



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

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101990900132756</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>24/07/1990</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>24/01/1992</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
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 impedita.

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.

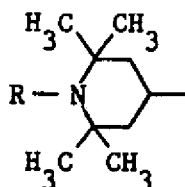
I risultati finora ottenuti non sono stati, tuttavia, completamente soddisfacenti, così che un ulteriore miglioramento era desiderabile.

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 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, O<sup>•</sup>, OH, alcossi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalcossi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alchenile C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalchile C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> o acile C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, 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.

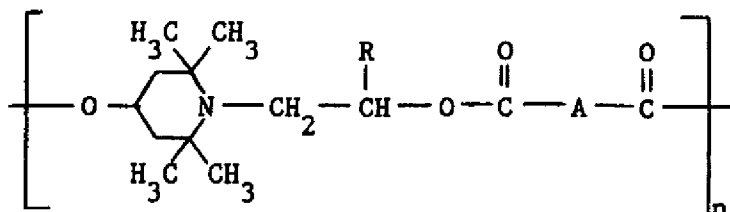
In particolare questo brevetto rivendica la stabilizzazione di poliuretani con miscele costituite da esteri del 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolo, ossidi o idrossidi di Mg o Zn e fosfiti organici.

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 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> e n è un numero intero da 2 a 50.

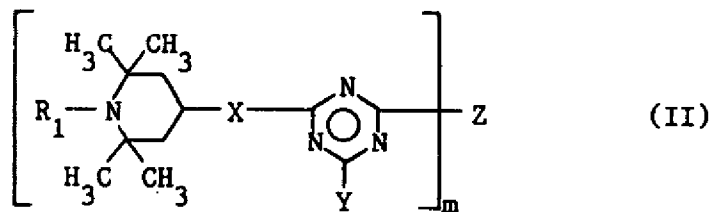
Dette miscele non presentano alcun effetto sinergico su polipropilene sotto forma di fibre.

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.

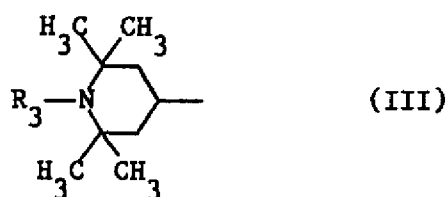
I composti contenenti gruppi di formula (I), utilizzabili secondo la presente invenzione, sono:

a) composti di formula generale (II)

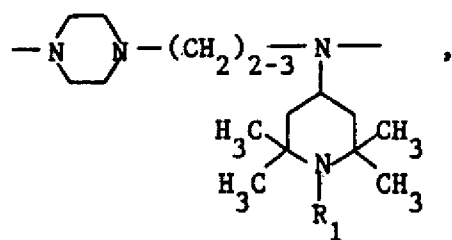


in cui R<sub>1</sub> è come prima definito per R;

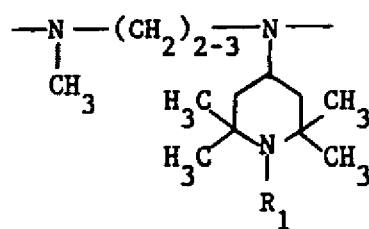
X è -O- o >N-R<sub>2</sub> dove R<sub>2</sub> è idrogeno, alchile C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alchile C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> sostituito in posizione 2,3 o 4 con OH, con alcossi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, con di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchil)ammino, o con un gruppo eterociclico azotato a 5-7 termini con la valenza libera sull'atomo di azoto, cicloalchile C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalchile C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, tetraidrofurfurile o un gruppo di formula (III)



dove R<sub>3</sub> ha uno qualsiasi dei significati dati a R, oppure X è 1,4-piperazindiile o un gruppo di formula (IVa) o (IVb)



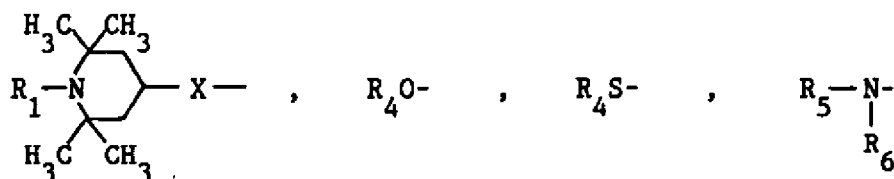
(IVa)



(IVb)

con R<sub>1</sub> 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  $-N-R_6$  è un gruppo  

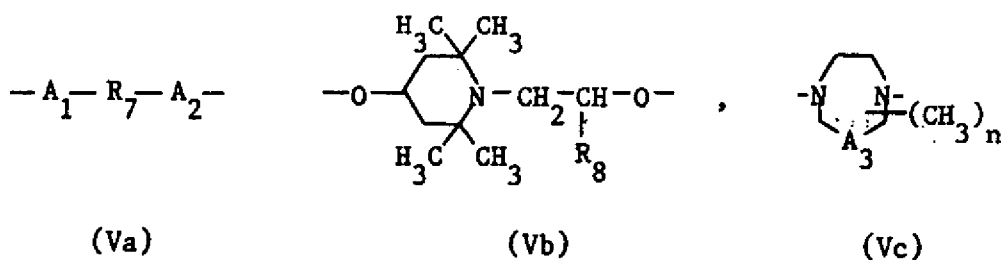
$$\begin{array}{c} | \\ R_5 \end{array}$$

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  $Y$ ;

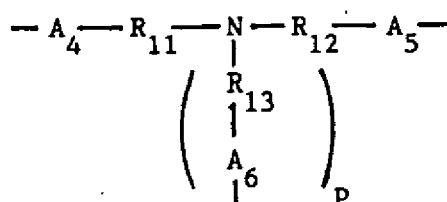
quando  $m$  è 2,  $Z$  è uno dei gruppi di formula (Va)-(Vc)



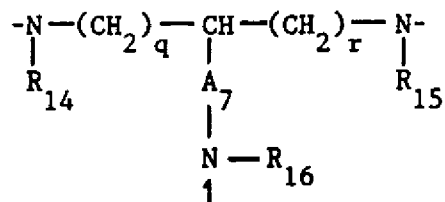
in cui  $A_1$ ,  $A_2$ , uguali o diversi, sono  $-O-$  o  $>N-R_9$  con  $R_9$  idrogeno, alchile  $C_1-C_{12}$ , cicloalchile  $C_3-C_{12}$ , fenilalchile  $C_7-C_9$  o un gruppo di formula (III),  $R_7$  è alchilene  $C_2-C_{12}$ , cicloesilene, cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene, isopropilidenedicicloesilene, 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  $C_3-C_{12}$ , fenilalchile  $C_7-C_9$  o un gruppo di formula (III) oppure, quando  $A_1$  e  $A_2$  sono entrambi  $>N-R_9$ ,  $R_{10}$  è anche idrogeno, acile  $C_1-C_8$  o  $(C_1-C_8\text{-alcossi})$ carbonile,

oppure  $R_7$  o  $A_1R_7$  sono, rispettivamente, un gruppo  $-(CH_2)_{2-3}-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N-(CH_2)_{2-3}-$  o un gruppo  $-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N-(CH_2)_{2-3}$ ;  $R_8$  è alchile  $C_1-C_3$ ,  $A_3$  è un legame diretto o  $-CH_2-$  e  $n$  è zero, 1, 2 o 3;

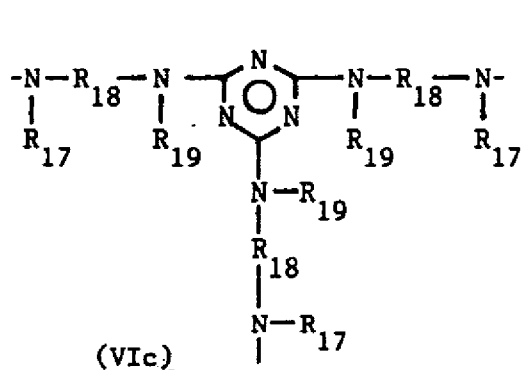
quando  $m$  è 3,  $Z$  è uno dei gruppi di formula (VIa)-(VIe)



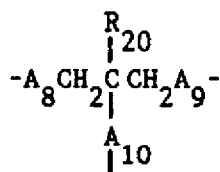
(VIa)



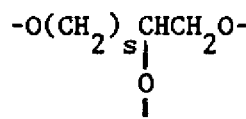
(VIb)



(VIc)



(VIId)

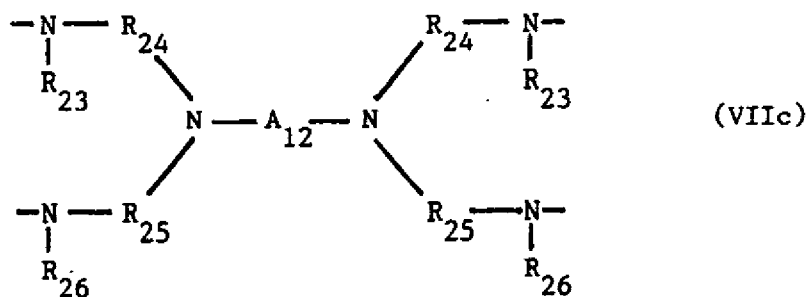
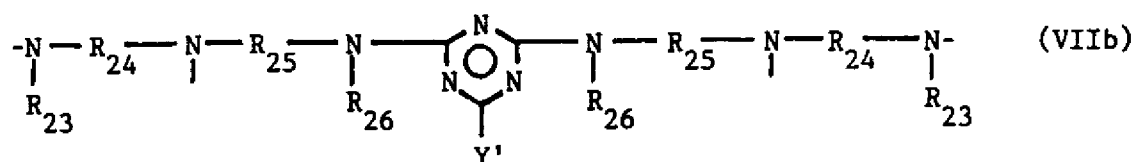
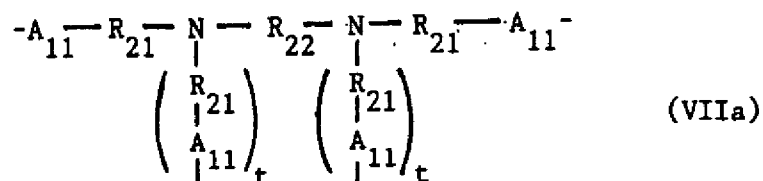


(VIe)

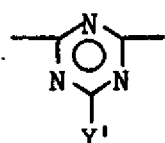
in cui  $A_4$ ,  $A_5$ ,  $A_6$ ,  $A_7$ ,  $A_8$ ,  $A_9$ ,  $A_{10}$ , uguali o diversi, sono come prima definito per  $A_1$ ,  $A_2$  e, quando  $A_8$ ,  $A_9$  sono entrambi  $-O-$ ,  $A_{10}$  è anche un gruppo  $-CH_2O-$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{18}$ , uguali o diversi, sono alchilene  $C_2-C_4$ ,  $p$  è zero o 1,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{19}$ , uguali o diversi, sono come prima definito per  $R_7$ ,  $A_7$  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  $C_1-C_3$ ;



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



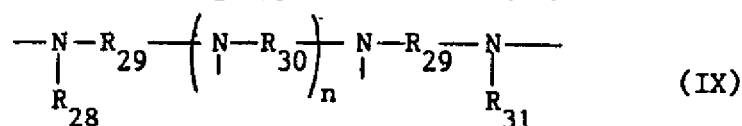
in cui  $A_{11}$  è come prima definito per  $A_1$  e  $A_2$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ , uguali o diversi, sono alchilene  $C_2-C_6$ ,  $t$  è zero o 1,  $R_{23}$ ,  $R_{26}$ , uguali o diversi, sono come prima definito per  $R_9$ ,  $Y'$  ha uno qualsiasi dei significati dati a  $Y$ ,  $A_{12}$  è 2-idrossitrimetilene,  $-\text{CH}_2\text{CO}-$ , xilene, diacile alifatico o aromatico contenente fino a 12 atomi di carbonio, un gruppo  $-\text{COO}(\text{CH}_2)_{4-6}\text{OOC}-$  o un gruppo di formula (VIII)



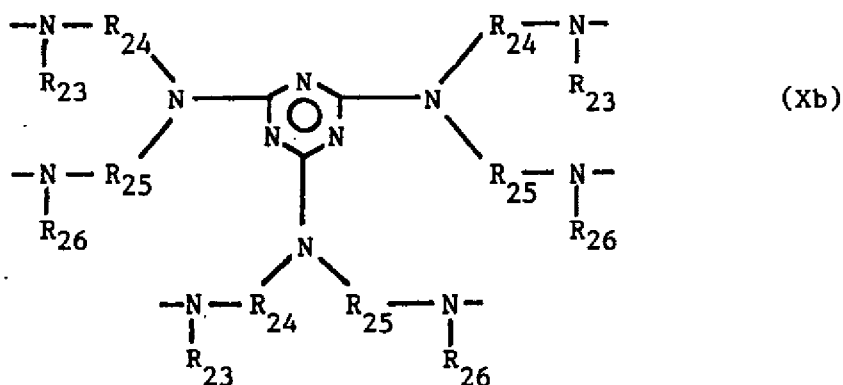
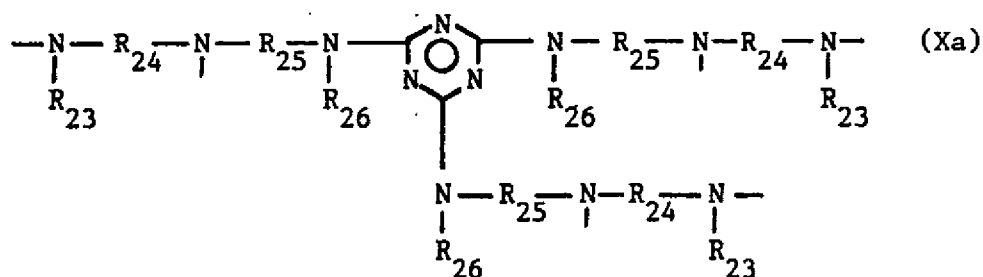
(VIII)

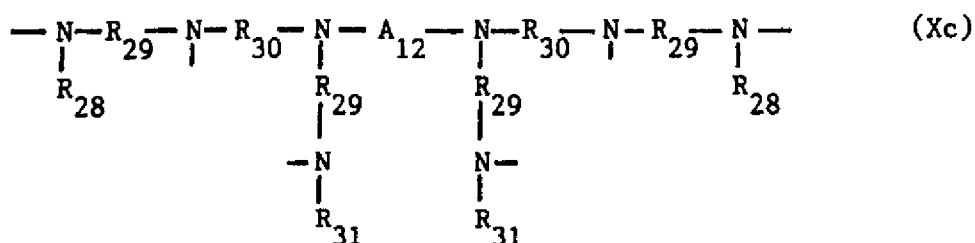
dove  $Y'$  è come prima definito e  $R_{27}$  è alcantetraile  $C_4-C_{12}$ ;

quando  $m$  è 5 o 6,  $Z$  è un gruppo di formula (IX)



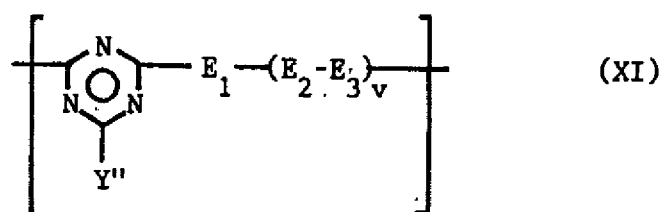
in cui  $R_{28}$ ,  $R_{31}$ , uguali o diversi, sono come prima definito  
per  $R_9$ ,  $R_{29}$ ,  $R_{30}$ , uguali o diversi, sono alchilene  $C_2-C_6$  e  $n$  è  
2 o 3 e, quando  $m$  è 6,  $Z$  è anche un gruppo di formula  
(Xa)-(Xc)





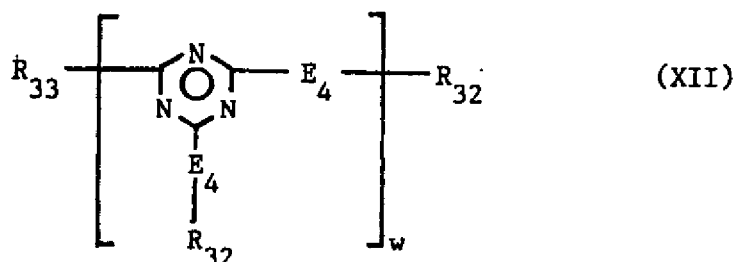
con  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{28}$ ,  $R_{29}$ ,  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  e  $A_{12}$  come prima definito;

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



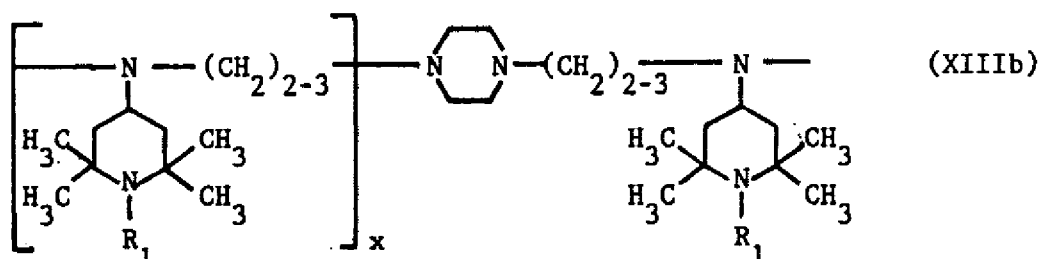
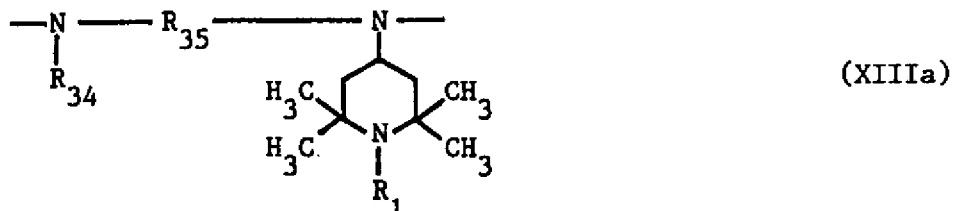
in cui  $Y''$  è come prima definito per  $Y$ ,  $E_1$ ,  $E_3$ , uguali o diversi, sono gruppi di formula (Va)-(Vc),  $E_2$  è come prima definito per  $A_{12}$  e  $v$  è zero, 1, 2, 3 o 4, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente in ciascuna unità ripetitiva di formula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

c) oligomeri di formula (XII)

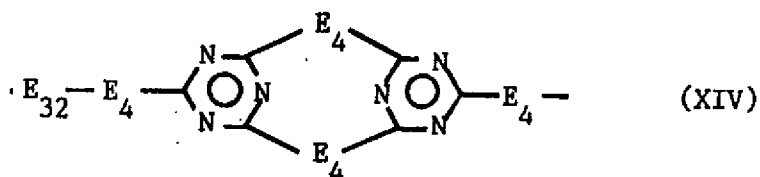


in cui  $R_{32}$  è idrogeno, alchile  $C_1$ - $C_8$ , alchenile  $C_3$ - $C_6$ , fenilalchile  $C_7$ - $C_9$ , acile  $C_1$ - $C_8$  o ( $C_1$ - $C_8$ -alcossi)carbonile,  $E_4$

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

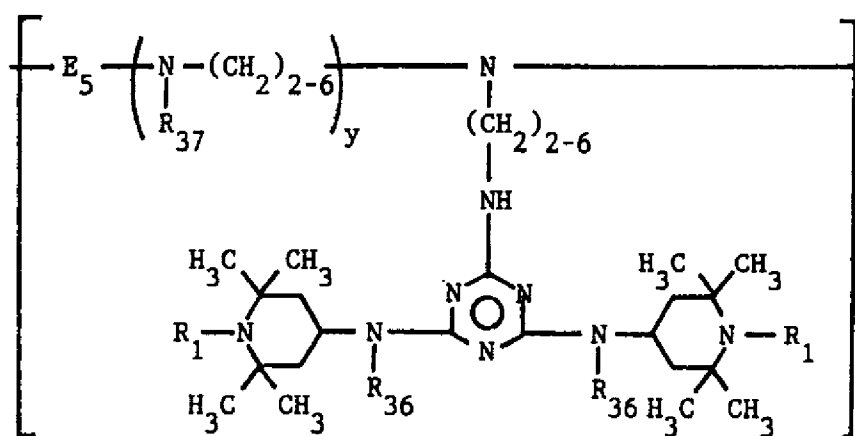


in cui  $R_{34}$  è come prima definito per  $R_7$ ,  $R_{35}$  è alchilene  $C_2-C_{12}$ , cicloesilene, cicloesilenedimetilene, metilenedi-cicloesilene, xililene, alchilene  $C_4-C_{12}$  interrotto da 1, 2 o 3 atomi di ossigeno o da un gruppo  $>N-CH_3$ ,  $R_1$  è come prima definito e  $x$  è zero 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)



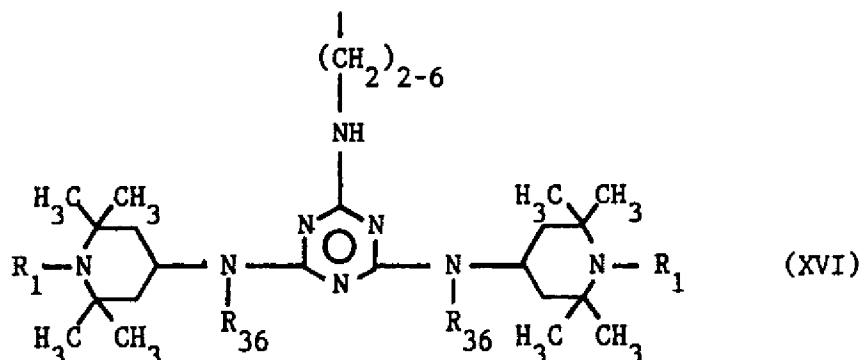
e  $w$  è un numero da 1 a 20;

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)



(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  $C_2-C_4$  sostituito con OH in posizione 2, 3 o 4 sono 2-idrossietile, 2-idrossipropile, 3-idrossipropile, 2-idrossibutile, 4-idrossibutile.


Esempi di alchile  $C_2-C_4$  sostituito con alcossi  $C_1-C_3$  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  $C_2-C_4$  sostituito con di( $C_1-C_4$ -alchil)ammino in posizione 2, 3 o 4 sono 2-dimetilamminoetile, 2-dietilamminoetile, 3-dimetilamminopropile, 3-dietilamminopropile, 3-dibutilamminopropile, 4-dietilamminobutile.

3-Dimetilamminopropile e 3-dietilamminopropile sono preferiti.

Quando  $R_2$  è alchile  $C_2-C_4$  sostituito in posizione 2, 3 o 4 con un gruppo eterociclico azotato a 5-7 termini, esempi rappresentativi sono gruppi di formula   $N-(CH_2)_{2-4}-$  in cui G è legame diretto, -O-, -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

  $N-(CH_2)_{2-3}-$  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  $C_5-C_8$ , in particolare eptossi e ottossi sono preferiti per  $R_1$ ,  $R_3$ .

Quando  $R_1$ ,  $R_3$  sono cicloalcossi  $C_5-C_8$ , esempi rappresentativi sono ciclopentossi, cicloesossi, cicloeptossi, cicloottossi.

Ciclopentossi e cicloesossi sono preferiti.

Quando i vari sostituenti sono cicloalchile  $C_3-C_{12}$ , essi sono non sostituiti o sostituiti con 1, 2 o 3 alchili  $C_1-C_4$ ; 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  $C_7-C_9$ , essi sono non sostituiti o sostituiti sul fenile con 1, 2 o 3 alchili  $C_1-C_4$ ; esempi rappresentativi sono benzile, metilbenzile, dimetilbenzile, t-butilbenzile, 2-feniletile. Benzile è preferito.

$R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_{10}$ , come acile contenente fino a 8 atomi di carbonio, possono essere un gruppo alifatico o aromatico.

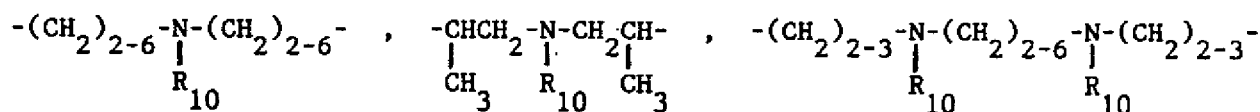
Esempi rappresentativi sono formile, acetile, propionile, butirile, pentanoile, esanoile, eptanoile, ottanoile, benzoile, acrilioile o crotonile. Acetile è preferito.

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

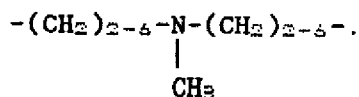
5-7 termini, detto gruppo può contenere un altro eteroatomo, per esempio azoto o ossigeno; esempi rappresentativi sono 1-pirrolidile, 1-piperidile, 4-morfolinile, 4-metil-1-piperazinile, 1-esaidroazepinile. 4-Morfolinile è preferito. Esempi di alchilene contenente fino a 12 atomi di carbonio sono etilene,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

Esempi di alchilene  $C_4-C_{12}$  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  $R_7$  è alchilene  $C_4-C_{12}$  interrotto da 1 o 2 gruppi  $>N-R_{10}$ , esempi rappresentativi sono i gruppi



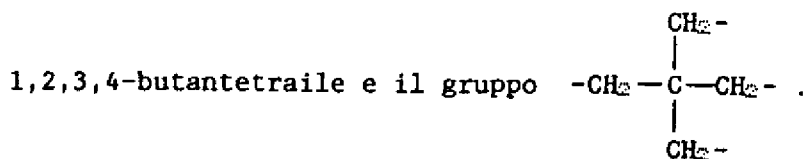
Quando  $R_{10}$  è alchilene  $C_4-C_{12}$  interrotto da un gruppo  $>N-CH_3$ , esempio rappresentativo è il gruppo di formula



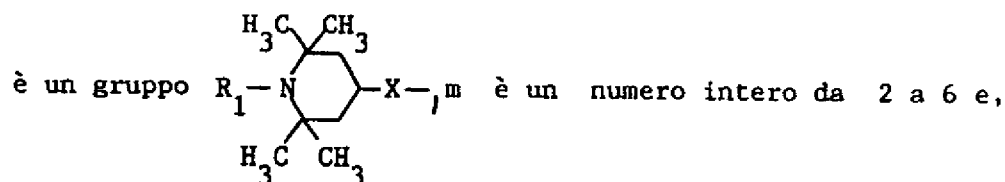
Per  $A_{12}$ , esempi di diacile contenente fino a 12 atomi di carbonio sono ossalile, malonile, succinile, glutarile, adipoil, sebacoile, isoftaloile, tereftaloile.



Per  $R_{27}$ , esempi preferiti di alcantetraile  $C_4-C_{12}$  sono



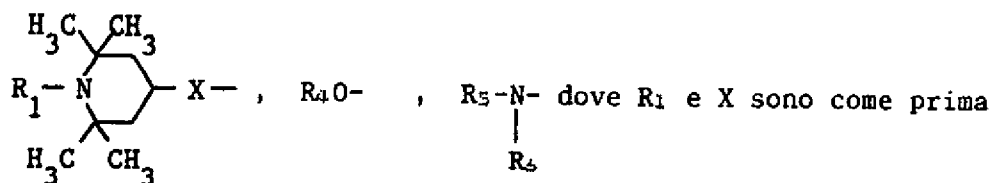
Composti preferiti contenenti gruppi di formula (I), che possono essere impiegati secondo la presente invenzione, sono quelli di formula (II) in cui  $R_1$  è idrogeno, metile, allile, benzile o acetile,  $X$  è  $-O-$  o  $>N-R_2$ ,  $R_2$  è idrogeno, alchile  $C_1-C_{12}$ , alchile  $C_2-C_3$  sostituito 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  $>N-R_7$  con  $R_7$  idrogeno, alchile  $C_1-C_{12}$ , cicloesile, benzile o un gruppo di formula (III),  $R_7$  è alchilene  $C_2-C_4$ , cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene, xililene, alchilene  $C_4-C_{10}$  interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da 1 o 2 gruppi  $>N-R_{10}$  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 
$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \\ | \\ \text{R}_7 \end{array}$$

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  $C_2-C_3$  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  $C_2-C_4$ ,  $t$  è zero,  $R_{23}$  e  $R_{24}$  sono come prima definito per  $R_7$  e  $A_{12}$  è diacile alifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio o un gruppo  $-COO(CH_2)_{4-6}OOC-$ , quando  $m$  è 5 o 6,  $Z$  è un gruppo di formula (IX) in cui  $R_{33}$  e  $R_{31}$  sono come prima definito per  $R_7$ ,  $R_{27}$ ,  $R_{30}$ , 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  $R_{33}$ ,  $R_{27}$ ,  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  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

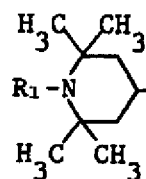


definito per  $R_2$ , oppure  $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{R}_6 \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$  è 4-morfolinile,  $E_1$ ,  $E_3$ ,

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  $-COO(CH_2)_{4-6}OOC-$  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 (XIIIa) o (XIIIb) in cui  $R_{34}$  è come prima definito per  $R_9$ ,  $R_{35}$  è alchilene  $C_2-C_6$ , cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene, 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,  $R_{32}$  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,  $R_{34}$  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  $C_2-C_4$ .

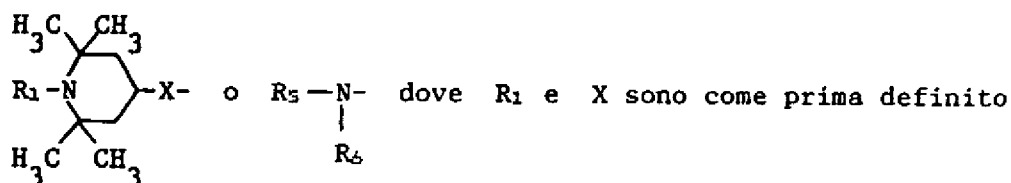
Composti particolarmente preferiti contenenti gruppi di formula (I), che possono essere impiegati secondo la presente invenzione, sono quelli di formula (II) in cui  $R_1$  è idrogeno o metile, X è  $>N-R_2$ ,  $R_2$  è alchile  $C_1-C_3$ , 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile, Y è un gruppo



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  $>N-R_7$  con  $R_7$  idrogeno, alchile  $C_1-C_4$ , 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, metilenedicicloesilene, 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  $(C_1-C_4\text{-alcossi})$ carbonile, oppure  $Z$  è un gruppo  $-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N-(CH_2)_m-NH-$ , 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  $R_{24}$  sono come prima definito per  $R_7$  e  $A_{12}$  è diacile alifatico  $C_2-C_{10}$  o un gruppo  $-COO(CH_2)_{4-6}OOC-$ ;

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  $C_1-C_9$ , oppure  $R_5$  è anche idrogeno, oppure  $R_5-N-$  è 4-morfolinile,  $E_1$  è un gruppo

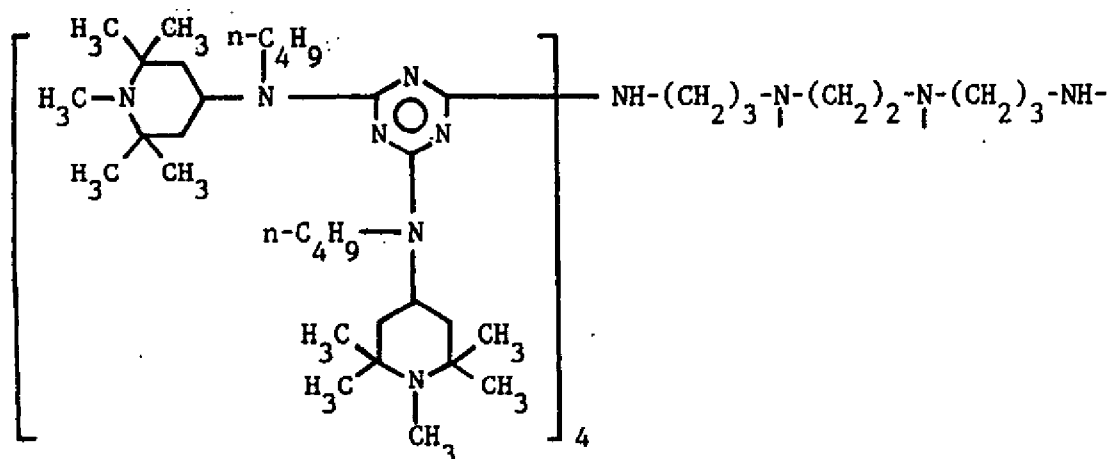
$$\begin{array}{c} | \\ R_6 \end{array}$$

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  $(C_1-C_2\text{-alcossi})\text{carbonile}$   $E_4$  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,  $R_{36}$  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  $C_2-C_4$ .

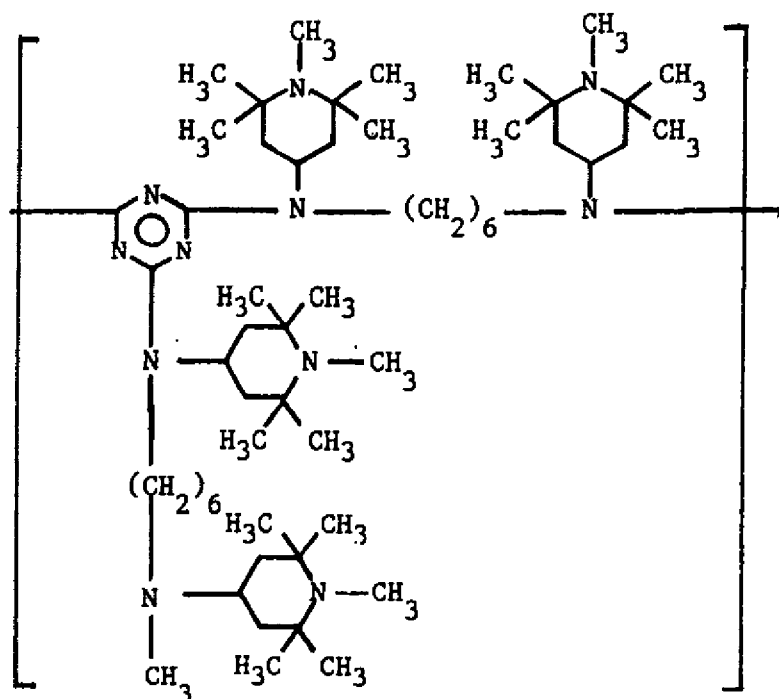
Composti A) di particolare interesse utilizzabili secondo la presente invenzione sono:

A1)

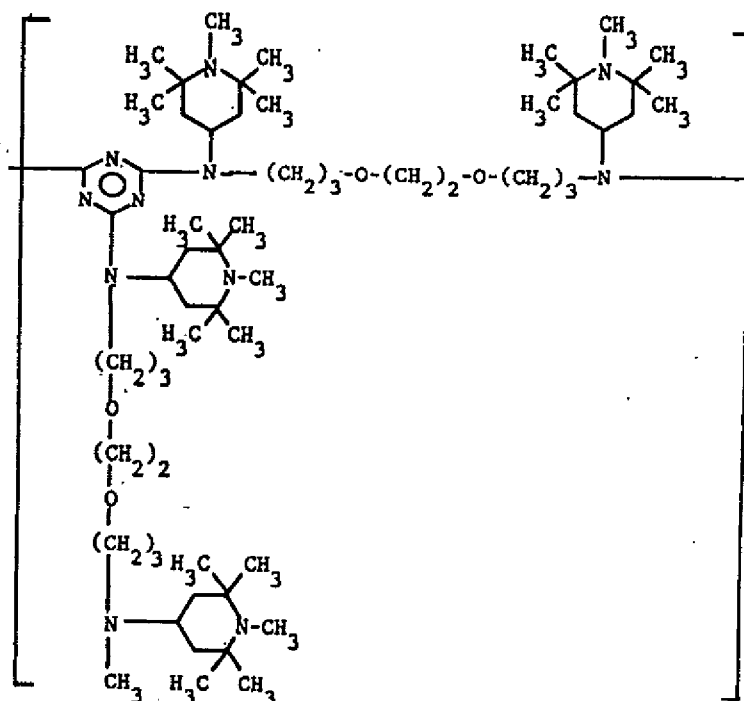


$$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 - \text{N} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 - \text{N} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ (\text{CH}_2)_4 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} \end{array}$$
\*c1nc2c(nc1)nc(C(C)C)nc2C(C)C.CC1(C)CC(C(C)C)N(C1)CC2(C)CC(C(C)C)N(C2)CCCCC3N(C3)C4=NC=NC=C4\*\*c1nc2nc(N3CCOCC3)cnc2n1CCCCCCN4C(C)(C)CNC(C)(C)C4

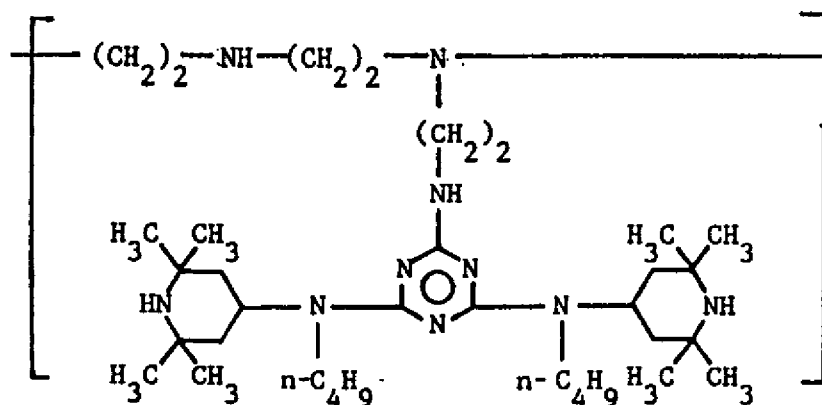
A5) oligomeri con peso molecolare tra 1.500 e 4.000 contenenti  
l'unità ripetitive di formula



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. Particolarmente 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-( $\alpha$ -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-amilidrochinone

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-( $\alpha$ -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-( $\alpha$ -metilbenzil)-4-nonilfenolo]

2,2'-metilene-bis[6-( $\alpha,\alpha$ -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-dodecilmercapto-  
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-butyl-2'-idrossi-5'-metilbenzil)-6-t-butyl-4-metilfenil]tereftalato.

1.5 Composti benzilici, per esempio

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

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

isoottil 3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil mercaptoacetato

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

1,3,5-tris(3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzil) isocianurato

1,3,5-tris(4-t-butyl-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil) isocianurato

diottadecil 3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzilfosfonato

calcio monoetil 3,5-di-t-butyl-4-idrossibenzilfosfonato

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

1.6 Acilamminofenoli, per esempio

4-idrossianilide dell'acido laurico

4-idrossianilide dell'acido stearico

2,4-bis(ottilmercapto)-6-(3,5-di-t-butyl-4-idrossianilino)-s-triazina ottil N-(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil) carbammato.

1.7 Esteri dell'acido  $\beta$ -(3,5-di-t-butyl-4-idrossifenil) propionico

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

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

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

1.9 Esteri dell'acido  $\beta$ -(3,5-dicicloesil-4-idrossifenil) propionico

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

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

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

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

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( $\alpha,\alpha$ -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-butil-  
benzoil)-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  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato, isoottil  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -  
difenil- acrilato, metil  $\alpha$ -carbometossicinnamato, metil  
 $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil p-metossicinnamato, butil  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-  
p-metossicinnamato, metil  $\alpha$ -carbometossi-p-metossicinnamato e  
N-( $\beta$ -carbometossi- $\beta$ -cianovinil)-2-metilindolina.

## 2.5 Composti del nichel, per esempio

complessi del nichel di 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametil-  
butil)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-metil-fenil-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-triazina, 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-butyl-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, trilauril fosfito,  
triottadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito,  
tris(2,4-di-t-butylfenil) fosfito, diisodecil pentaeritritol  
difosfito, bis(2,4-di-t-butylfenil) pentaeritritol difosfito,  
tristearil sorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-di-t-butylfenil)-  
4,4'-difenilendifosfonito, 3,9-bis(2,4-di-t-butylfenossi)-  
2,4,8,10-tetraossa-3,9-difosfaspiro[5.5]-undecano.

4bis. Idrossilammine, per esempio,

dibenzilidrossilammina, diotttilidrossilammina,  
didodecilidrossilammina, ditetradecilidrossilammina,  
diesadecilidrossilammina, diottadecilidrossilammina,  
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  $\beta$ -tiodipropionico, ad esempio, estere  
laurilico, stearilico, miristilico o tridecilico, mercapto-  
benzimidazolo o sale di zinco del 2-mercaptobenzimidazolo,

zinco dibutilditiocarbammato, diottadecil disolfuro, pentaeritritol tetrakis( $\beta$ -dodecilmercapto)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,

melamina, polivinilpirrolidone, diciandiamide, 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:

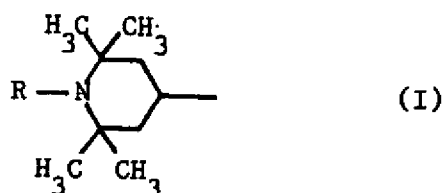
TABELLA 1

Esempio N°	composto (A)	composto (B) (g)	T50 (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 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, O•, OH, alcossi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalcossi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alchenile C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, fenilalchile C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 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:

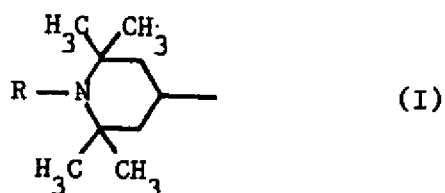
TABELLA 1

Esempio N°	composto (A)	composto (B) (g)	T50 (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)

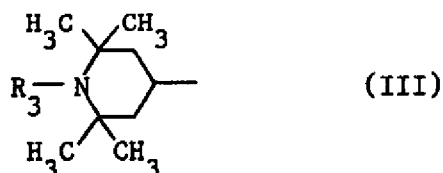


in cui R è idrogeno, alchile C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, O•, OH, alcossi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, cicloalcossi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alchenile C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, fenilalchile C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> o

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

$$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 - \text{N} \quad \text{---} \text{X} \quad \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \text{---} \text{Z} \quad (\text{II})$$

X è -O- o >N-R<sub>2</sub> dove R<sub>2</sub> è idrogeno, alchile C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alchile C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> sostituito in posizione 2,3 o 4 con OH, con alcossi C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, con di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchil)ammino, o con un gruppo eterociclico azotato a 5-7 termini con la valenza libera sull'atomo di azoto, cicloalchile C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, fenilalchile C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, tetraidrofurfurile o un gruppo di formula (III)

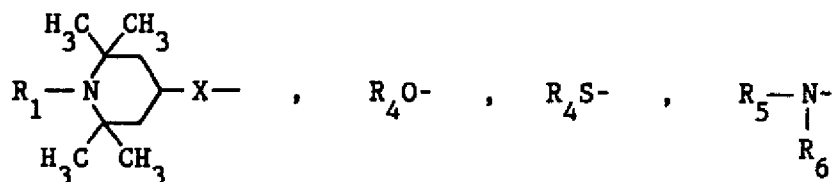


(IVa)

(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



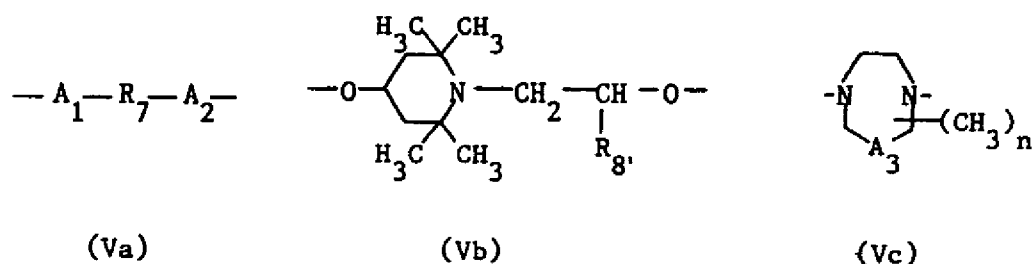
in cui  $R_1$  e X sono come prima definito e  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , uguali o diversi, hanno uno qualsiasi dei significati dati a  $R_2$  con esclusione del significato di gruppo di formula (III), oppure sono alchenile  $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$  o fenile non sostituito o sostituito con 1, 2, o 3 alchili o alcossi  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , oppure  $-\text{N}-\text{R}_6$  è un gruppo  $\begin{array}{c} | \\ \text{R}_5 \end{array}$

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;

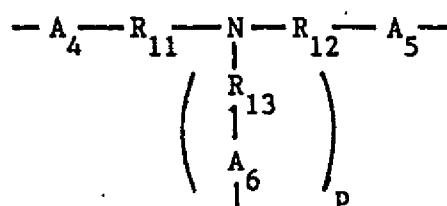
quando m è 2, Z è uno dei gruppi di formula (Va)-(Vc)



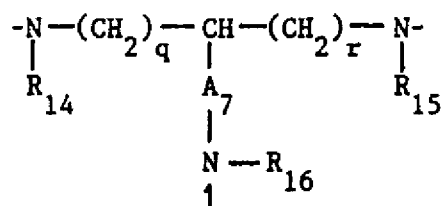
in cui  $A_1$ ,  $A_2$ , uguali o diversi, sono  $-\text{O}-$  o  $>\text{N}-\text{R}_9$  con  $R_9$  idrogeno, alchile  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ , cicloalchile  $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ , fenilachile  $\text{C}_7 - \text{C}_9$  o un gruppo di formula (III),  $R_7$  è alchilene  $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$ , cicloesilene, cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene,

isopropilidenedicicloesilene, fenilene, isopropilidenedi-fenilene, 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  $C_1-C_{18}$ , cicloalchile  $C_3-C_{12}$ , fenilalchile  $C_7-C_9$  o un gruppo di formula (III) oppure, quando  $A_1$  e  $A_2$  sono entrambi  $>N-R_9$ ,  $R_{10}$  è anche idrogeno, acile  $C_1-C_8$  o  $(C_1-C_8\text{-alcossi})\text{carbonile}$ , oppure  $R_7$  o  $A_1R_7$  sono, rispettivamente, un gruppo  $-(CH_2)_{2-3}-N(CH_2)_{2-3}$  o un gruppo  $-N(CH_2)_{2-3}$ ,  $R_9$  è alchile  $C_1-C_8$ ,  $A_2$  è un legame diretto o  $CH_2$  e  $n$  è zero, 1, 2 o 3;

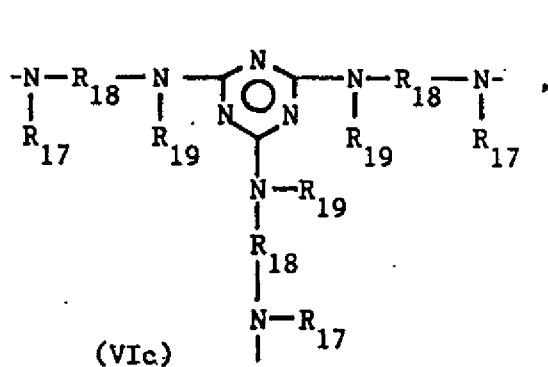
quando  $m$  è 3,  $Z$  è uno dei gruppi di formula (VIa)-(VIe)



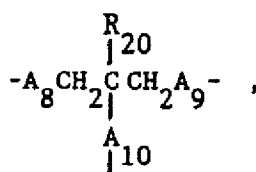
(VIa)



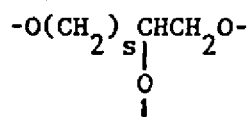
(VIb)



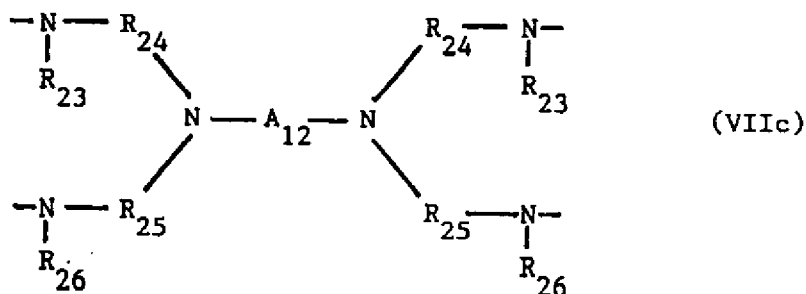
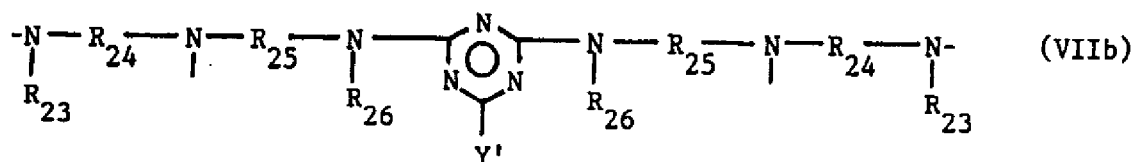
(VIc)



(VIId)

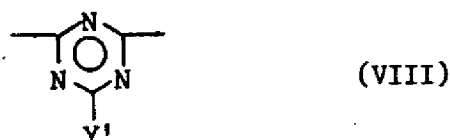


(VIe)

$$\begin{array}{c} \text{---A}_{11}\text{---R}_{21}\text{---N---R}_{22}\text{---N---R}_{21}\text{---A}_{11}\text{---} \\ \left( \begin{array}{c} \text{R}_{21} \\ | \\ \text{A}_{11} \end{array} \right)_+ \quad \left( \begin{array}{c} \text{R}_{21} \\ | \\ \text{A}_{11} \end{array} \right)_+ \end{array} \quad (\text{VIIa})$$


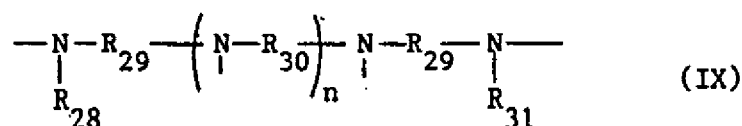
38

$R_{25}$ , uguali o diversi, sono alchilene  $C_2-C_6$ ,  $t$  è zero o 1,  
 $R_{23}$ ,  $R_{24}$ , uguali o diversi, sono come prima definito per  $R_7$ ,  
 $Y'$  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  
 $-COO(CH_2)_{4-6}OOC-$  o un gruppo di formula (VIII)

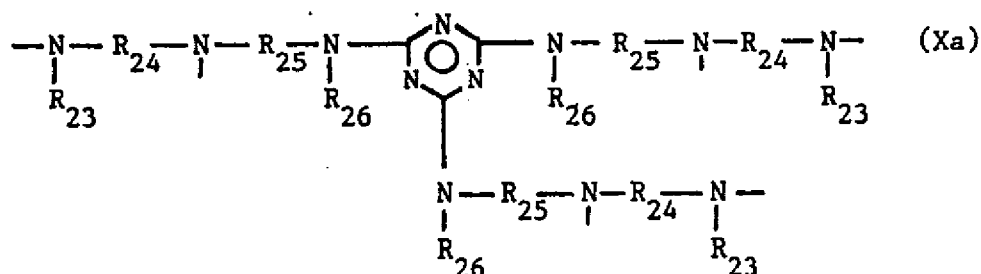


dove  $Y'$  è come prima definito e  $R_{27}$  è alcantetraile  $C_4-C_{12}$ ;

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  $R_7$ ,  $R_{29}$ ,  $R_{30}$ , 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)





(Xb)

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---N---R}_{29}\text{---N---R}_{30}\text{---N---A}_{12}\text{---N---R}_{30}\text{---N---R}_{29}\text{---N---} & & (\text{Xc}) \\ | & & | & & | & & | \\ \text{R}_{28} & & & & \text{R}_{29} & & \text{R}_{28} \\ & & | & & | & & \\ & & \text{---N---} & & \text{---N---} & & \\ & & | & & | & & \\ & & \text{R}_{31} & & \text{R}_{31} & & \end{array}$$

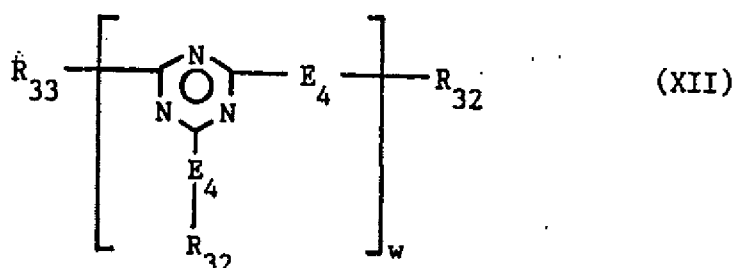
con  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ ,  $R_{26}$ ,  $R_{28}$ ,  $R_{29}$ ,  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  e  $A_{12}$  come prima  
definito;

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

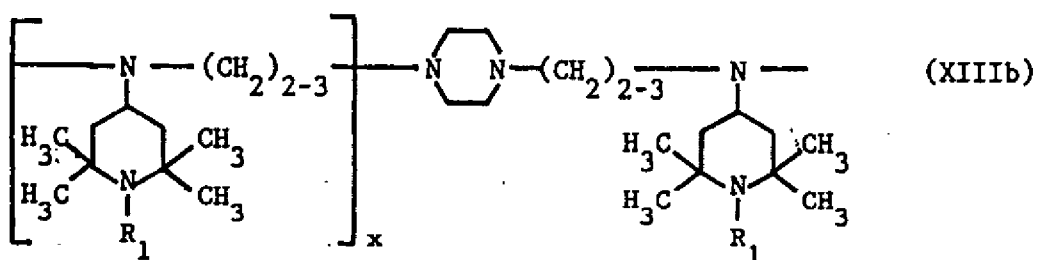
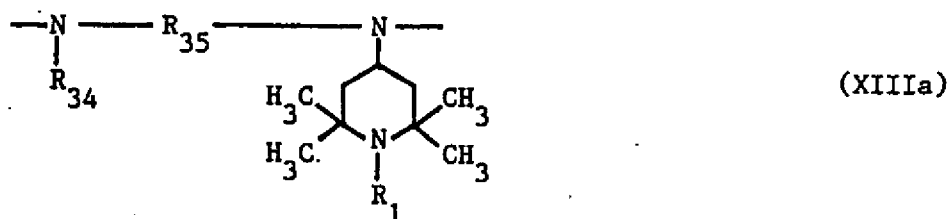
$$\left[ \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{E}_1 \text{---} (\text{E}_2 \text{---} \text{E}_3)_v \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ | \\ \text{Y}'' \end{array} \right] \quad (\text{XI})$$

in cui  $Y''$  è come prima definito per  $Y$ ,  $E_1$ ,  $E_3$ , uguali o diversi, sono gruppi di formula  $(V_a)-(V_c)$ ,  $E_2$  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);

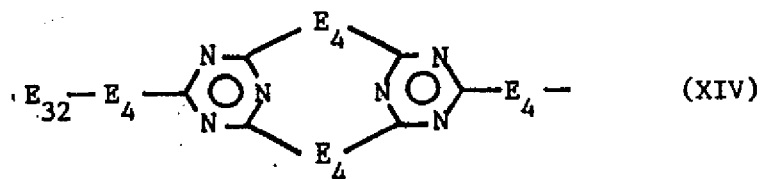
c) oligomeri di formula (XII)



in cui  $\text{R}_{32}$  è idrogeno, alchile  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alchenile  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , fenilalchile  $\text{C}_7\text{-C}_9$ , acile  $\text{C}_1\text{-C}_3$  o  $(\text{C}_1\text{-C}_3\text{-alcossi})\text{carbonile}$ ,  $\text{E}_4$  è un gruppo di formula (XIIIa) o (XIIIb)

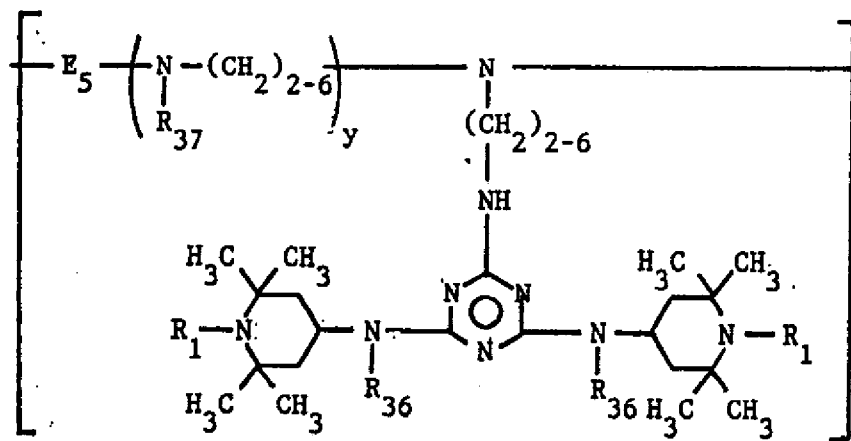


in cui  $\text{R}_{34}$  è come prima definito per  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_{35}$  è alchilene  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , cicloesilene, cicloesilenedimetilene, metilenedi-cicloesilene, xililene, alchilene  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  interrotto da 1, 2 o 3 atomi di ossigeno o da un gruppo  $>\text{N-CH}_3$ ,  $\text{R}_1$  è come prima definito e  $x$  è zero o 1,  $\text{R}_{33}$  è OH, ONa, OK, alcossi  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , alchenilossi  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , fenilalcossi  $\text{C}_7\text{-C}_9$ , acilossi  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , un gruppo  $\text{R}_{32}\text{-E}_4\text{-}$  o un gruppo di formula (XIV)



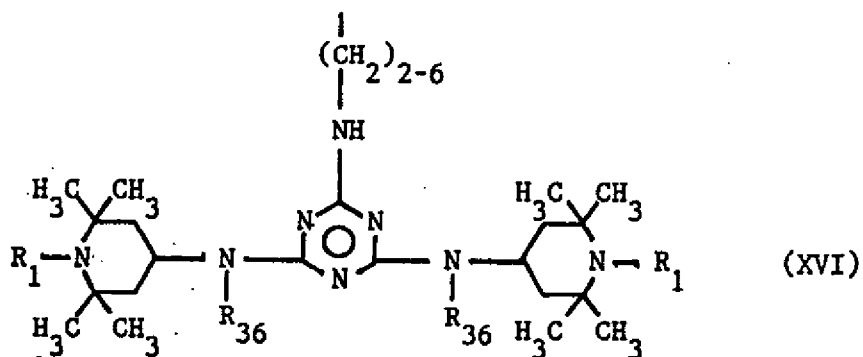
e w è un numero da 1 a 20;

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



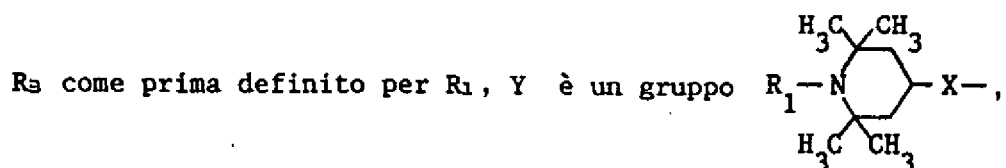
(XV)



in cui R<sub>1</sub> è come prima definito, R<sub>34</sub> è come prima definito per  
R<sub>2</sub>, R<sub>37</sub> è idrogeno, alchile C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 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  $C_2-C_6$ .

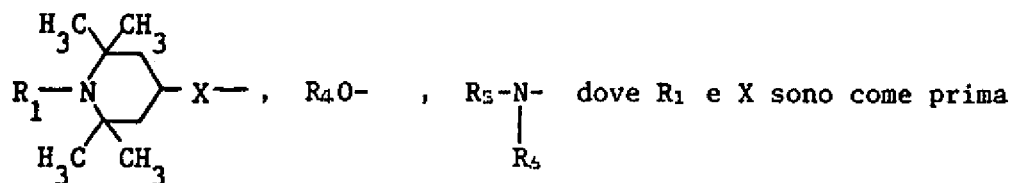
3. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui i composti (A) contenenti gruppi di formula (I) sono scelti nel gruppo costituito da composti di formula (II) in cui  $R_1$  è idrogeno, metile, allile, benzile o acetile, X è  $-O-$  o  $>N-R_2$ ,  $R_2$  è idrogeno, alchile  $C_1-C_{12}$ , 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



m è un numero intero da 2 a 6 e, quando m è 2, Z è un gruppo di formula (Va) in cui  $A_1$  e  $A_2$  sono  $>N-R_9$  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  $>N-R_{10}$  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  $-N$    $-N-(CH_2)_2-N-$ , quando m è 3, Z è un gruppo 

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  $R_7$  e  $A_{12}$  è diacile alifatico o aromatico contenente fino a 10 atomi di carbonio o un gruppo  $-COO(CH_2)_{4-6}OOC-$ , quando  $m$  è 5 o 6,  $Z$  è un gruppo di formula (IX) in cui  $R_{28}$  e  $R_{31}$  sono come prima definito per  $R_7$ ,  $R_{29}$ ,  $R_{30}$ , 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  $R_{28}$ ,  $R_{29}$ ,  $R_{30}$ ,  $R_{31}$  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



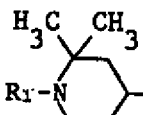
come prima definiti e  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ , uguali o diversi, sono come prima definito per  $R_2$ , oppure  $-\text{N}-\text{R}_6$  è 4-morfolinile,  $E_1$ ,  $E_3$ ,

$$\begin{array}{c}
 | \\
 \text{R}_5
 \end{array}$$

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  $-COO(CH_2)_{4-6}OOC-$  o un gruppo di formula (VIII) dove  $Y'$  ha uno qualsiasi dei significati dati a  $Y''$  e  $v$  è zero, 1 o

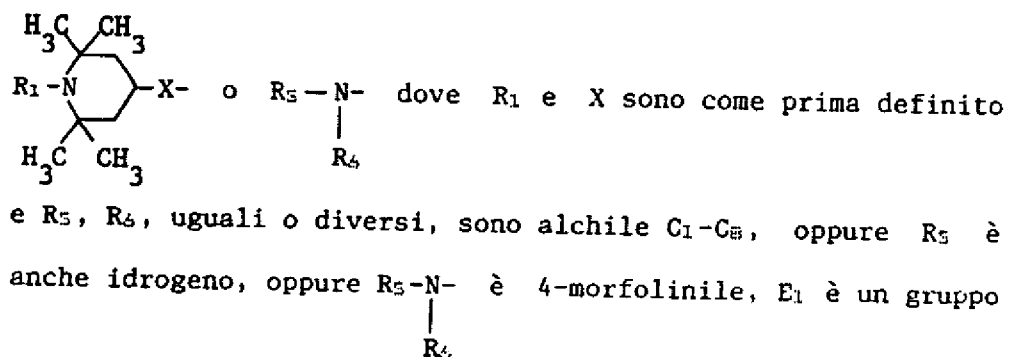
2, con la condizione che almeno un gruppo di formula (III) sia presente in ciascuna unità ripetitiva di formula (XI); oligomeri di formula (XII) in cui  $R_{32}$  è idrogeno, alchile  $C_1-C_4$ , acile  $C_1-C_4$  o  $(C_1-C_4\text{-alcossi})\text{carbonile}$ ,  $E_4$  è un gruppo di formula (XIIIa) o (XIIIb) in cui  $R_{34}$  è come prima definito per  $R_9$ ,  $R_{35}$  è alchilene  $C_2-C_6$ , cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene, alchilene  $C_6-C_{10}$  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  $>N-R_2$ ,  $R_2$  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  $R_1-N$  ,  $m$  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

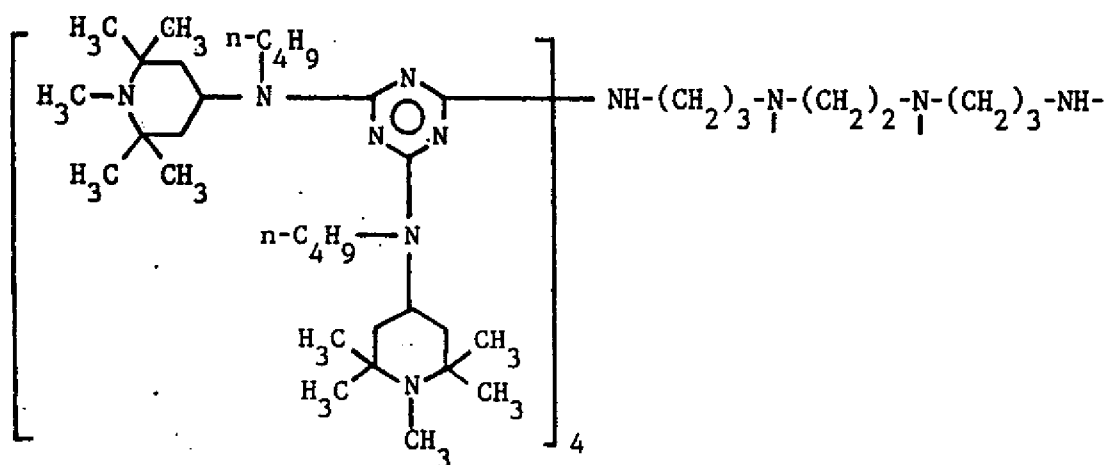
$>N-R_9$  con  $R_9$  idrogeno, alchile  $C_1-C_4$ , 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile,  $R_7$  è alchilene  $C_2-C_6$ , cicloesilenedimetilene, metilenedicicloesilene, xililene, alchilene  $C_4-C_{10}$  interrotto da 1 o 2 atomi di ossigeno o da un gruppo  $>N-R_{10}$ , dove  $R_{10}$  è idrogeno, metile, cicloesile, benzile, acile  $C_1-C_4$  o  $(C_1-C_4\text{-alcossi})\text{carbonile}$ , oppure  $Z$  è un gruppo  $-N\text{---}N-(CH_2)_2-NH-$ , 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  $R_{24}$  sono come prima definito per  $R_9$  e  $A_{12}$  è diacile alifatico  $C_2-C_{10}$  o un gruppo  $-COO(CH_2)_{4-6}OOC-$ ; 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

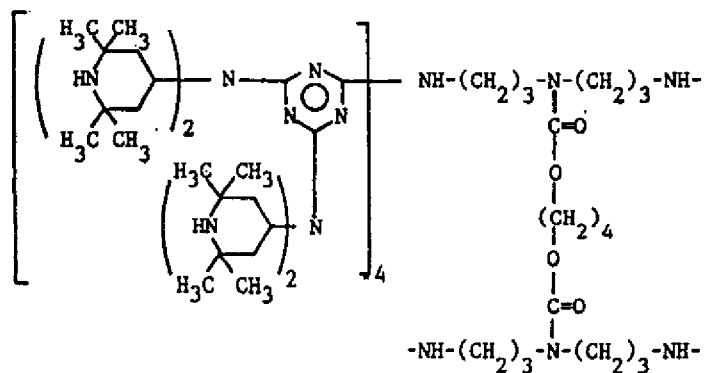
formula (XII) in cui  $R_{32}$  è idrogeno, metile, acetile o  $(C_1-C_2\text{-alcossi})\text{carbonile}$   $E_4$  è un gruppo di formula (XIIIa) in cui  $R_{34}$  è 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile o 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidile,  $R_{35}$  è alchilene  $C_2-C_6$  o alchilene  $C_8-C_{10}$  interrotto 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  $R_2$ ,  $R_{37}$  è idrogeno o un gruppo di formula (XVI),  $y$  è 1 e  $E_5$  è alchilene  $C_2-C_6$ .

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

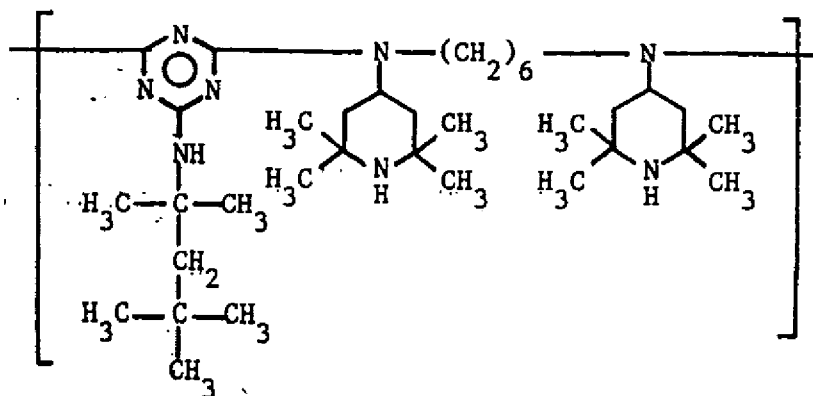


6. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula

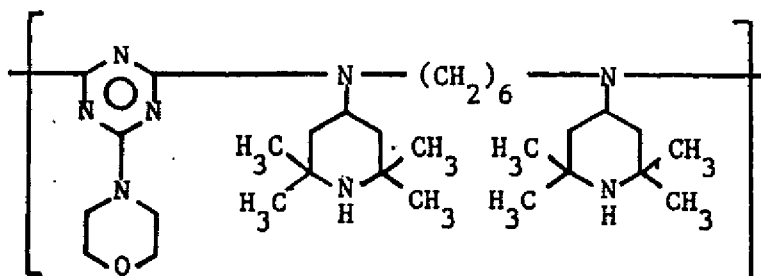




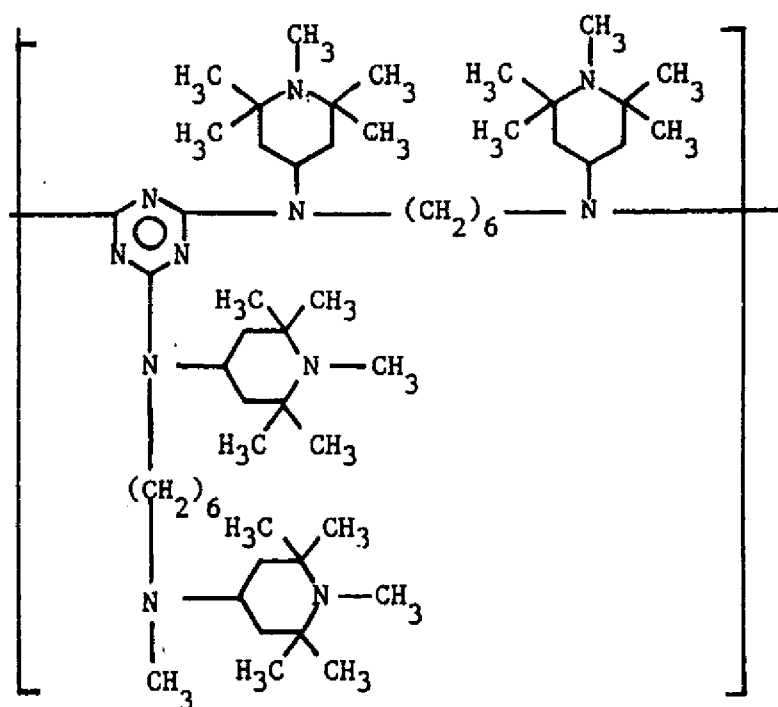
7. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



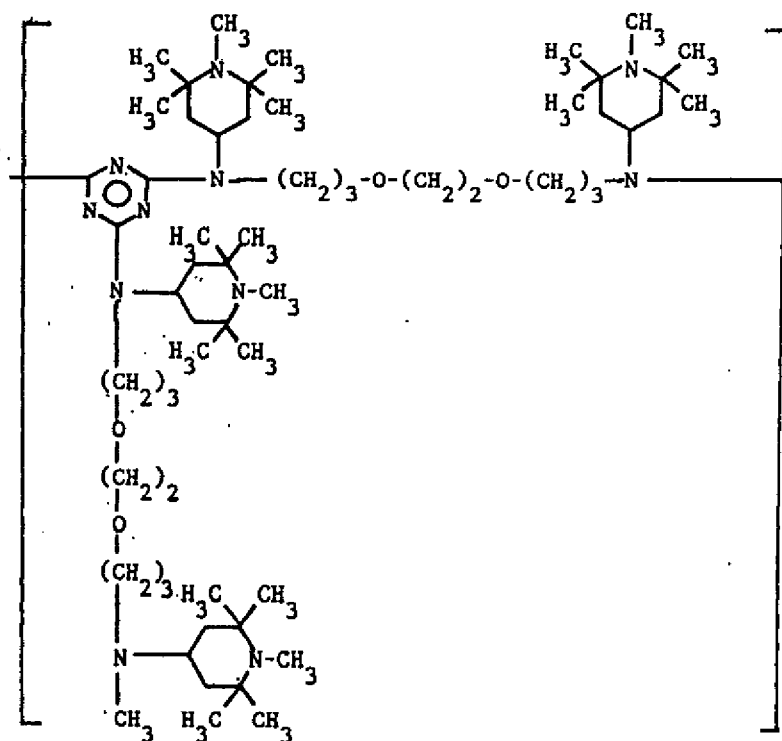
8. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



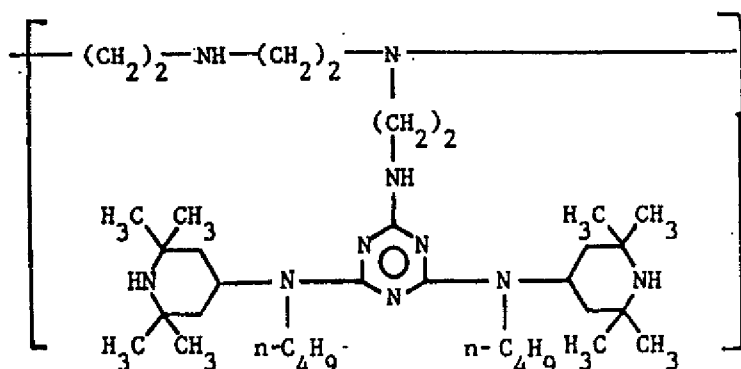
9. Composizione stabilizzante secondo la rivendicazione 1 in cui il composto (A) è quello di formula



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 MAR 1990

p. CIBA-GEIGY SPA

Il Mandatario

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

