



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

UIBM

| | |
|---------------------------|------------------------|
| DOMANDA NUMERO | 101990900132756 |
| Data Deposito | 24/07/1990 |
| Data Pubblicazione | 24/01/1992 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 09 | K | | |

Titolo

COMPOSIZIONE STABILIZZANTE PER POLIPROPILENE COMPRENDENTE COMPOSTI TRIAZINICI CONTENENTI GRUPPI PIPERIDINICI E COMPOSTI METALLICI

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo:
Composizione stabilizzante per polipropilene comprendente
composti triazinici contenenti gruppi piperidinici e composti
metallici"

a nome di CIBA-GEIGY spa

con sede in Origgio (VA)

Inventore designato: Paolo CANOVA

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un nuovo metodo per stabilizzare il polipropilene contro la degradazione foto-ossidativa mediante l'impiego di miscele di derivati della 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e particolari composti metallici.

E' noto che il polipropilene è soggetto a considerevole alterazione delle proprietà fisiche, come la riduzione della resistenza meccanica e variazione di colore, quando viene esposto alla luce solare, a causa della degradazione foto-ossidativa provocata dalle radiazioni ultraviolette.

Per eliminare questo inconveniente è necessario aggiungere al polimero adatti stabilizzanti alla luce come, per esempio, alcuni derivati del benzofenone e del benzotriazolo, complessi del nichel, esteri di acidi benzoici sostituiti, ossammidi aromatiche e ammine stericamente impediti.

I risultati ottenuti sono, tuttavia, fortemente influenzati dal tipo di applicazione del polimero, come articoli da

stampaggio, film, rafie o fibre.

Particolarmente difficoltosa è la stabilizzazione del polipropilene sotto forma di fibre; per questa applicazione è necessario impiegare prodotti a peso molecolare relativamente elevato, resistenti alla evaporazione e alla estrazione.

Buoni risultati sono stati ottenuti con alcuni derivati triazinici della 2,2,6,6-tetrametilpiperidina come quelli riportati nei brevetti US 4.086.204, 4.108.829, 4.288.593, 4.315.859, 4.321.374, 4.331.586, 4.335.242, 4.376.836, 4.433.145, 4.459.395, 4.477.615, 4.533.688, 4.547.548, 4.740.544, EP 94.048, 117.229, 176.106 e brevetto giapponese 61/176.662.

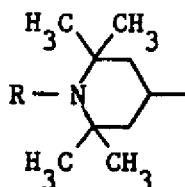
I risultati finora ottenuti non sono stati, tuttavia, completamente soddisfacenti, così che un ulteriore miglioramento era desiderabile.

E' stato ora trovato con sorpresa che, impiegando miscele di uno o più derivati triazinici della 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e uno o più composti metallici particolari, si ottengono, nella stabilizzazione alla luce di fibre di polipropilene, valori notevolmente più elevati rispetto all'impiego dei soli composti piperidinici.

In particolare la presente invenzione si riferisce ad un nuovo metodo per stabilizzare il polipropilene consistente nell'impiego di miscele sinergiche costituite da:

A) uno o più composti triazinici contenenti gruppi di formula

(I)



(I)

in cui R è idrogeno, alchile C₁-C₄, O·, OH, alcossi C₁-C₈, cicloalcossi C₅-C₈, alchenile C₃-C₈, fenilalchile C₇-C₉ o acile C₁-C₈, preferibilmente idrogeno o metile;

B) uno o più ossidi e idrossidi di Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Sn, preferibilmente Mg e Zn.

L'impiego di alcuni derivati della 2,2,6,6-tetrametil-piperidina in miscela con ossidi o idrossidi di Mg o Zn per la stabilizzazione di poliuretani è stato descritto nel brevetto giapponese 82/34.155 pubblicato il 24.2.1982.

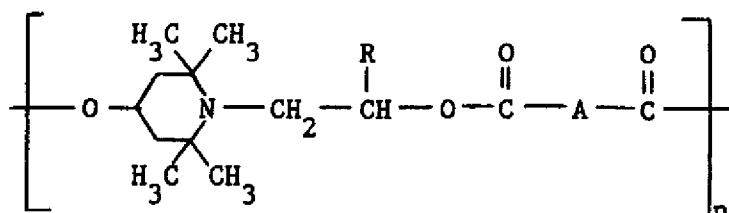
In particolare questo brevetto rivendica la stabilizzazione di poliuretani con miscele costituite da esteri del 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolo, ossidi o idrossidi di Mg o Zn e fosfiti organici.

Queste miscele non danno risultati soddisfacenti quando sono impiegate per la stabilizzazione di fibre polipropileniche.

D'altra parte nel brevetto GB 2.132.621 è riportato l'impiego di miscele di ZnO ed esteri del 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolo come fotodegradanti per poliolefine, in particolare polietilene e polipropilene.

Il brevetto EP 290.386 riguarda la stabilizzazione di polimeri organici mediante miscele di sali e ossidi di Zn/Mg con

poliesteri di formula



in cui R è idrogeno o metile, A è un legame diretto o alchilene C₂-C₁₀ e n è un numero intero da 2 a 50.

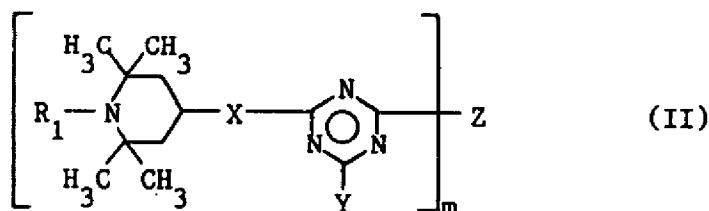
Dette miscele non presentano alcun effetto sinergico su polipropilene sotto forma di fibre.

Nel brevetto EP 290.388 viene rivendicato l'impiego di ossidi e idrossidi di Al, Mg e Zn in miscela con composti contenenti gruppi di formula (I) per la stabilizzazione alla luce del polietilene.

E' stato ora trovato con sorpresa che miscele analoghe alle precedenti sono molto efficaci anche nella stabilizzazione alla luce di polipropilene particolarmente sotto forma di fibre.

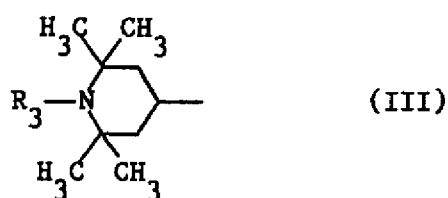
I composti contenenti gruppi di formula (I), utilizzabili secondo la presente invenzione, sono:

a) composti di formula generale (II)

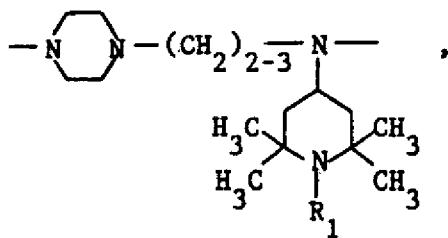


in cui R₁ è come prima definito per R;

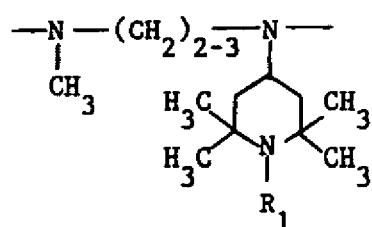
X è -O- o >N-R₂ dove R₂ è idrogeno, alchile C₁-C₁₅, alchile C₂-C₄ sostituito in posizione 2,3 o 4 con OH, con alcossi C₁-C₈, con di(C₁-C₄-alchil)ammino, o con un gruppo eterociclico azotato a 5-7 termini con la valenza libera sull'atomo di azoto, cicloalchile C₅-C₁₂, fenilalchile C₇-C₇, tetraidrofurfurile o un gruppo di formula (III)



dove R_3 ha uno qualsiasi dei significati dati a R, oppure X è 1,4-piperazindiile o un gruppo di formula (IVa) o (IVb)

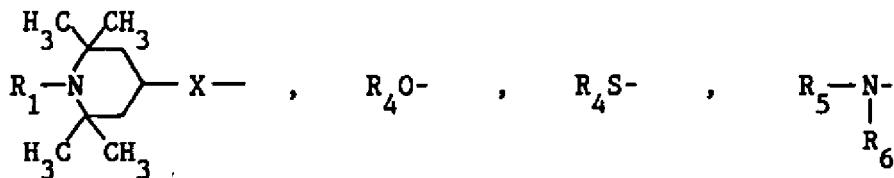


(IVa)



(IVб)

con R_1 come prima definito e con l'atomo di azoto, sostituito con il gruppo piperidile, legato all'anello triazinico; Y è uno dei gruppi



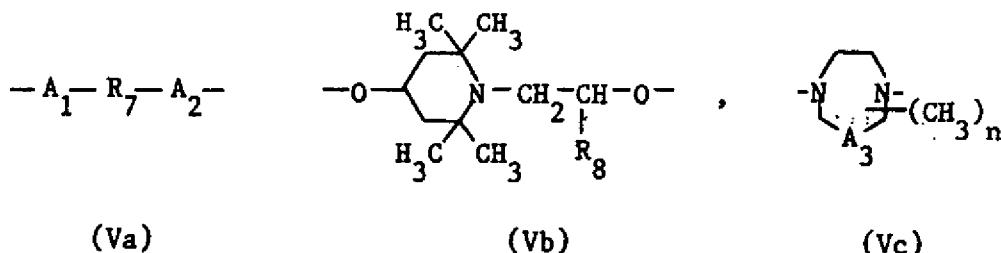
in cui R_1 e X sono come prima definito e R_4 , R_5 , R_6 , uguali o diversi, hanno uno qualsiasi dei significati dati a R_2 con esclusione del significato di gruppo di formula (III), oppure sono alchenile C_3-C_{12} o fenile non sostituito o sostituito con 1, 2, o 3 alchili o alcossi C_1-C_4 , oppure $\begin{matrix} -N-R_5 \\ | \\ R_5 \end{matrix}$ è un gruppo

eterociclico a 5-7 termini;

m è un numero intero da 1 a 6;

quando m è 1, Z ha uno qualsiasi dei significati dati a Y ;

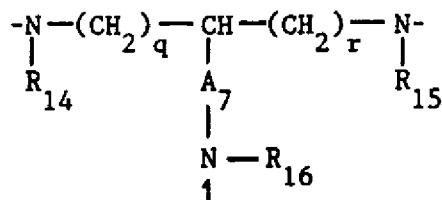
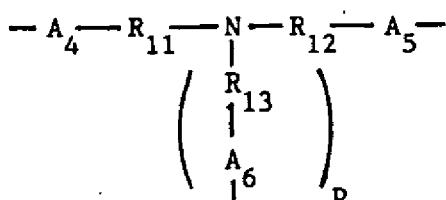
quando m è 2, Z è uno dei gruppi di formula (Va)-(Vc)



in cui A_1 , A_2 , uguali o diversi, sono $-O-$ o $>N-R_9$ con R_9 idrogeno, alchile C_1-C_{12} , cicloalchile C_5-C_{12} , fenilalchile C_7-C_9 o un gruppo di formula (III), R_7 è alchilene C_2-C_{12} , ciclosilene, ciclosilenedimetilene, metilenediciclosilene, isopropilidenediciclosilene, fenilene, isopropilidenedifenilene, xililene, alchilene C_4-C_{12} interrotto da 1, 2 o 3 atomi di ossigeno o da 1 o 2 gruppi $>N-R_{10}$ dove R_{10} è alchile C_1-C_{12} , cicloalchile C_5-C_{12} , fenilalchile C_7-C_9 o un gruppo di formula (III) oppure, quando A_1 e A_2 sono entrambi $>N-R_9$, R_9 è anche idrogeno, acile C_1-C_6 o $(C_1-C_6\text{-alcossi})\text{carbonile}$,

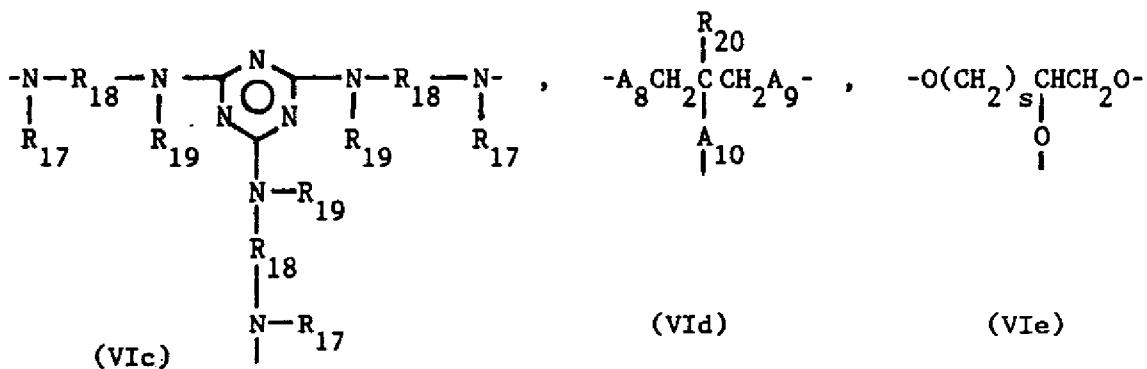
oppure R_7 o $A_1 R_7$ sono, rispettivamente, un gruppo $-(CH_2)_{2-3}-N$  $N-(CH_2)_{2-3}-$ o un gruppo $-N$  $N-(CH_2)_{2-3}-$; R_8 è alchile C_1-C_8 , A_8 è un legame diretto o $-CH_2-$ e n è zero, 1, 2 o 3;

quando m è 3, z è uno dei gruppi di formula (VIa)-(VIe)



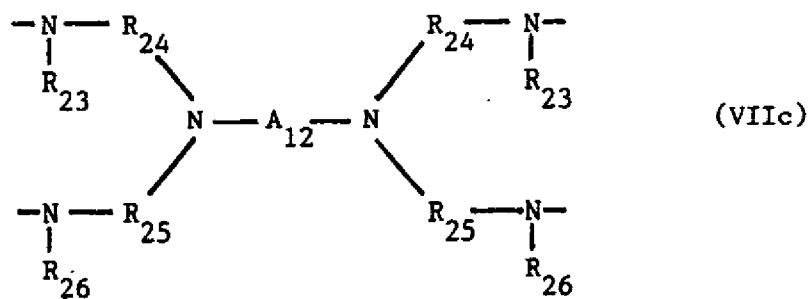
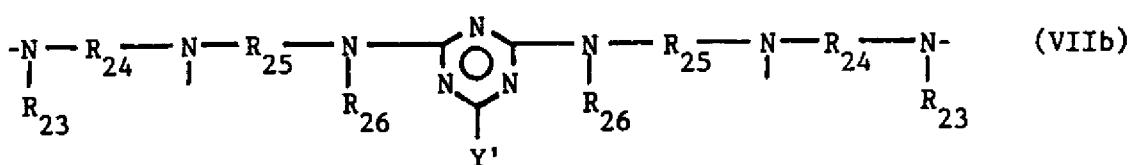
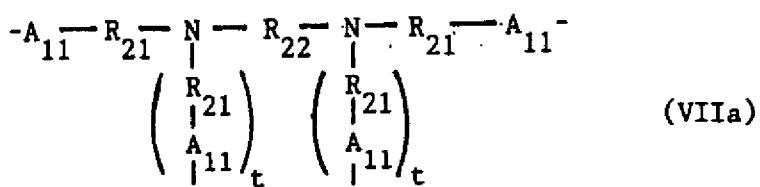
(VIa)

(VIb)

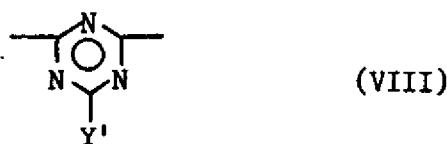


in cui A_4 , A_5 , A_6 , A_8 , A_9 , A_{10} , uguali o diversi, sono come prima definito per A_1 , A_2 e, quando A_8 , A_9 sono entrambi $-O-$, A_{10} è anche un gruppo $-CH_2O-$, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 , p è zero o 1, R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , uguali o diversi, sono come prima definito per R_9 , A_7 è legame diretto o $-CH_2-$, q, r, s, uguali o diversi, sono numeri interi da 2 a 6 e R_{20} è idrogeno o alchile C_1-C_8 ;

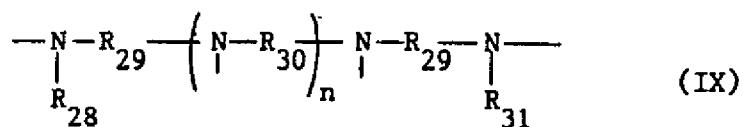
quando m è 4, Z è uno dei gruppi di formula (VIIa)-(VIId)



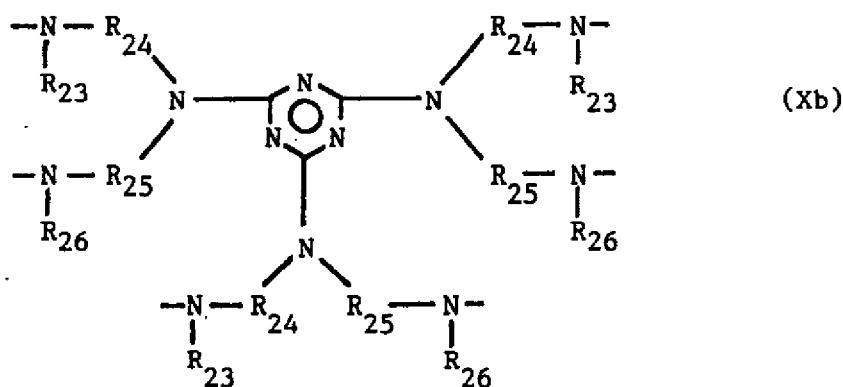
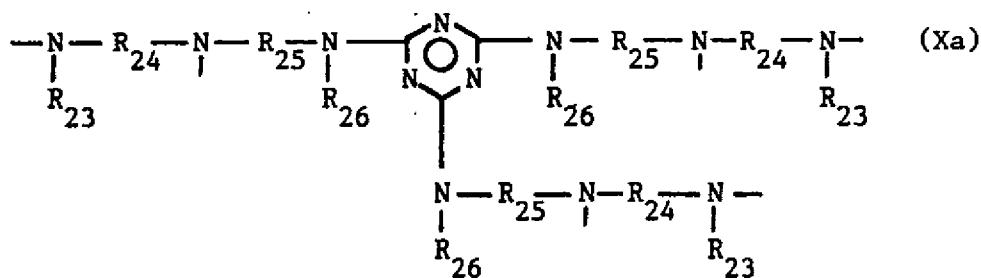
in cui A_{11} è come prima definito per A_1 e A_2 , R_{21} , R_{22} , R_{24} , R_{25} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 , t è zero o 1, R_{23} , R_{26} , uguali o diversi, sono come prima definito per R_9 , Y' ha uno qualsiasi dei significati dati a Y , A_{12} è 2-idrossitrimetilene, $-CH_2CO-$, xilene, diacile alifatico o aromatico contenente fino a 12 atomi di carbonio, un gruppo $-COO(CH_2)_4-OC-$ o un gruppo di formula (VIII)

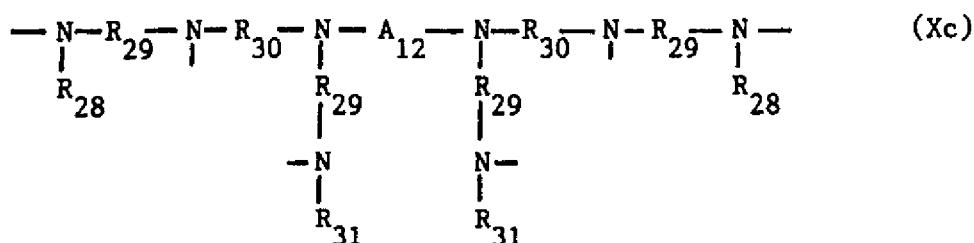


dove Y' è come prima definito e R_{27} è alcantetraile C_4-C_{12} ;
quando m è 5 o 6, Z è un gruppo di formula (IX)



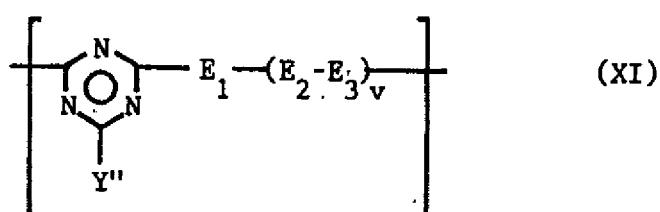
in cui R_{28} , R_{29} , uguali o diversi, sono come prima definito
per R_9 , R_{29} , R_{30} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 e n è
2 o 3 e, quando m è 6, Z è anche un gruppo di formula
(Xa)-(Xc)





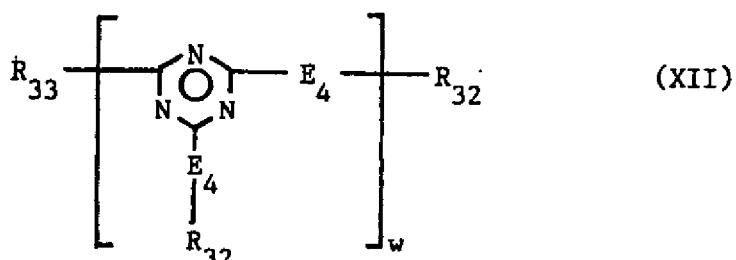
con R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{26} , R_{25} , R_{27} , R_{30} , R_{31} e A_{12} come prima definito;

b) oligomeri con peso molecolare compreso tra 1.000 e 10.000 contenenti unità ripetitive di formula (XI)



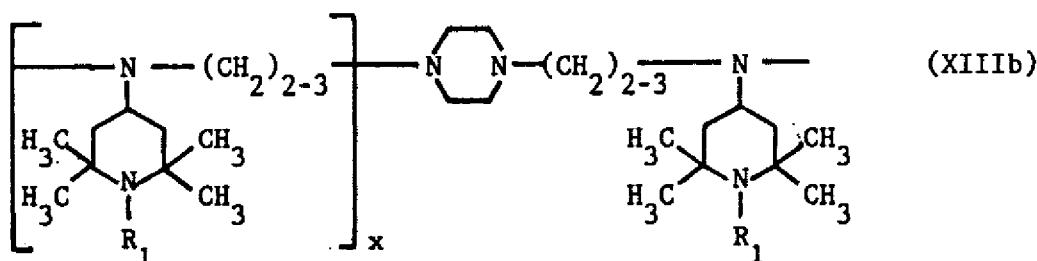
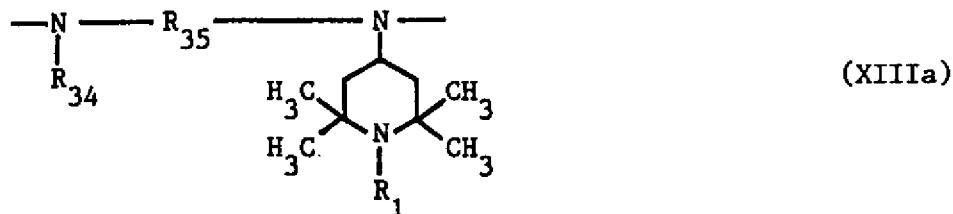
in cui Y'' è come prima definito per Y , E_1 , E_3 , uguali o diversi, sono gruppi di formula (Va)-(Vc), E_2 è come prima definito per A_{12} e v è zero, 1, 2, 3 o 4, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente in ciascuna unità ripetitiva di formula (XI);

c) oligomeri di formula (XII)

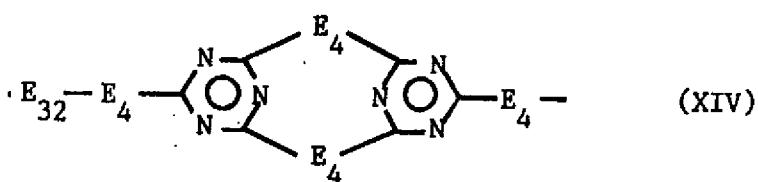


in cui R_{32} è idrogeno, alchile C_1-C_6 , alchenile C_3-C_6 , fenilalchile C_7-C_9 , acile C_1-C_6 o $(\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alcossi})\text{carbonile}$, E_4

è un gruppo di formula (XIIIa) o (XIIIb)

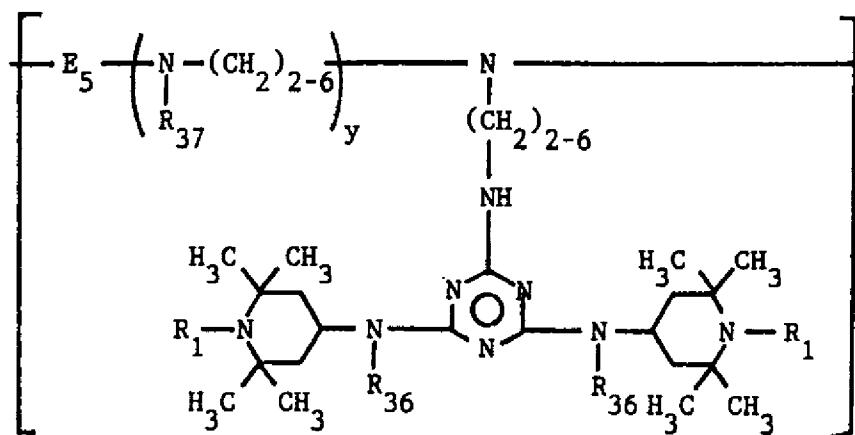


in cui R_{34} è come prima definito per R_7 , R_{35} è alchilene C_2-C_{12} , cicloesilene, cicloesilenedimetilene, metilenedicycloesilene, xililene, alchilene C_4-C_{12} interrotto da 1, 2 o 3 atomi di ossigeno o da un gruppo $>N-CH_3$, R_1 è come prima definito e x è zero o 1, R_{33} è OH, ONa, OK, alcossi C_1-C_8 , alchenilossi C_3-C_6 , fenilalcossi C_7-C_9 , acilossi C_1-C_8 , un gruppo $R_{32}-E_4-$ o un gruppo di formula (XIV)



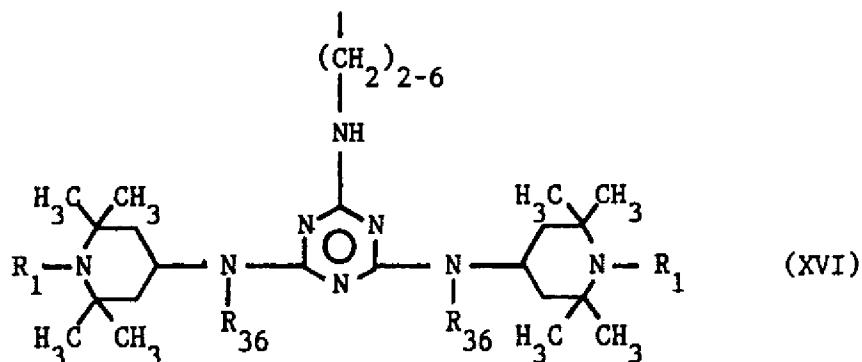
e w è un numero da 1 a 20;

d) oligomeri con peso molecolare compreso tra 1.000 e 10.000 contenenti unità ripetitive di formula (XV)



(XV)

in cui R_1 è come prima definito, R_{34} è come prima definito per R_2 , R_{37} è idrogeno, alchile C_1-C_{18} , un gruppo di formula (III) o un gruppo di formula (XVI)



y è zero o 1 e E_5 è come prima definito per E_2 o alchilene C_2-C_6 .

Esempi di alchile contenente fino a 18 atomi di carbonio sono metile, etile, propile, isopropile, butile, 2-butile, isobutile, t-butile, pentile, 2-pentile, esile, eptile, ottile, 2-etilesile, t-ottile, nonile, decile, undecile, dodecile, tridecile, tetradecile, esadecile, ottadecile.

Alchile contenente fino a 12 atomi di carbonio è preferito.

Esempi di alchile C₂-C₄ sostituito con OH in posizione 2, 3 o 4 sono 2-idrossietile, 2-idrossipropile, 3-idrossipropile, 2-idrossibutile, 4-idrossibutile.

Esempi di alchile C₂-C₄ sostituito con alcossi C₁-C₈ in posizione 2, 3 o 4 sono 2-metossietile, 2-etossietile, 3-metossipropile, 3-etossipropile, 3-butossipropile, 3-ottossipropile, 4-metossibutile.

3-Metossipropile e 3-etossipropile sono preferiti.

Esempi di alchile C₂-C₄ sostituito con di(C₁-C₄-alchil)ammino in posizione 2, 3 o 4 sono 2-dimetilamminoetile, 2-dietilamminoetile, 3-dimetilaminopropile, 3-dietilaminopropile, 3-dibutilaminopropile, 4-dietilaminobutile.

3-Dimetilaminopropile e 3-dietilaminopropile sono preferiti.

Quando R₂ è alchile C₂-C₄ sostituito in posizione 2, 3 o 4 con un gruppo eterociclico azotato a 5-7 termini, esempi rappresentativi sono gruppi di formula  in cui G è legame diretto, -O-, -CH₂- o -CH₂-CH₂-.

 è preferito.

Esempi di alcossi contenente fino a 8 atomi di carbonio sono metossi, etossi, propossi, isopropossi, butossi, isobutossi, t-butossi, pentossi, isopentossi, esossi, eptossi, ottossi.

Alcossi C₅-C₈, in particolare eptossi e ottossi sono preferiti per R₁, R₂.

Quando R₁, R₂ sono cicloalcossi C₅-C₈, esempi rappresentativi sono ciclopentossi, cicloesossi, cicloheptossi, cicloottossi.

Ciclopentossi e cicloesossi sono preferiti.

Quando i vari sostituenti sono cicloalchile C₅-C₁₂, essi sono non sostituiti o sostituiti con 1, 2 o 3 alchili C₁-C₄; esempi rappresentativi sono ciclopentile, metilciclopentile, dimetilciclopentile, cicloesile, metilcicloesile, dimetilcicloesile, trimetilcicloesile, t-butilcicloesile, cicloottile, ciclodecile, ciclododecile. Cicloesile è preferito.

Esempi di alchenile contenente fino a 18 atomi di carbonio sono allile, 2-metilallile, butenile, pentenile, esenile, undecenile, oleile. Sono preferiti gli alchenili in cui l'atomo di carbonio in posizione 1 è saturo; particolarmente preferito è allile.

Esempi di fenile sostituito sono metilfenile, dimetilfenile, trimetilfenile, t-butilfenile, di-t-butilfenile, metossifenile, etossifenile.

Quando i vari sostituenti sono fenilalchile C₇-C₉, essi sono non sostituiti o sostituiti sul fenile con 1, 2 o 3 alchili C₁-C₄; esempi rappresentativi sono benzile, metilbenzile, dimetilbenzile, t-butilbenzile, 2-feniletile. Benzile è preferito.

R₁, R₂, R₁₀, come acile contenente fino a 8 atomi di carbonio, possono essere un gruppo alifatico o aromatico.

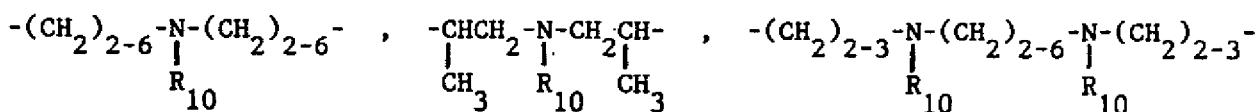
Esempi rappresentativi sono formile, acetile, propionile, butirrile, pentanoile, esanoile, eptanoile, ottanoile, benzoile, acriloile o crotonile. Acetile è preferito.

Quando il gruppo $\begin{array}{c} -N-R_4 \\ | \\ R_5 \end{array}$ è un gruppo eterociclico a 5-7

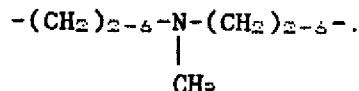
5-7 termini, detto gruppo può contenere un altro eteroatomo, per esempio azoto o ossigeno; esempi rappresentativi sono 1-pirrolidile, 1-piperidile, 4-morfolinile, 4-metil-1-piperazinile, 1-esaidroazepinile. 4-Morfolinile è preferito. Esempi di alchilene contenente fino a 12 atomi di carbonio sono etilene, propilene, trimetilene, tetrametilene, pentametilene, 2,2-dimetiltrimetilene, esametilene, trimetilesametilene, ottametilene, decametilene, dodecametilene.

Esempi di alchilene C₄-C₁₂ interrotto da 1, 2 o 3 atomi di ossigeno sono 3-oxaheptan-1,5-diile, 4-oxaheptan-1,7-diile, 3,6-dioxaottan-1,8-diile, 4,7-dioxadecan-1,10-diile, 4,9-dioxadodecan-1,12-diile, 3,6,9-trioxaundecan-1,11-diile.

Quando R₇ è alchilene C₄-C₁₂ interrotto da 1 o 2 gruppi >N-R₁₀, esempi rappresentativi sono i gruppi

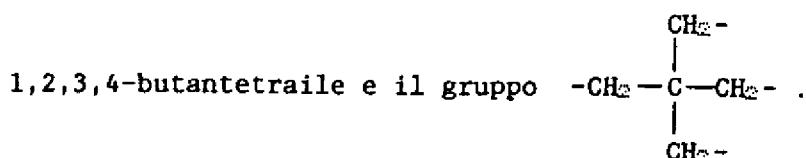


Quando R₅ è alchilene C₄-C₁₂ interrotto da un gruppo >N-CH₃, esempio rappresentativo è il gruppo di formula

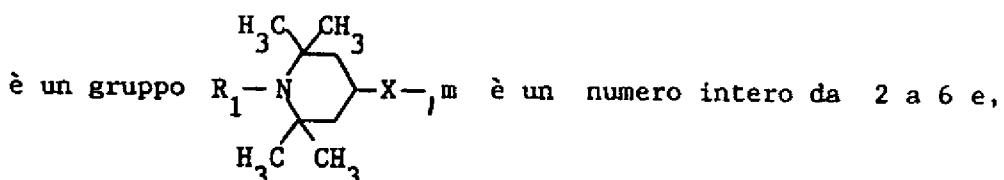


Per A₁₂, esempi di diacile contenente fino a 12 atomi di carbonio sono ossalile, malonile, succinile, glutarile, adipole, sebacoile, isoftaloile, tereftaloile.

Per R_7 , esempi preferiti di alcantetraile C_4-C_{12} sono



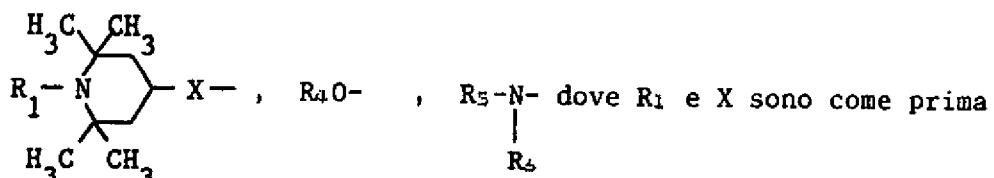
Composti preferiti contenenti gruppi di formula (I), che possono essere impiegati secondo la presente invenzione, sono quelli di formula (II) in cui R_1 è idrogeno, metile, allile, benzile o acetile, X è $-0-$ o $>\text{N}-R_2$, R_2 è idrogeno, alchile C_1-C_{12} , alchile C_2-C_3 sostituito in posizione 2 o 3 con alcossi C_1-C_4 , con dimetilammino, con dietilammino o con 4-morfolinile, cicloesile, benzile, tetraidrofurfurile o un gruppo di formula (III) con R_3 come prima definito per R_1 , Y



quando m è 2, Z è un gruppo di formula (Va) in cui A_1 e A_2 sono $>\text{N}-R_9$ con R_9 idrogeno, alchile C_1-C_{12} , cicloesile, benzile o un gruppo di formula (III), R_7 è alchilene C_2-C_6 , cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene, xililene, alchilene C_4-C_{10} interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da 1 o 2 gruppi $>\text{N}-R_{10}$ dove R_{10} è idrogeno, alchile C_1-C_{12} , cicloesile, benzile, un gruppo di formula (III), acile C_1-C_4 o $(C_1-C_4\text{-alcossi})\text{carbonile}$ oppure Z è un gruppo $\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ | \quad \diagdown \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \\ | \\ \text{R}_9 \end{array}$,

quando m è 3, Z è un gruppo di formula (VIa) in cui A_4 e A_5

sono come prima definito per A_1 , A_2 , R_{11} , R_{12} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 e p è zero, quando m è 4, Z è un gruppo di formula (VIIa) o (VIIc) in cui A_{11} è come prima definito per A_1 , A_2 , R_{21} , R_{22} , R_{24} , R_{25} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 , t è zero, R_{23} e R_{24} sono come prima definito per R_9 e A_{12} è diacile alifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio o un gruppo $-COO(CH_2)_{4-6}OC-$, quando m è 5 o 6, Z è un gruppo di formula (IX) in cui R_{23} e R_{24} sono come prima definito per R_9 , R_{29} , R_{30} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 e u è 2 o 3 e, quando m è 6, Z è anche un gruppo di formula (Xc) con R_{23} , R_{29} , R_{30} , R_{31} e A_{12} come prima definiti; oligomeri con peso molecolare compreso tra 1.000 e 5.000 contenenti unità ripetitive di formula (XI) in cui Y'' è uno dei gruppi

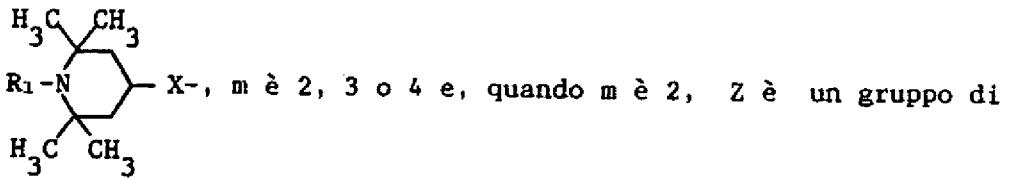


definiti e R_4 , R_5 , R_6 , uguali o diversi, sono come prima definito per R_2 , oppure $\text{N}-\text{R}_6$ è 4-morfolinile, E_1 , E_3 , E_5

uguali o diversi, sono gruppi di formula (Va)-(Vc) dove A_1 , A_2 e R_7 sono come prima definiti, R_8 è idrogeno o metile, A_3 è legame diretto e n è zero, E_2 è 2-idrossitrimetilene, diacile alifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio, un gruppo $-COO(CH_2)_{4-6}OC-$ o un gruppo di formula (VIII) dove

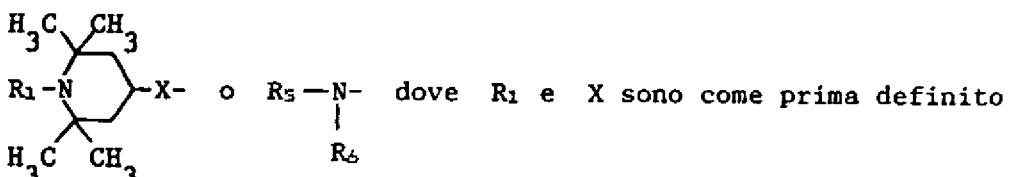
Y' ha uno qualsiasi dei significati dati a Y" e v è zero, 1 o 2, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente in ciascuna unità ripetitiva di formula (XI); oligomeri di formula (XII) in cui R₃₂ è idrogeno, alchile C₁-C₄, acile C₁-C₄ o (C₁-C₄- alcossi)carbonile, E₄ è un gruppo di formula (XIIIa) o (XIIIb) in cui R₃₄ è come prima definito per R₉, R₃₅ è alchilene C₂-C₆, cicloesilenedimetilene, metilenedicloesilene, alchilene C₄-C₁₀ interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da un gruppo >N-CH₃, R₁ è come prima definito e x è zero o 1, R₃₃ è OH, ONa, OK, alcossi C₁-C₄, acilossi C₁-C₄, un gruppo R₃₂-E₄- o un gruppo di formula (XIV) e w è un numero da 1 a 10; oligomeri con peso molecolare compreso tra 1000 e 5000 contenenti unità ripetitive di formula (XV) in cui R₁ è come prima definito, R₃₆ è come prima definito per R₉, R₃₇ è idrogeno, alchile C₁-C₁₂, un gruppo di formula (III) o un gruppo di formula (XVI), y è 1 e E₅ è come prima definito per E₂ o alchilene C₂-C₆.

Compensi particolarmente preferiti contenenti gruppi di formula (I), che possono essere impiegati secondo la presente invenzione, sono quelli di formula (II) in cui R₁ è idrogeno o metile, X è >N-R₂, R₂ è alchile C₁-C₈, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, Y è un gruppo



formula (Va) in cui A_1 e A_2 sono $>N-R_7$ con R_7 idrogeno, alchile C_1-C_6 , 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, R_7 è alchilene C_2-C_6 , cicloesilenedimetilene, metilenedicloesilene, xililene, alchilene C_4-C_{10} interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da un gruppo $>N-R_{10}$, dove R_{10} è idrogeno, metile, cicloesile, benzile, acile C_1-C_4 o (C_1-C_4 -alcossi)carbonile, oppure Z è un gruppo $-N\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}-\text{NH}-$, quando m è 3, Z è un gruppo di formula (VIa) in cui A_4 e A_5 sono come prima definito per A_1 , A_2 , R_{11} , R_{12} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 e p è zero, quando m è 4, Z è un gruppo di formula (VIIa) o (VIIc) in cui A_{11} è come prima definito per A_1 , A_2 , R_{21} , R_{22} , R_{24} , R_{25} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 , t è zero, R_{23} e R_{26} sono come prima definito per R_9 e A_{12} è diacile alifatico C_2-C_{10} o un gruppo $-\text{COO}(\text{CH}_2)_{4-6}\text{OCO}-$;

oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 5.000 contenenti unità ripetitive di formula (XI) in cui Y^* è uno dei gruppi



e R_5 , R_6 , uguali o diversi, sono alchile C_1-C_6 , oppure R_5 è anche idrogeno, oppure $R_5-\text{N}-$ è 4-morfolinile, E_1 è un gruppo

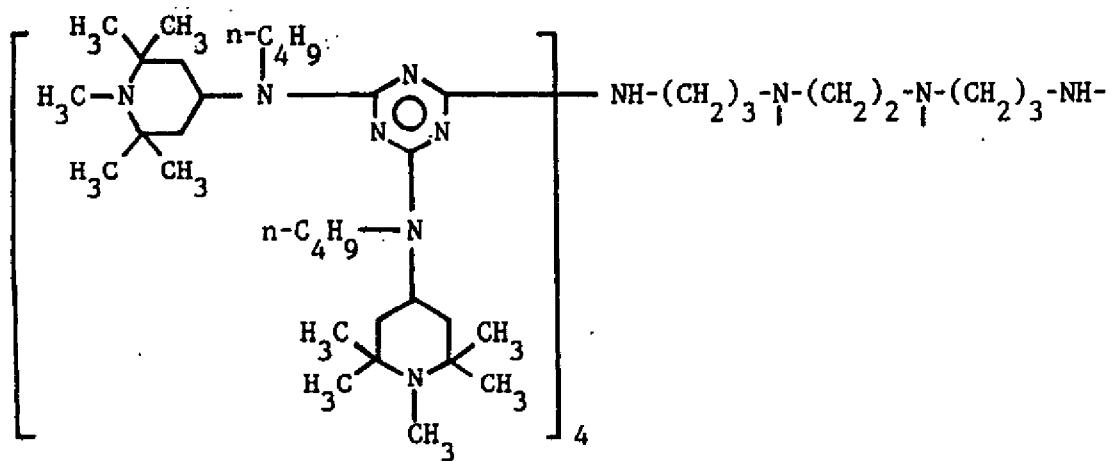
$$\begin{array}{c}
 | \\
 \text{R}_4
 \end{array}$$

di formula (Va) come prima definito e v è zero, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente

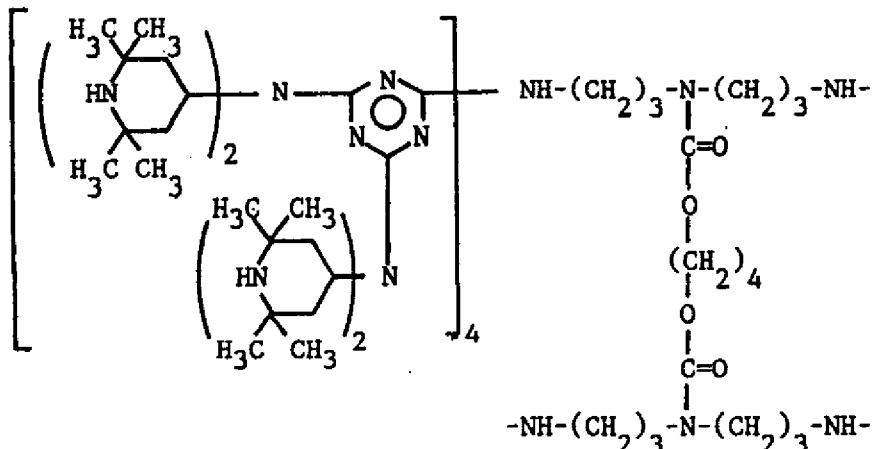
in ciascuna unità ripetitiva di formula (XI); oligomeri di formula (XII) in cui R_{32} è idrogeno, metile, acetile o (C_1-C_2 -alcossi)carbonile E_4 è un gruppo di formula (XIIIa) in cui R_{34} è 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, R_{35} è alchilene C_2-C_6 o alchilene C_6-C_{10} interrotto da 2 atomi di ossigeno, R_1 è come prima definito, R_{33} è un gruppo $R_{32}-E_4-$ o un gruppo di formula (XIV) e w è un numero da 1 a 5; oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 5.000 contenenti unità ripetitive di formula (XV) in cui R_1 è come prima definito, R_{36} è come prima definito per R_2 , R_{37} è idrogeno o un gruppo di formula (XVI), y è 1 e E_5 è alchilene C_2-C_4 .

Composti A) di particolare interesse utilizzabili secondo la presente invenzione sono:

A1)

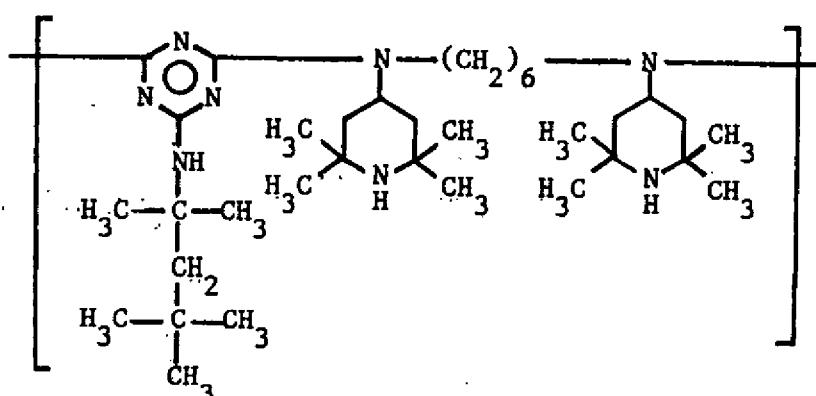


A2)



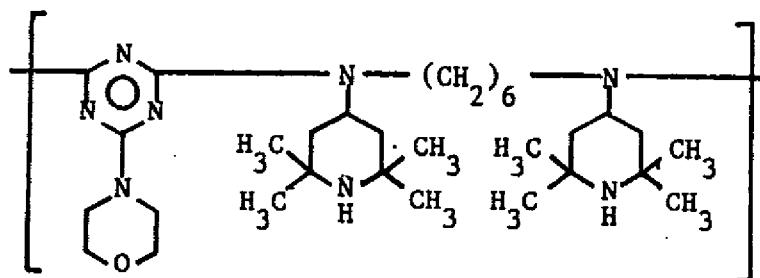
A3) oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 4.000 contenenti

l'unità ripetitiva di formula



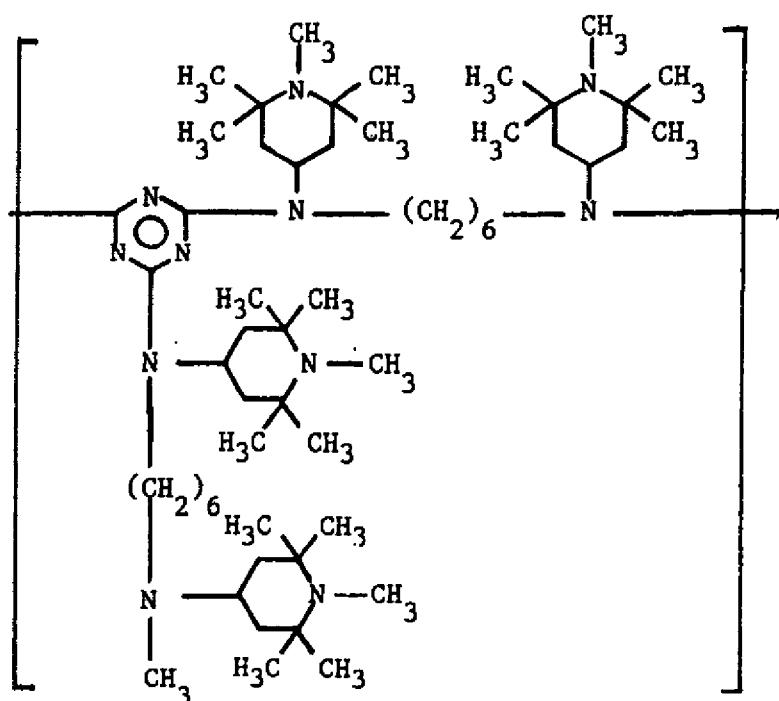
A4) oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 4.000 contenenti

l'unità ripetitiva di formula



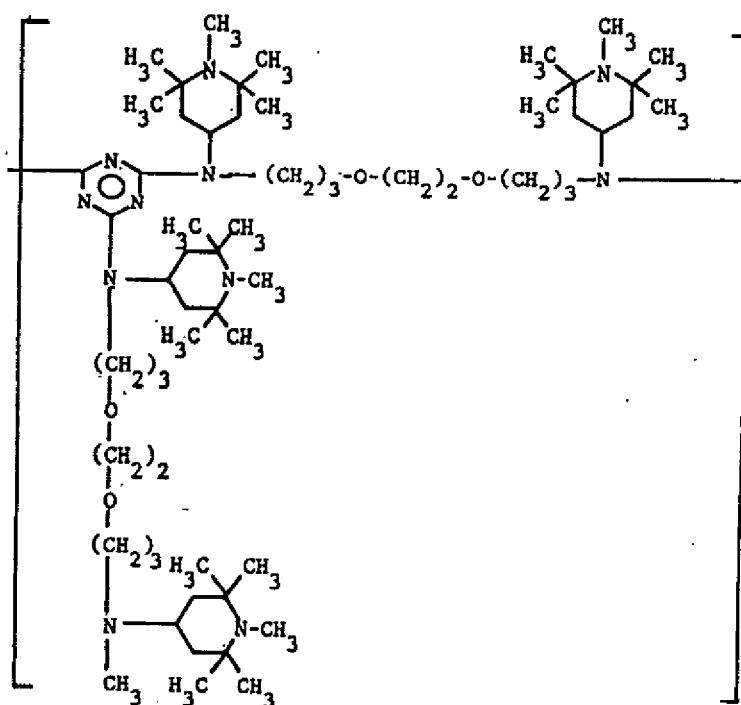
A5) oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 4.000 contenenti

l'unità ripetitive di formula

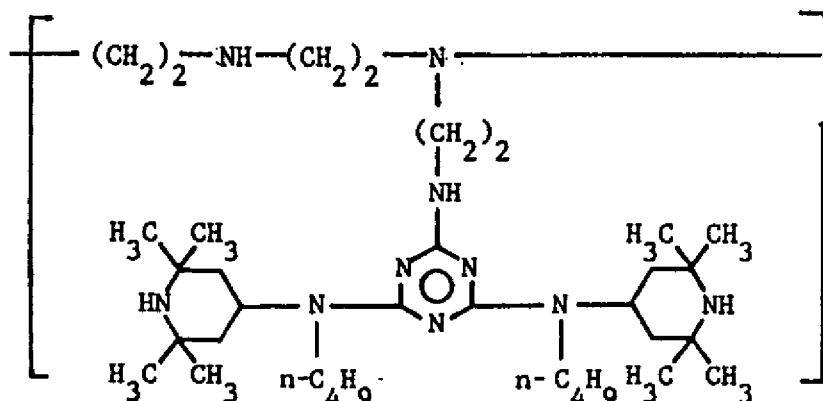


A6) oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 4.000 contenenti

l'unità ripetitiva di formula



A7) oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 4.000 contenenti
l'unità ripetitiva di formula



Detti composti possono essere impiegati da soli o in miscela tra loro.

I composti (B) utilizzabili secondo la presente invenzione sono preferibilmente gli ossidi e idrossidi di Mg e Zn. Particolarmenete preferiti sono gli ossidi di Mg e Zn, che possono essere impiegati da soli o in miscela tra loro.

Le percentuali in peso, rispetto al peso del polipropilene, dei composti (A) e (B) utilizzabili secondo la presente invenzione sono tra 0,025 e 2%, preferibilmente tra 0,05 e 1%, per i composti (A) e tra 0,005 e 1%, preferibilmente tra 0,025 e 0,5% per i composti (B).

I composti (A) e (B) possono essere mescolati tra loro prima dell'aggiunta al polimero, oppure possono essere aggiunti separatamente al polimero utilizzando uno qualsiasi dei procedimenti noti.

Oltre ai composti (A) e (B) della presente invenzione possono

essere aggiunti altri additivi usuali per polipropilene quali antiossidanti, assorbitori UV, stabilizzanti al nichel, pigmenti, cariche, agenti antistatici, ignifuganti, agenti lubrificanti, anticorrosivi, disattivatori di metalli.

Esempi di additivi che possono essere impiegati in miscela con i composti (A) e (B) sono in particolare:

1. Antiossidanti

1.1 Monofenoli alchilati, per 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-isobutilfenolo

2,6-diciclopentil-4-metilfenolo

2-(α -metilcicloesil)-4,6-dimetilfenolo

2,6-diottadecil-4-metilfenolo

2,4,6-tricicloesilfenolo

2,6-di-t-butil-4-metossimetilfenolo

2,6-dinonil-4-metilfenolo

1.2 Idrochinoni alchilati, per esempio

2,6-di-t-butil-4-metossifenolo

2,5-di-t-butilidrochinone

2,5-di-t-amiliidrochinone

2,6-difenil-4-ottadecilossifenolo

1.3 Difeniltioeteri idrossilati, per 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)

1.4 Alchilidenbisfenoli, per esempio

2,2'-metilene-bis(6-t-butil-4-metilfenolo)

2,2'-metilene-bis(6-t-butil-4-etilfenolo)

2,2'-metilene-bis[4-metil-6-(α -metilcicloesil) fenolo

2,2'-metilene-bis(4-metil-6-cicloesilfenolo)

2,2'-metilene-bis(6-nonil-4-metilfenolo)

2,2'-metilene-bis(4,6-di-t-butilfenolo)

2,2'-etilidene-bis(4,6-di-t-butilfenolo)

2,2'-etilidene-bis(6-t-butil-4-isobutilfenolo)

2,2'-metilene-bis[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenolo]

2,2'-metilene-bis[6-(α , α -dimetilbenzil)-4-nonilfenolo]

4,4'-metilene-bis(2,6-di-t-butilfenolo)

4,4'-metilene-bis(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

1,1,3-tris(5-t-butil-4-idrossi-2-metilfenil)butano

1,1-bis(5-t-butil-4-idrossi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptop-butano

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.

1.5 Composti benzilici, per esempio

1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil)-2,4,6-trimetilbenzene

bis(3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil) solfuro

isoottile 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzil mercaptoacetato

bis(4-t-butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil) ditioltereftalato

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

diottadecile 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilfosfonato

calcio monoetile 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilfosfonato

1,3,5-tris(3,5-diciclosil-4-idrossibenzil) isocianurato.

1.6 Acilamminofenoli, per esempio

4-idrossianilide dell'acido laurico

4-idrossianilide dell'acido stearico

2,4-bis(ottilemercapto)-6-(3,5-di-t-butil-4-idrossianilino)-s-triazina ottile N-(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil) carbammato.

1.7 Esteri dell'acido β -(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil) propionico

con mono o polialcool, per esempio metanolo, dietilene glicole, ottadecanolo, trietilene glicole, 1,6-esandiolo, pentaeritritolo, neopentil glicole, tris(idrossietil) isocianurato, tioldietilene glicole, N,N'-bis(idrossietil) ossammide.

1.8 Esteri dell'acido β -(5-t-butil-4-idrossi-3-metilfenil) propionico

con mono o polialcoolli, per esempio metanolo, dietilene glicole, ottadecanolo, trietilene glicole, 1,6-esandiolo, pentaeritritolo, neopentil glicole, tris(idrossietil) isocianurato, tioldietilene glicole, N,N'-bis(idrossietil) ossammide.

1.9 Esteri dell'acido β -(3,5-dicloesil-4-idrossifenil) propionico

con mono o polialcoolli, per esempio metanolo, dietilene glicole, ottadecanolo, trietilene glicole, 1,6-esandiolo, pentaeritritolo, neopentil glicole, tris(idrossietil) isocianurato, tioldietilene glicole, N,N'-bis(idrossietil) ossammide.

1.10 Ammidi dell'acido β -(3,5-di-t-butil-4-idrossifenil) propionico per esempio

N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenilpropionil) esametilenodiammina

N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenilpropionil) trimetilenodiammina

N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4-idrossifenilpropionil) idrazina

2. Assorbitori UV e stabilizzanti alla luce

2.1 2-(2'-Idrossifenil)-benzotriazoli, per esempio

i derivati 5'-metil, 3'-, 5'-di-t-butil, 5'-t-butil, 5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil), 5-cloro-3',5'-di-t-butil,

5-cloro-3'-t-butil-5'-metil, 3'-sec-butil-5'-t-butil,
4'-ottossi, 3',5'-di-t-amil e 3',5'-bis(α,α -dimetilbenzil).

2.2 2-Idrossibenzofenoni, per esempio

i derivati 4-idrossi, 4-metossi, 4-ottossi, 4-decilossi,
4-dodecilossi, 4-benzilossi, 4,2',4'-triidrossi e
2'-idrossi-4,4'-dimetossi.

2.3 Esteri di acidi benzoici variamente sostituiti, per esempio 4-t-butilfenil salicilato, fenil salicilato, ottilfenil salicilato, dibenzoilresorcinolo, bis(4-t-butilbenzoil)-resorcinolo, benzoilresorcinolo, 2,4-di-t-butilfenil-3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato ed esadecil 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzoato.

2.4 Acrilati, per esempio

etil α -ciano- β,β -difenilacrilato, isoottile α -ciano- β,β -difenil- acrilato, metil α -carbometossicinnamato, metil α -ciano- β -metil p-metossicinnamato, butile α -ciano- β -metil-p-metossicinnamato, metil α -carbometossi-p-metossicinnamato e N-(β -carbometossi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

2.5 Composti del nichel, per esempio

complessi del nichel di 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolo], come i complessi 1:1 o 1:2, facoltativamente con aggiunta di leganti come n-butilammina, trietanolammina o N-cicloesildietanolammina, nichel dibutilditiocarbammato, sali di nichel di monoalchil esteri dell'acido 4-idrossi-3,5-di-t-butilbenzilfosfonico, come l'estere metilico o etilico,

complessi del nichel di chetossime come 2-idrossi-4-metilfenil-undecilchetossima, complessi del nichel del 1-fenil-4-lauroil-5-idrossipirazolo, con aggiunta facoltativa di leganti.

2.6 Diammidi dell'acido ossalico, per esempio

4,4'-diottilossiossanilide

2,2'-diottilossi-5,5'-di-t-butilossanilide

2,2'-didodecilossi-5,5'-di-t-butilossanilide

2-etossi-2'-etilossanilide

N,N'-bis(3-dimetilamminopropil)ossammide

2-etossi-5-t-butil-2'-etilossanilide e sue miscele con 2-etossi-2'-etil-5,4'-di-t-butilossanilide e miscele di orto- e para-metossi- così come o- e p-etossi-ossanilidi disostituite.

2.7 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine, per 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-diidrossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina,

2,4-bis(2-idrossi-4-propilossifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-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-dimetilfenil)-

1,3,5-triazina.

3. Disattivatori di metalli, per esempio

N,N'-difenilossammide, N-salicilal-N'-saliciloilidrazina,
N,N'-bis(saliciloil)idrazina, N,N'-bis(3,5-di-t-butil-4-
idrossifenilpropionil) idrazina, 3-saliciloilammino-1,2,4-
triazolo, bis(benziliden)ossaldiidrazide.

4. Fosfiti e fosfoniti, per esempio,

trifenil fosfito, difenilalchil fosfiti, fenildialchil
fosfiti, tris(nonilfenil)fosfito, trilauroil fosfito,
triottadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfato,
tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfato, diisodecil pentaeritritol
difosfato, bis(2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol difosfato,
tristearil sorbitol trifosfato, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)
4,4'-difenilendifosfonato, 3,9-bis(2,4-di-t-butilfenossi)-
2,4,8,10-tetraossa-3,9-difosfaspiro{5.5}-undecano.

4bis. Idrossilammime, per esempio,

dibenzildrossilammmina, diottolidrossilammmina,
didodecildrossilammmina, ditetradecildrossilammmina,
diessadecildrossilammmina, diottadecildrossilammmina,
1-idrossi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil benzoato o
bis(1-idrossi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato.

5. Composti distruttori di perossidi, per esempio,

esteri dell'acido β -tiodipropionico, ad esempio, estere
laurilico, stearilico, miristilico o tridecilico, mercapto-
benzimidazolo o sale di zinco del 2-mercaptobenzimidazolo,

zinco dibutilditiocarbammato, diottadecil disolfuro, pentaeritritol tetrakis(β -dodecilmercaptop)propionato.

6. Stabilizzanti di poliammidi, per esempio

sali di rame in combinazione con ioduri e/o composti del fosforo e sali di manganese bivalente.

7. Co-stabilizzanti basici, per esempio,

melammina, polivinilpirrolidone, diciandiammide, triallil cianurato, derivati della urea, derivati dell'idrazina, ammine, poliammidi, poliuretani, sali di metalli alcalini o alcalino-terrosi di acidi grassi superiori, ad esempio, calcio stearato, zinco stearato, magnesio stearato, sodio ricinoleato, potassio palmitato, antimonio pirocatecolato o zinco pirocatecolato.

8. Agenti nucleanti, per esempio,

acido 4-t-butilbenzoico, acido adipico, acido difenilacetico.

9. Fillers e agenti rinforzanti, per esempio,

calcio carbonato, silicati, fibre di vetro, asbesti, talco, caolino, mica, solfato di bario, ossidi e idrossidi di metalli, carbon black, grafite.

10. Altri additivi, per esempio,

plastificanti, lubrificanti, emulsionanti, pigmenti, imbiancanti ottici, agenti ignifuganti, agenti antistatici e agenti schiumogeni.

L'impiego delle miscele stabilizzate secondo la presente invenzione viene mostrato negli esempi che seguono; essi

vengono dati solo a scopo illustrativo e non limitativo.

ESEMPI 1 - 7

2,5 g di ciascuno dei prodotti indicati nella tabella 1, 1 g di tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfito, 0,5 g di calcio monoetil 3,5-di-t-butil-4-idrossibenzilfosfonato, 1 g di calcio stearato, 2,5 g di biossido di titanio e MgO o ZnO nelle quantità indicate in tabella vengono mescolati in un miscelatore lento con 1000 g di polipropilene in polvere avente un melt index = 12g/10 min (misurato a 230°C e 2,16 kg).

Le miscele vengono estruse a 200-230°C per ottenere dei granuli di polimero che sono, quindi, trasformati in fibre utilizzando un'apparecchiatura di tipo semi-industriale (Leonard, Sumirago (VA), Italia) e operando nelle seguenti condizioni:

temperatura estrusore : 200-230°C

temperatura della testa : 255-260°C

rapporto di stiro : 1 : 3,5

titolo : 11 dtex per filamento

Le fibre così preparate sono esposte, dopo montaggio su cartone bianco, in un Weather-O-Meter modello 65 WR (ASTM G 26-77) con una temperatura del pannello nero di 63°C.

Sui campioni prelevati dopo diversi tempi di esposizione alla luce, viene misurata la tenacità residua mediante un dinamometro a velocità costante, quindi si calcola il tempo di

esposizione in ore necessario per dimezzare la tenacità iniziale (T₅₀).

A scopo di confronto vengono esposte fibre preparate nelle stesse condizioni sopraindicate, ma senza l'aggiunta dei composti dell'invenzione.

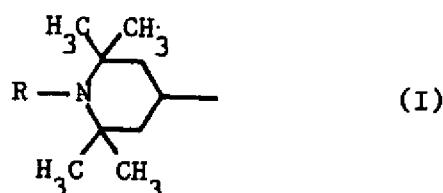
Nella tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti:

TABELLA 1

| Esempio N° | composto (A) | composto (B) (g) | T ₅₀ (ore) |
|------------|--------------|------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | - | 1110 |
| 2 | 1 | MgO (1) | 1600 |
| 3 | 1 | MgO (2) | 1700 |
| 4 | 1 | ZnO (1) | 1480 |
| 5 | 3 | - | 1270 |
| 6 | 3 | MgO (2) | 1600 |
| 7 | 3 | ZnO (1) | 1790 |

RIVENDICAZIONI

1. Composizione stabilizzante per polipropilene comprendente:
A) uno o più composti triazinici contenenti gruppi piperidinici di formula (I)



in cui R è idrogeno, alchile C₁-C₄, O⁻, OH, alcossi C₁-C₈, cicloalcossi C₅-C₈, alchenile C₂-C₄, fenilalchile C₇-C₉ o

esposizione in ore necessario per dimezzare la tenacità iniziale (T₅₀).

A scopo di confronto vengono esposte fibre preparate nelle stesse condizioni sopraindicate, ma senza l'aggiunta dei composti dell'invenzione.

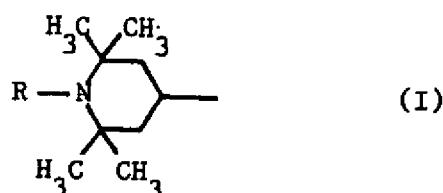
Nella tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti:

TABELLA 1

| Esempio N° | composto (A) | composto (B) (g) | T ₅₀ (ore) |
|------------|--------------|------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | - | 1110 |
| 2 | 1 | MgO (1) | 1600 |
| 3 | 1 | MgO (2) | 1700 |
| 4 | 1 | ZnO (1) | 1480 |
| 5 | 3 | - | 1270 |
| 6 | 3 | MgO (2) | 1600 |
| 7 | 3 | ZnO (1) | 1790 |

RIVENDICAZIONI

1. Composizione stabilizzante per polipropilene comprendente:
A) uno o più composti triazinici contenenti gruppi piperidinici di formula (I)

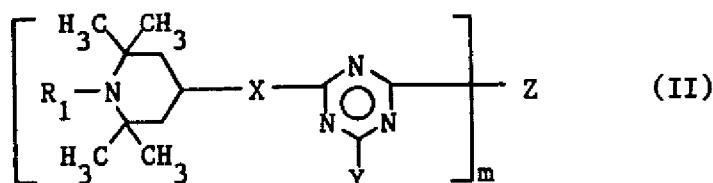


in cui R è idrogeno, alchile C₁-C₄, O⁻, OH, alcossi C₁-C₈, cicloalcossi C₅-C₈, alchenile C₂-C₄, fenilalchile C₇-C₉ o

acile C₁-C₈ ;

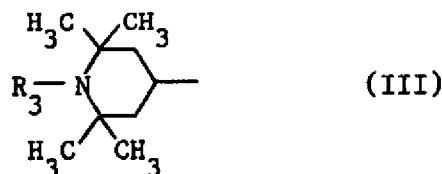
B) uno o più ossidi e idrossidi di Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Sn.

2. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui i composti (A) contenenti gruppi di formula (I) sono scelti nel gruppo costituito da composti di formula (II)

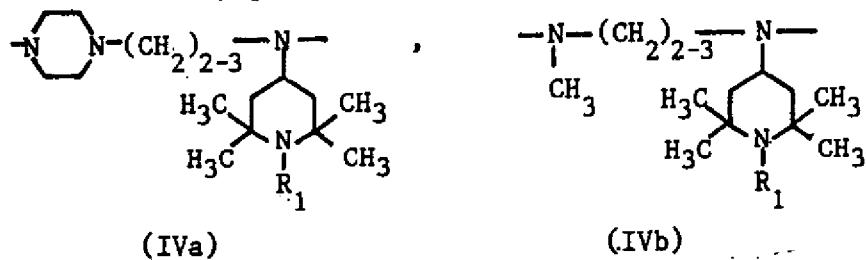


in cui R_1 è come prima definito per R ;

X è -O- o >N-R₂ dove R₂ è idrogeno, alchile C₁-C₁₂, alchile C₂-C₆ sostituito in posizione 2,3 o 4 con OH, con alcossi C₁-C₈, con di(C₁-C₄-alchil)ammino, o con un gruppo eterociclico azotato a 5-7 termini con la valenza libera sull'atomo di azoto, cicloalchile C₅-C₁₂, fenilalchile C₇-C₉, tetraidrofurfurile o un gruppo di formula (III)

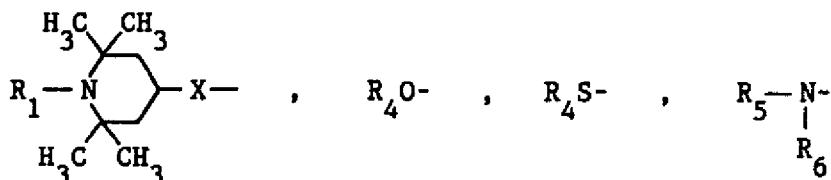


dove R_3 ha uno qualsiasi dei significati dati a R, oppure X è 1,4-piperazindiile o un gruppo di formula (IVa) o (IVb)



con R_1 come prima definito e con l'atomo di azoto, sostituito con il gruppo piperidile, legato all'anello triazinico;

Y è uno dei gruppi



in cui R_1 e X sono come prima definito e R_4 , R_5 , R_6 , uguali o diversi, hanno uno qualsiasi dei significati dati a R_2 con esclusione del significato di gruppo di formula (III), oppure sono alchenile $\text{C}_3\text{-C}_6$ o fenile non sostituito o sostituito con 1, 2, o 3 alchili o alcossi $\text{C}_1\text{-C}_4$, oppure $\begin{array}{c} | \\ \text{N}-\text{R}_6 \end{array}$ è un gruppo

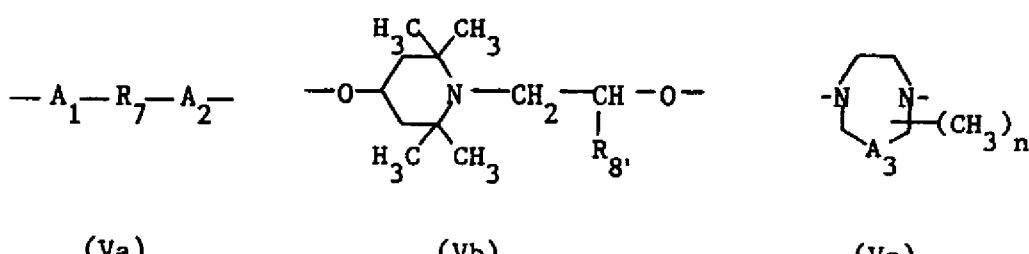
R_5

eterociclico a 5-7 termini;

m è un numero intero da 1 a 6;

quando m è 1, Z ha uno qualsiasi dei significati dati a Y ;

quando m è 2, Z è uno dei gruppi di formula (Va)-(Vc)



(Va)

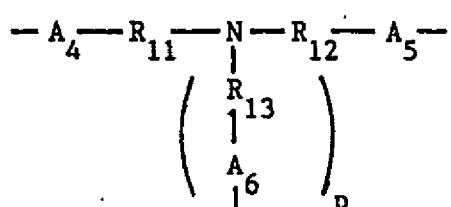
(Vb)

(Vc)

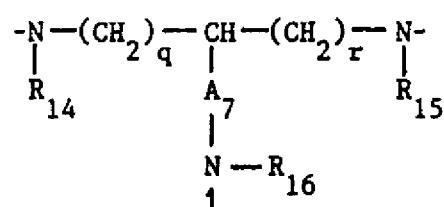
in cui A_1 , A_2 , uguali o diversi, sono $-0-$ o $>\text{N}-\text{R}_7$ con R_7 idrogeno, alchile $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalchile $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, fenilachile $\text{C}_7\text{-C}_9$ o un gruppo di formula (III), R_7 è alchilene $\text{C}_2\text{-C}_{12}$, cicloesilene, cicloesilenedimetilene, metilenedicloesilene,

isopropilidenedicloesilene, fenilene, isopropilidenedifenilene, xililene, alchilene C₄-C₁₂ interrotto da 1, 2 o 3 atomi di ossigeno o da 1 o 2 gruppi >N-R₁₀ dove R₁₀ è alchile C₁-C₁₈, cicloalchile C₅-C₁₂, fenilalchile C₇-C₉ o un gruppo di formula (III) oppure, quando A₁ e A₂ sono entrambi >N-R₉, R₁₀ è anche idrogeno, acile C₁-C₆ o (C₁-C₆-alcossi)carbonile, oppure R₇ o A₁R₇ sono, rispettivamente, un gruppo -(CH₂)₂₋₃-N-(CH₂)₂₋₃ o un gruppo -N-(CH₂)₂₋₃, R₉ è alchile C₁-C₆, A₂ è un legame diretto o CH₂ e n è zero, 1, 2 o 3;

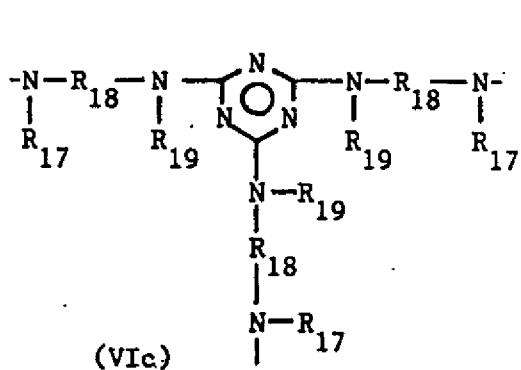
quando m è 3, Z è uno dei gruppi di formula (VIa)-(VIe)



(VIa)

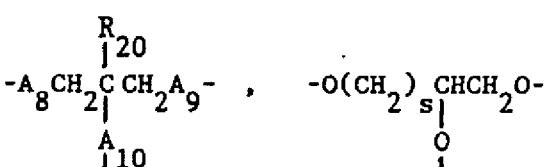


(VIb)



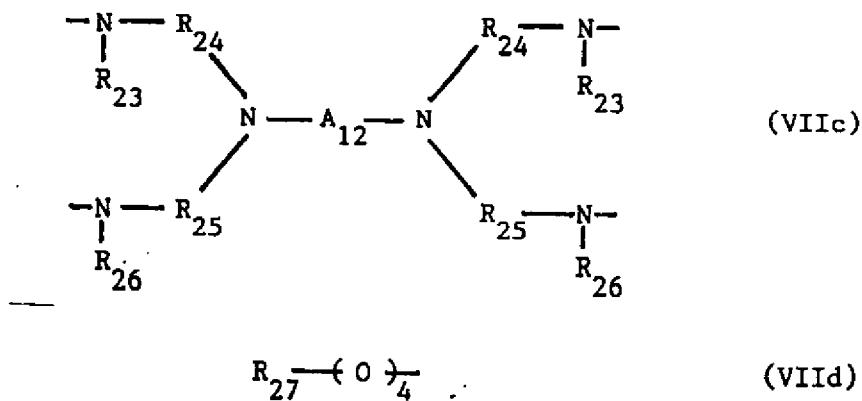
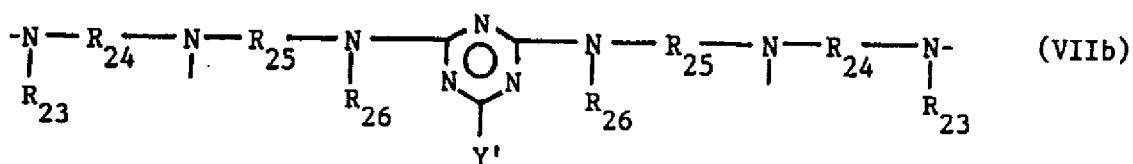
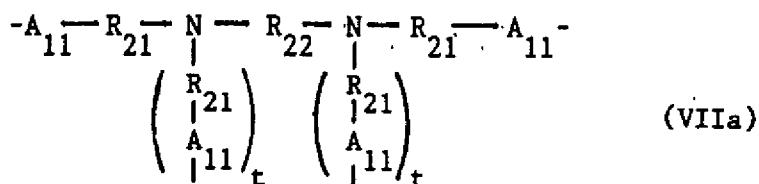
(VIc)

(VID)



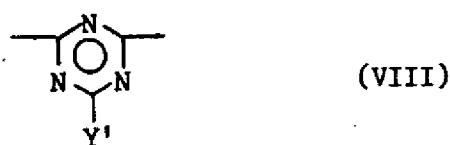
(VIe)

in cui A_4 , A_5 , A_6 , A_3 , A_7 , A_{10} , uguali o diversi, sono come prima definito per A_1 , A_2 e, quando A_8 , A_9 sono entrambi -0-, A_{10} è anche un gruppo $-CH_2O-$, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{15} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 , p è zero o 1, R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{19} , uguali o diversi, sono come prima definito per R_9 , A_7 è legame diretto o $-CH_2-$, q, r, s, uguali o diversi, sono numeri interi da 2 a 6 e R_{22} è idrogeno o alchile C_1-C_8 ; quando m è 4, Z è uno dei gruppi di formula (VIIa)-(VIId)

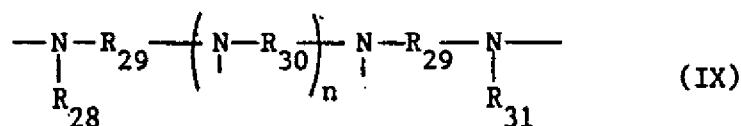


in cui A_{11} è come prima definito per A e A_2 , R_{21} , R_{22} , R_{24} ,

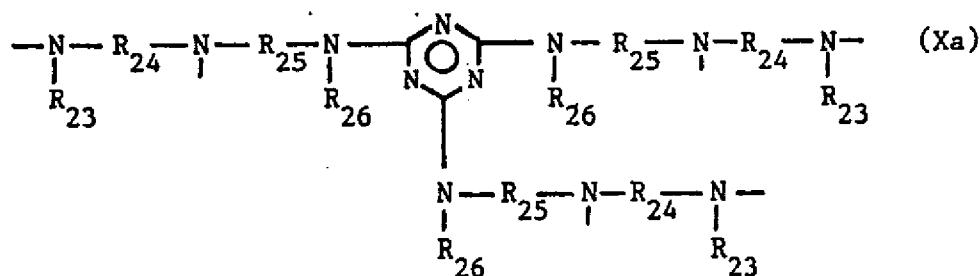
R_{25} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 , t è zero o 1,
 R_{23} , R_{26} , uguali o diversi, sono come prima definito per R_9 ,
 Y' ha uno qualsiasi dei significati dati a Y , A_{12} è
 2-idrossitrimetilene $-CH_2CO-$, xilene, diacile alifatico o
 aromatico contenente fino a 12 atomi di carbonio, un gruppo
 $-COO(CH_2)_4-OOC-$ o un gruppo di formula (VIII)

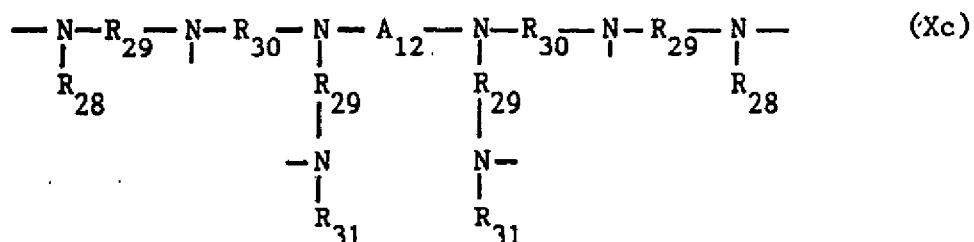
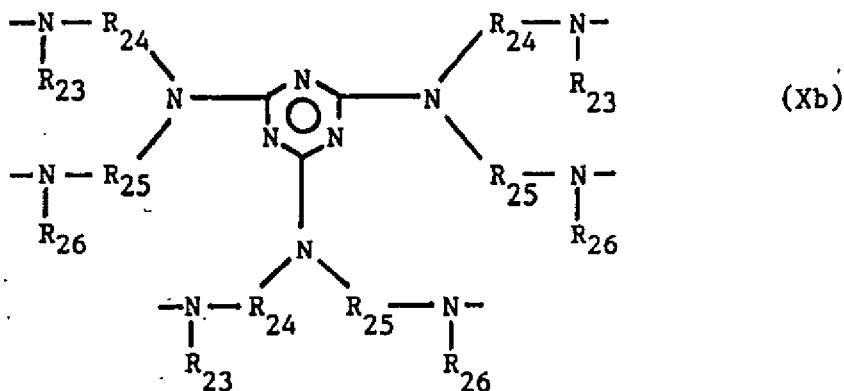


dove Y' è come prima definito e R_{27} è alcantetraile C_4-C_{12} ;
 quando m è 5 o 6, Z è un gruppo di formula (IX)



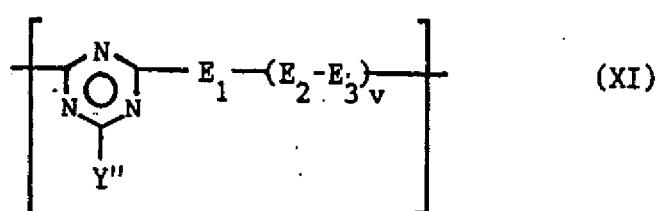
in cui R_{28} , R_{31} , uguali o diversi, sono come prima definito
 per R_9 , R_{29} , R_{30} , uguali o diversi, sono alchilene C_2-C_6 e n è
 2 o 3 e, quando m è 6, Z è anche un gruppo di formula
 $(Xa)-(Xc)$





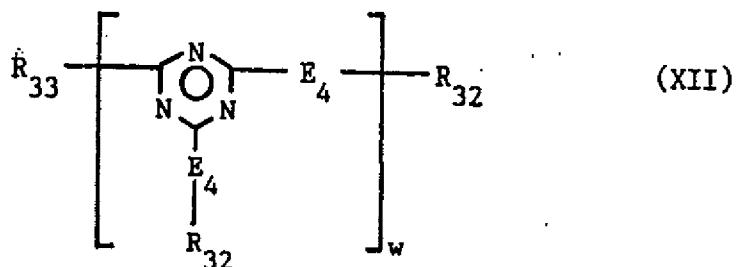
con R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{28} , R_{29} , R_{30} . R_{31} e A_{12} come prima definito;

b) oligomeri con peso molecolare compreso tra 1.000 e 10.000 contenenti unità ripetitive di formula (XI)

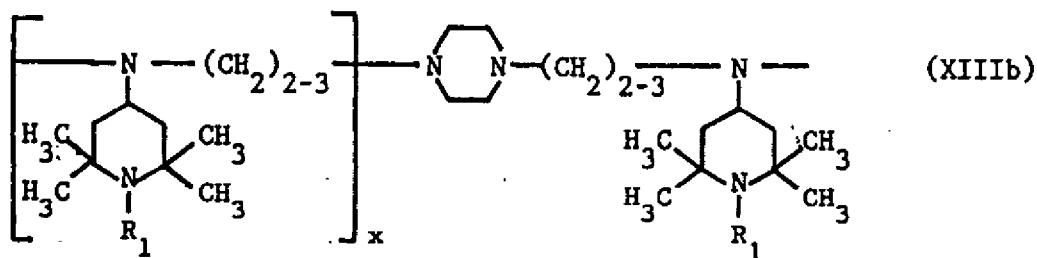
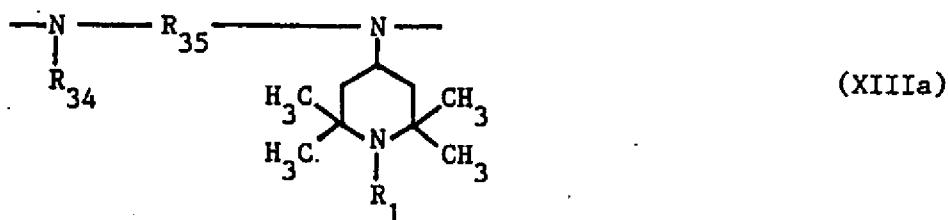


in cui Y'' è come prima definito per Y , E_1 , E_3 , uguali o diversi, sono gruppi di formula (Va)-(Vc), E_2 è come prima definito per A_{12} e v è zero, 1, 2, 3 o 4, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente in ciascuna unità ripetitiva di formula (X).

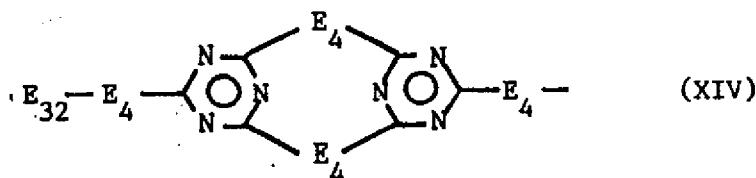
c) oligomeri di formula (XII)



in cui R_{32} è idrogeno, alchile C_1-C_6 , alchenile C_3-C_6 , fenilalchile C_7-C_9 , acile C_1-C_6 o (C_1-C_6 -alcossi)carbonile, E_4 è un gruppo di formula (XIIIa) o (XIIIb)

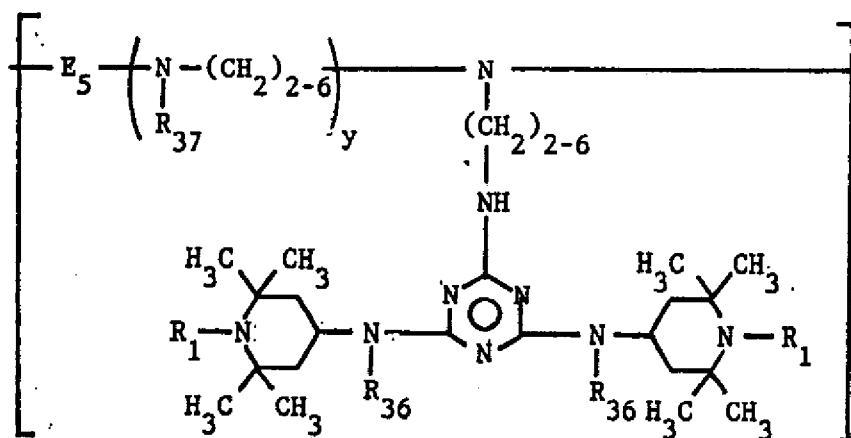


in cui R_{34} è come prima definito per R_9 , R_{35} è alchilene C_2-C_{12} , cicloesilene, cicloesilenedimetilene, metilenediciholesilene, xililene, alchilene C_4-C_{12} interrotto da 1, 2 o 3 atomi di ossigeno o da un gruppo $>N-CH_3$, R_1 è come prima definito e x è zero o 1, R_{33} è OH, ONa, OK, alcossi C_1-C_6 , alchenilossi C_3-C_6 , fenilalcossi C_7-C_9 , acilossi C_1-C_6 , un gruppo $R_{32}-E_4-$ o un gruppo di formula (XIV)



e w è un numero da 1 a 20;

d) oligomeri con peso molecolare compreso tra 1.000 e 10.000
contenenti unità ripetitive di formula (XV)

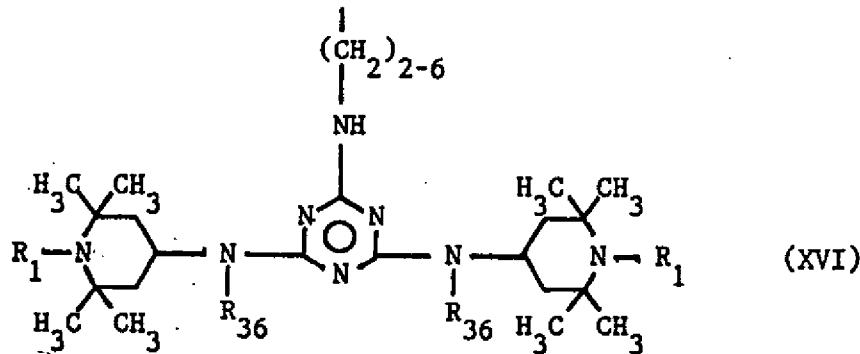


(XV)

in cui R_1 è come prima definito, R_{36} è come prima definito per

R_2 , R_{37} è idrogeno, alchile C_1-C_{18} , un gruppo di formula (III)

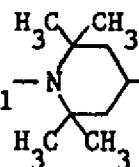
o un gruppo di formula (XVI)



y è zero o 1 e Es è come prima definito per E₂ o alchilene C₂-C₆.

3. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui i composti (A) contenenti gruppi di formula (I) sono scelti nel gruppo costituito da composti di formula (II) in cui R₁ è idrogeno, metile, allile, benzile o acetile, X è -O- o >N-R₂, R₂ è idrogeno, alchile C₁-C₁₂, alchile C₂-C₅ sostituito in posizione 2 o 3 con alcossi C₁-C₄, con dimetilammino, con dietilammino o con 4-morfolinile, cicloesile, benzile, tetraidrofurfurile o un gruppo di formula (III) con

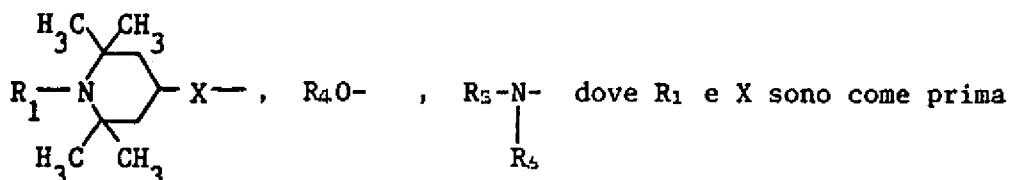
R₃ come prima definito per R₁, Y è un gruppo R₁-N(R₂)_m-X-,



m è un numero intero da 2 a 6 e, quando m è 2, Z è un gruppo di formula (Va) in cui A₁ e A₂ sono >N-R₇ con R₇ idrogeno, alchile C₁-C₁₂, cicloesile, benzile o un gruppo di formula (III), R₇ è alchilene C₂-C₆, cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene, xililene, alchilene C₄-C₁₀ interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da 1 o 2 gruppi >N-R₁₀ dove R₁₀ è idrogeno, alchile C₁-C₁₂, cicloesile, benzile, un gruppo di formula (III), acile C₁-C₄ o (C₁-C₄-alcossi)carbonile oppure Z è un gruppo -N(R₉)_m-N-(CH₂)₂-N-, quando m è 3, Z è un gruppo

gruppo di formula (VIa) in cui A₄ e A₅ sono come prima definito per A₁, A₂, R₁₁, R₁₂, uguali o diversi, sono

alchilene C₂-C₆ e p è zero, quando m è 4, Z è un gruppo di formula (VIIa) o (VIIc) in cui A₁₁ è come prima definito per A₁, A₂, R₂₁, R₂₂, R₂₄, R₂₅, uguali o diversi, sono alchilene C₂-C₆, t è zero, R₂₃ e R₂₆ sono come prima definito per R₉ e A₁₂ è diacile alifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio o un gruppo -COO(CH₂)₄₋₆OOC-, quando m è 5 o 6, Z è un gruppo di formula (IX) in cui R₂₈ e R₃₁ sono come prima definito per R₉, R₂₉, R₃₀, uguali o diversi, sono alchilene C₂-C₆ e u è 2 o 3 e, quando m è 6, Z è anche un gruppo di formula (Xc) con R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁ e A₁₂ come prima definiti; oligomeri con peso molecolare compreso tra 1.000 e 5.000 contenenti unità ripetitive di formula (XI) in cui Y" è uno dei gruppi



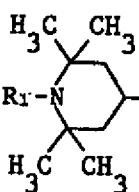
come prima definiti e R₄, R₅, R₆, uguali o diversi, sono come prima definito per R₉, oppure -N-R₆ è 4-morfolinile, E₁, E₃, R₅

uguali o diversi, sono gruppi di formula (Va)-(Vc) dove A₁, A₂ e R₇ sono come prima definiti, R₈ è idrogeno o metile, A₃ è legame diretto e n è zero, E₂ è 2-idrossitrimetilene, diacile alifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio, un gruppo -COO(CH₂)₄₋₆OOC- o un gruppo di formula (VIII) dove Y' ha uno qualsiasi dei significati dati a Y" e v è zero, 1 o

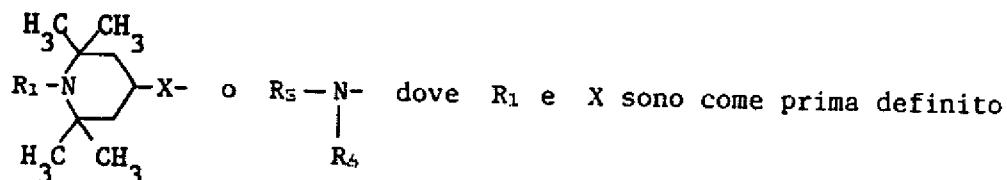
2, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente in ciascuna unità ripetitiva di formula (XI); oligomeri di formula (XII) in cui R_{32} è idrogeno, alchile C_1-C_4 , acile C_1-C_4 o (C_1-C_4 -alcossi)carbonile, E_4 è un gruppo di formula (XIIa) o (XIIb) in cui R_{34} è come prima definito per R_9 , R_{35} è alchilene C_2-C_6 , cicloesilenedimetilene, metilenediciclosilene, alchilene C_4-C_{10} interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da un gruppo $>N-CH_3$, R_1 è come prima definito e x è zero o 1, R_{33} è OH, ONa, OK, alcossi C_1-C_4 , acilossi C_1-C_4 , un gruppo $R_{32}-E_4-$ o un gruppo di formula (XIV) e w è un numero da 1 a 10; oligomeri con peso molecolare compreso tra 1000 e 5000 contenenti unità ripetitive di formula (XV) in cui R_1 è come prima definito, R_{36} è come prima definito per R_2 , R_{37} è idrogeno, alchile C_1-C_{12} , un gruppo di formula (III) o un gruppo di formula (XVI), y è 1 e E_5 è come prima definito per E_2 o alchilene C_2-C_6 .

4. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui i composti (A) contenenti gruppi di formula (I) sono scelti nel gruppo costituito da composti di formula (II) in cui R_1 è idrogeno o metile, X è $>N-R_m$, R_2 è alchile C_1-C_8 , 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-

piperidile, Y è un gruppo $R_1-N^+(-CH_2)_m-X-$, m è 2, 3 o 4 e, quando m è 2, Z è un gruppo di formula (Va) in cui A_1 e A_2 sono



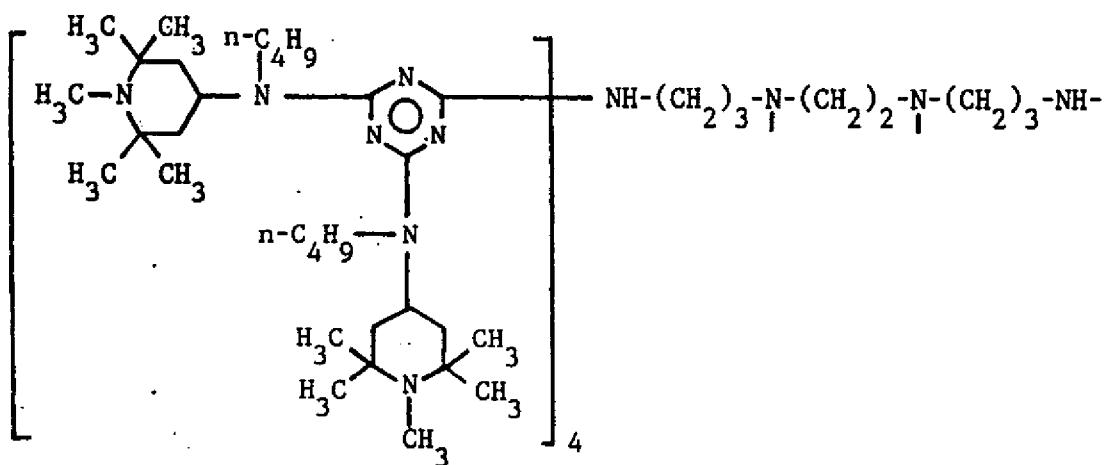
>N-R₉ con R₉ idrogeno, alchile C₁-C₄, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, R₇ è alchilene C₂-C₆, cicloesilenedimetilene, metilenedicloesilene, xililene, alchilene C₄-C₁₀ interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da un gruppo >N-R₁₀, dove R₁₀ è idrogeno, metile, cicloesile, benzile, acile C₁-C₄ o (C₁-C₄-alcossi)carbonile, oppure Z è un gruppo -NN-(CH₂)_m-NH-, quando m è 3, Z è un gruppo di formula (VIIa) in cui A₄ e A₅ sono come prima definito per A₁, A₂, R₁₁, R₁₂, uguali o diversi, sono alchilene C₂-C₆ e p è zero, quando m è 4, Z è un gruppo di formula (VIIa) o (VIIc) in cui A₁₁ è come prima definito per A₁, A₂, R₁₁, R₂₂, R₂₄, R₂₅, uguali o diversi, sono alchilene C₂-C₆, t è zero, R₂₃ e R₂₄ sono come prima definito per R₉ e A₁₂ è diacile alifatico C₂-C₁₀ o un gruppo -COO(CH₂)₄₋₆OOC; oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 5.000 contenenti unità ripetitive di formula (XI) in cui Y" è uno dei gruppi



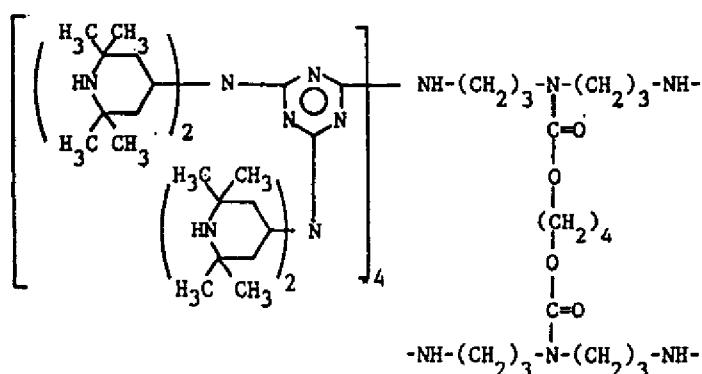

di formula (Va) come prima definito e v è zero, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente in ciascuna unità ripetitiva di formula (XI); oligomeri di

formula (XII) in cui R_{32} è idrogeno, metile, acetile o (C_1-C_2 -alcossi)carbonile E_4 è un gruppo di formula (XIIIA) in cui R_{34} è 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, R_{35} è alchilene C_2-C_6 o alchilene C_8-C_{10} interrotto da 2 atomi di ossigeno, R_1 è come prima definito, R_{33} è un gruppo $R_{32}-E_4-$ o un gruppo di formula (XIV) e w è un numero da 1 a 5; oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 5.000 contenenti unità ripetitive di formula (XV) in cui R_1 è come prima definito, R_{34} è come prima definito per R_6 , R_{37} è idrogeno o un gruppo di formula (XVI), y è 1 e E_5 è alchilene C_2-C_4 .

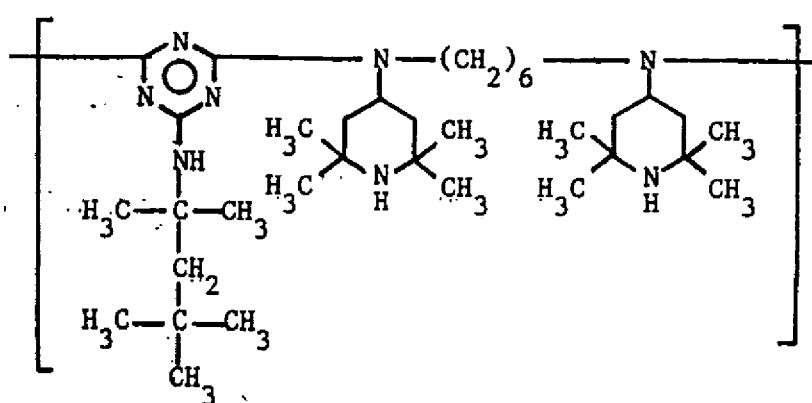
5. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



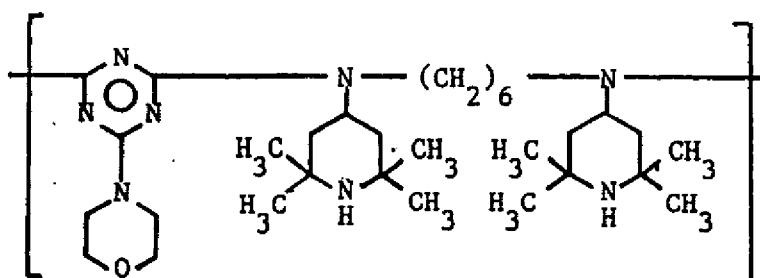
6. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



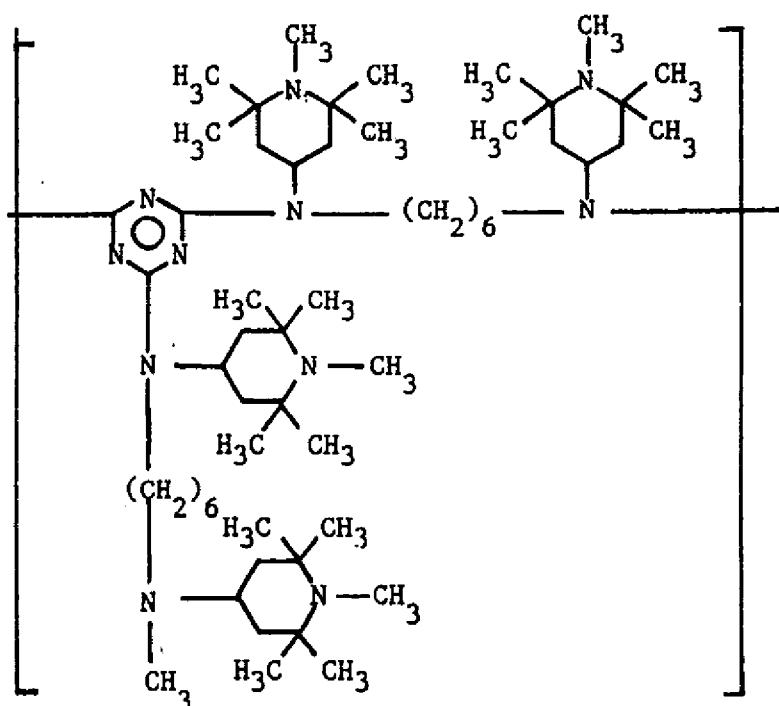
7. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



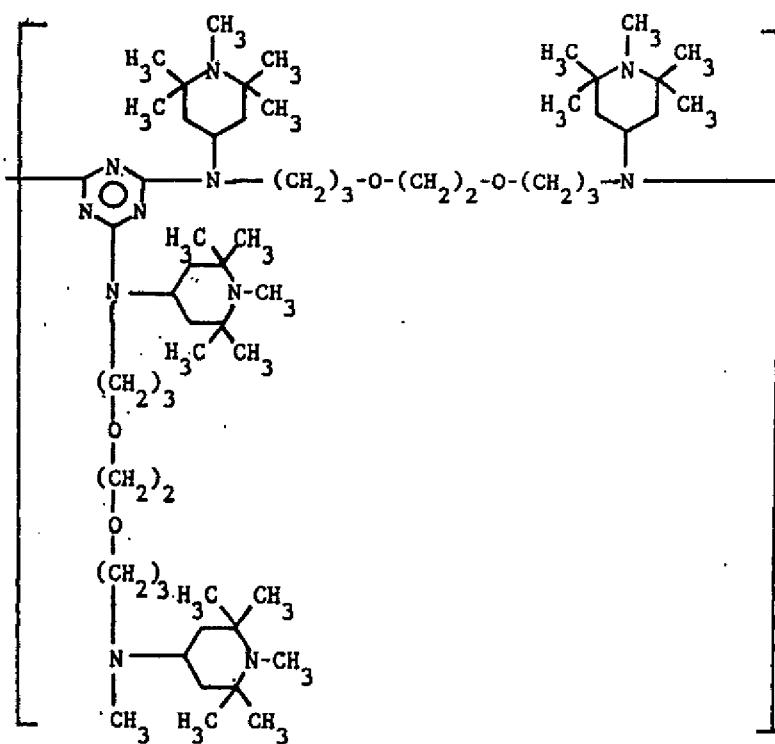
8. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



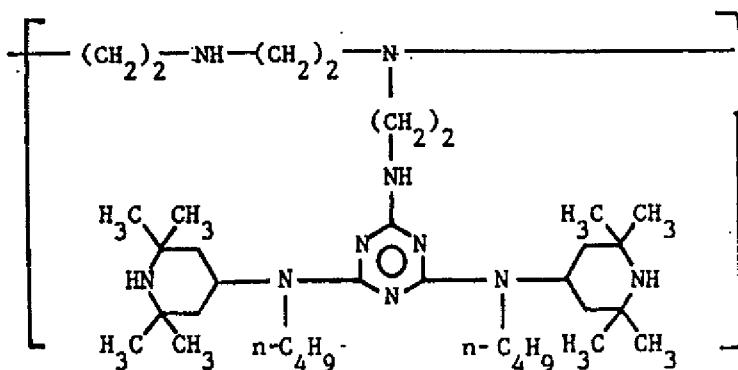
9. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



10. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



11. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



12. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (B) è un ossido o idrossido di Mg o Zn.

13. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (B) è un ossido di Mg o Zn.

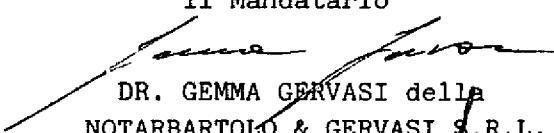
14. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui le percentuali in peso, rispetto al peso del polipropilene, dei composti (A) e dei composti (B) sono tra 0,025 e 2%, preferibilmente tra 0,05 e 1% per i composti (A) e tra 0,005 e 1%, preferibilmente tra 0,025 e 0,5% per i composti (B).

15. Fibre di polipropilene stabilizzate con una composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1.

Milano li 24 lug 1990

p. CIBA-GEIGY SPA

Il Mandatario


DR. GEMMA GERVASI della
NOTARBARTOLO & GERVASI S.R.L.