pentametil-3-metilolpirrolidina con 40 cc di xilolo e 0,5 gr di metilato sodico sono stati introdotti in pallone.

Attraverso imbuto separatore sono stati aggiunti 5 gr di dimetil adipato disciolti in xilolo.

La soluzione, portata a 160°C è stata mantenuta a questa temperatura per 12 ore circa, con estrazione continua della miscela xilolo alcool metilico e contemporanea aggiunta di un'equivalente quantità di xilolo fresco.

Al termine della reazione la miscela è stata versata in acqua e lo strato organico è stato separato e frazionato.

Il prodotto ottenuto, la cui struttura è stata confermata con spettrografia di Massa e NMR, si presentava a temperatura ambiente con un liquido viscoso di colore leggermente paglierino con punto di ebollizione 215-220°C a 0,1 mm di Hg.

b) In maniera analoga è stato preparato il 2,2,4,5,5-pentametil-pirrolidin, 3 metilolstearato facendo reagire 10 gr di pentametil 3 metilol-pirrolidina con 17 gr di stearato di metile. I due esteri ultimi preparati sono stati utilizzati come stabilizzanti U.V. di polipropilene a confronto con agenti stabilizzanti del commercio, rispettivamente benzotriazolo (Tinuvin P) derivati della tetrametil-piperidina (Tinuvin e benzofenone) (Tinuvin 531).

A tale scopo si è addizionato un polipropilene del tipo «General Purpose» come per esempio il polipropilene M240 della detta ANIC colla marca «Kastilene», già miscelato con i normali stabilizzanti ed ingredienti di processo, rispettivamente con 0,5% di adipoilbis (2,2,4,5,5-pentametil-pirrolidin-3-metilol) estere (1), con 0,9% di stearato di 3 metilol-2,2,4,5,5-pentametilpirrolidina (2), con 0,5% di benzotriazolo.

0,5% di tetrametil piperidinderivato e 0,5% di benzofenone.

La miscelazione è stata effettuata secondo le modalità

abituale per l'inglobamento degli stabilizzanti nelle poliolefine (mescolatore a cilindri a 180°C per 15 Minuti).

Sono state preparate quindi placchette di 0,5 mm di spessore in una pressa a compressione a 180°C con il ciclo seguente: 5 minuti di preriscaldamento e 5 minuti di pressata.

Nello stesso modo sono state preparate anche placchette con polipropilene tal quale.

Le placchette così preparate sono state esposte in Weatherometer (Atlas) a due lampade ad arco, con massimi di emissione a 3.600, 3.850 e 4.200 Å utilizzando un ciclo a pioggia (102' luce, 18' pioggia).

La resistenza del polipropilene all'esposizione UV è stata valutata mediante misure di viscosità (Melt Flow Index = MFI) secondo quanto prescritto dalle norme ASTM D 1238 a diversi tempi di esposizione.

I risultati delle valutazioni sono stati raccolti nella tabella seguente:

TABELLA

Andamento del PFI di polipropilene General purpose stabilizzato anti U.V.

Tempo di esposizione	M F I					
	Inizio	500 h	750 h	1000 h	1250 h	1800 h
Polipropilene tal quale	3,8	4,8	5,7	7	9	50
Polipropilene + 0,5% (1)	3,7	6	5,5	5	5,2	5,8
Polipropilene + 0,9% (2)	3,9	5,5	6	6	6,5	6,8
Polipropilene + 0,5% benzotriazolo	3,6	5,1	5,2	6	6,5	22
Polipropilene + 0,5% deriv. tetrametil piperidina	4,7	5,3	6,1	5	7	7
Polipropilene + benzofenone	4,5	5,2	5,6	8	7	50

Da un esame della tabella risulta evidente l'eccellente azione stabilizzante dei composti della presente invenzione, in alcuni casi superiori a quella dei prodotti attualmente in commercio.