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

UIBM

DOMANDA NUMERO	**101994900378467**
Data Deposito	**07/07/1994**
Data Pubblicazione	**07/01/1996**

Priorità	2050/93-9
Nazione Priorità	CH
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D		

Titolo

S-TRIAZINE FENOLICHE

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: CIBA-GEIGY AG.

di nazionalità: svizzera

con sede in: BASILEA (Svizzera)

- 7 LUG. 1994
1414
MI 94 A 001415

L'invenzione riguarda nuove s-triazine fenoliche, il loro impiego come stabilizzanti per prodotti organici sensibili nei confronti di una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce e riguarda anche composizioni che contengono i nuovi composti.

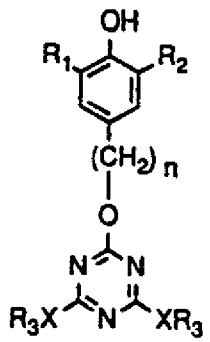
Nel brevetto US 4,584,265 viene descritto un materiale di registrazione per fotografia a colori, che contiene s-triazin-derivati come stabilizzanti. Dal brevetto US 4,161,592 sono note 1,3,5-triazine aventi almeno un gruppo amminico e un gruppo fenolico dotato di impedimenti sterici come fotostabilizzanti e come antiossidanti per materiali polimeri.

Inoltre, sussiste la necessità di stabilizzanti efficaci per prodotti organici sensibili nei confronti di una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce.

Sorprendentemente, si è ora trovato che determinati composti di s-triazine fenoliche possiedono eccellenti proprietà di agenti stabilizzanti per questi

substrati.

Oggetto dell'invenzione sono, pertanto, composti di formula I

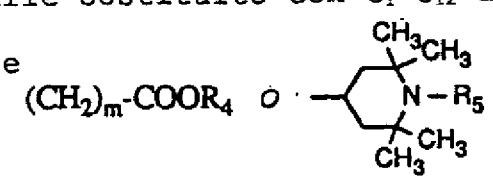


(I)

in cui R_1 e R_2 indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1-C_{24}-alchile, C_1-C_4-alchile sostituito con fenile, C_5-C_8-cicloalchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, fenile non sostituito oppure fenile sostituito con C_1-C_4-alchile, non entrambi i radicali R_1 e R_2 essendo idrogeno,

n indica un numero compreso tra 3 e 8,

R_3 è C_1-C_{18}-alchile, C_2-C_8-alchile interrotto con -O-, -S- oppure -NR_4-, è C_5-C_8-cicloalchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, è C_1-C_4-alchile sostituito con fenile, è fenile non sostituito oppure è fenile sostituito con C_1-C_{12}-alchile oppure è un radicale



R_4 indica C_1-C_{18}-alchile, C_5-C_8-cicloalchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, indica

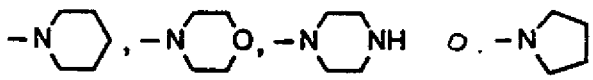
benzile oppure fenile,

R_5 è idrogeno, metile, benzile oppure un radicale $-OR_7$,

m è 1 oppure 2,

X rappresenta O, S oppure NR_6 e

R_6 indica idrogeno oppure C_1-C_{12}-alchile, oppure

R_3 e R_6 , insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati, indicano un radicale 

R_7 indica C_1-C_{12}-alchile.

R_1, R_2, R_3 e R_4, come C_1-C_{18}-alchile, possono essere lineari oppure ramificati e indicano per esempio metile, etile, n-propile, i-propile. n-butile. s-butile, t-butile, i-butile, pentile, esile, ottile, nonile, decile, dodecile oppure ottadecile, R_1 e R_2 come C_1-C_{24}-alchile, possono essere inoltre per esempio icosile, enicosile, docosile oppure tetracosile lineare oppure ramificato. Preferibilmente, R_1 e R_2 sono C_1-C_8-alchile, per esempio C_1-C_4-alchile, in particolare metile oppure t-butile, R_4 è preferibilmente una miscela di isomeri di ottile.

R_6 e R_7 , come C_1-C_{12}-alchile, sono lineari oppure ramificati e indicano per esempio metile, etile, n-propile, i-propile, n-butile, s-butile, t-butile, i-butile, pentile, esile, 2-etilesile, ottile, nonile,

decile oppure dodecile.

R_6 è per esempio C_1-C_8-alchile, preferibilmente C_1-C_4-alchile, in particolare metile.

R_3, come C_2-C_8-alchile interrotto con -O-, -S- oppure $-NR_4-$, indica per esempio un gruppo $-(CH_2)_xOCH_3$, $-(CH_2)_xOC_2H_5$, $-(CH_2O)_xCH_3$, $-(CH_2O)_xC_2H_5$, $-(CH_2CH_2O)_xCH_3$, $-(CH_2CH_2O)_xC_2H_5$, $-(CH_2)_xSCH_3$, $-(CH_2)_xSC_2H_5$, , in cui x rappresenta un numero di 1-20.

R_1, R_2, R_3 e R_4 , come C_5-C_8-cicloalchile, indicano ciclopentile, cicloesile, cicloeptile e cicloottile, in particolare ciclopentile e cicloesile. Se questi radicali sono sostituiti con C_1-C_4-alchile, essi contengono per esempio 1-3, preferibilmente 1-2, in particolare 1 sostituenti alchilici. Esempi sono metilciclopentile, metilcicloesile, dimetilciclopentile ed etilciclopentile.

R_1, R_2 e R_3 , come C_1-C_4-alchile sostituito con fenile, sono per esempio benzile, α,α-dimetilbenzile, α-metilbenzile, 1-feniletile, 2-feniletile, fenilbutile, preferibilmente benzile.

In radicali R_1, R_2 e R_3 nel significato di fenile sostituito con C_1-C_4-alchile, l'anello fenilico contiene per esempio 1-3, preferibilmente 1-2, in particolare 1 sostituenti alchilici. Esempi sono tolile, xilile, mesitile, etilfenile, dietilfenile, propilfe-

nile, isopropilfenile oppure butilfenile. Nel caso di R_3, l'anello fenilico può essere sostituito con C_1-C_{12}-alchile e indica per esempio ottilfenile, nonilfenile oppure dodecilfenile.

R_3 è in particolare C_1-C_{12}-alchile, per esempio C_1-C_8-alchile e $-(CH_2)_m-COOR_4$.

R_5 indica preferibilmente idrogeno oppure metile, in particolare metile.

R_6 è in particolare idrogeno oppure metile.

Si preferiscono composti di formula I, in cui X indica S oppure NR_6, in particolare S.

Ulteriori composti interessanti di formula I sono quelli nei quali n indica un numero compreso tra 4 e 6.

Si devono mettere in evidenza composti di formula I, in cui R_1 e R_2 indipendentemente l'uno dall'altro sono C_1-C_4-alchile oppure cicloesile.

In particolare si preferiscono quei composti di formula I, in cui R_3 indica C_1-C_{18}-alchile, $(CH_2)_mCOOR_4$, benzile oppure fenile, in particolare C_1-C_{18}-alchile oppure $-(CH_2)_mCOOR_4$.

Interessanti composti di formula I sono quelli nei quali R_1 e R_2 indipendentemente l'uno dall'altro sono C_1-C_4-alchile, n indica un numero compreso tra 4 e 6,

R_3 è C_1-C_{12}-alchile oppure è un radicale $-(CH_2)_m-COOR_4$,

R_4 indica C_1-C_{12}-alchile,

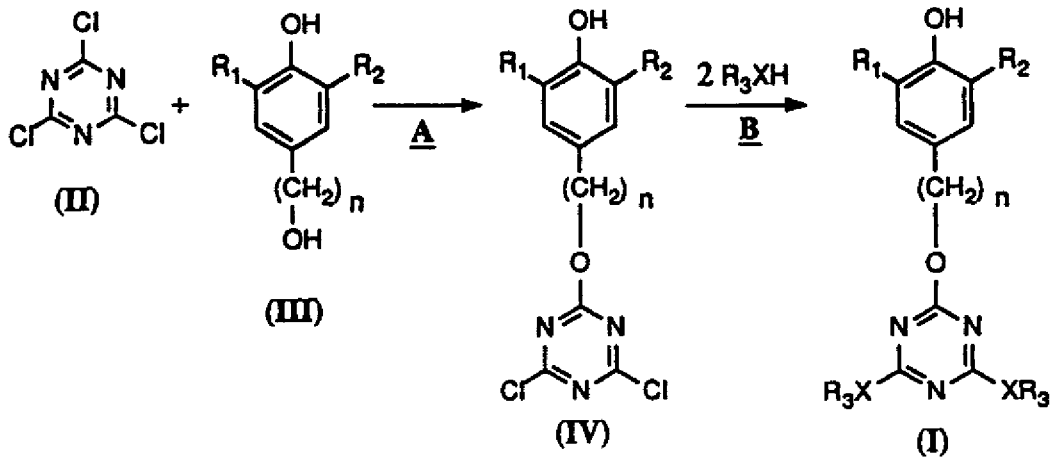
m è 1,

X rappresenta O, S oppure NR_6 e

R_3 e R_6 insieme con l'atomo di azoto al quale sono legati indicano un radicale  o

La reazione di cloruro di cianurile con diversi reagenti protici in generale è nota ed è descritta per esempio in "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Volume 3, Parte 2B, pagina 482 (Pergamon Press, 1884) oppure da W.F. Beech im J. Chem. Soc.(C), 1967, pagine 466-472. Ulteriori indicazioni sono rilevabili per esempio dalla pubblicazione "s-Triazines and Derivatives" di Edwin M. Smolin e Lorence Rapoport in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", (Interscience New York, Londra, 1959), 13, pag. 48 e dal brevetto US 4 161 592.

Così, i composti di formula I possono venire preparati per esempio mediante reazione di cloruro di cianurile(II) con ϖ-(idrossifenil)-alcanoli(III) (Reazione A) e alcoli, mercaptani oppure ammine (Reazione B) secondo il seguente schema di reazione:



in cui R_1, R_2, R_3, X e n sono definiti come indicato sopra nella formula I.

Stadio di reazione A:

Si fa reagire, opportunamente, 1 equivalente di cloruro di cianurile(II) con 1 fino a 1,3 equivalenti del corrispondente alcool fenolico(III) in presenza di una base debole, in un solvente organico.

Come basi si possono impiegare per esempio basi azotate come piridina, trimetilpiridina, trietilammina oppure piperidina, in particolare piridina e trimetilpiridina. Inoltre, sono adatte per esempio basi inorganiche come carbonati di metalli alcalini oppure idrossidi di metalli alcalini. E' opportuno impiegare un equivalente della corrispondente base.

La reazione può venire effettuata, per esempio, in solventi aprotici, per esempio acetone, acetone/acqua, tetraidrofurano oppure dietiletere.

La temperatura della reazione può essere compresa per esempio tra il punto di fusione e il punto di ebollizione della miscela di reazione. La reazione può venire effettuata per esempio a temperature comprese tra 0°C e 80°C, in particolare comprese tra 5°C e 50°C. La purificazione del prodotto ottenuto può venire effettuata anch'essa secondo metodi generalmente usuali, per esempio mediante lavaggio, estrazione con un solvente organico, distillazione, cristallizzazione e/o cromatografia.

La condensazione degli alcoli con cloruro di cianurile può venire effettuata inoltre anche in solventi alto-bollenti, per esempio toluolo oppure xilolo, a temperature comprese tra circa 100°C e circa 150°C. L'acido cloridrico che si forma, in questo procedimento, viene spostato opportunamente mediante un flusso di azoto anidro. Questo procedimento è descritto in Erdöl,Kohle,Erdgas-Petrochem.25,3(1972), pag. 130-135.

Stadio di reazione B:

La reazione dei composti (IV) con alcoli, mercaptani oppure ammine viene effettuata opportunamente in presenza di una base a temperature di 5°C fino a 100°C. Per esempio, è favorevole impiegare di volta in volta almeno 2, però anche più di due, per esempio

2,4 equivalenti molari della rispettiva ammina, del rispettivo alcool oppure del rispettivo mercaptano. Nella reazione dei composti(IV) con ammine è anche possibile effettuare la reazione con almeno 4 equivalenti molari dell'ammina.

Come basi si possono impiegare per esempio basi organiche come trimetilpiridina, ammine terziarie come per esempio trietilammina oppure alcoolati di sodio e alcoolati di litio per esempio metanolato di sodio oppure metanolato di litio. La base viene impiegata opportunamente in lieve eccesso, per esempio 2 fino a 2,4 equivalenti molari. Nella reazione dei composti (IV) con alcoli oppure con fenoli si formano dapprima i corrispondenti alcoolati oppure fenolati di sodio oppure di litio.

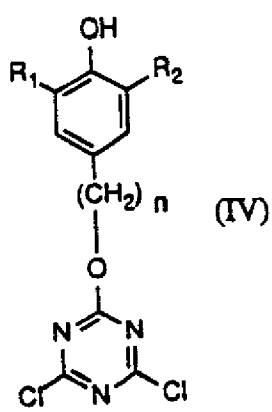
Di regola, è opportuno isolare i prodotti intermedi (IV) dopo lo stadio di reazione A e impiegarli in forma purificata per lo stadio di reazione B immediatamente successivo. Però, è anche possibile effettuare la reazione sotto forma di una reazione monostadio, senza isolamento del prodotto intermedio(IV).

Il cloruro di cianurile, in generale, è noto e il composto è ottenibile in commercio.

Gli ω-(idrossifenil)-alcanoli di formula III possono venire preparati secondo procedimenti noti

oppure in analogia a procedimenti noti. Così, i composti di formula III sono ottenibili per esempio secondo il procedimento descritto in US-A-4 260 832 oppure secondo un procedimento analogo. Successivamente, i corrispondenti fenoli 2,6-disostituiti vengono fatti reagire in presenza di un metallo alcalino, di idrossidi di metalli alcalini oppure di alcossidi di metalli alcalini a temperature di 200°C fino a 300°C asportando l'acqua che si forma nella reazione, con i corrispondenti α,ϖ-alcandioli[HO-$(CH_2)_n$-OH]. Il prodotto può quindi venire isolato secondo metodi tradizionali e può venire impiegato per la reazione con cloruro di cianurile; però, è anche possibile impiegare il prodotto grezzo senza ulteriore purificazione, direttamente per la preparazione di composti di formula I.

I prodotti intermedi diclorotriazine di formula IV



(IV)

in cui R_1 e R_2 indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1-C_{24}-alchile, C_1-C_4-alchile sostituito con fenile, C_5-C_8-cicloalchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, fenile non sostituito oppure fenile sostituito con C_1-C_4-alchile, in cui non entrambi i radicali R_1 e R_2 sono idrogeno e n indica un numero compreso tra 3 e 8,
sono nuovi e pertanto, formano anch'essi oggetto dell'invenzione. Come già indicato sopra, essi sono edotti per la preparazione delle s-triazine fenoliche conformi all'invenzione. I composti di formula IV vengono preparati mediante reazione di cloruro di cianurile(II) con ϖ-(idrossifenil)-alcanoli(III) secondo il metodo descritto sopra.
(Stadio di reazione A).

Come già indicato sopra, i composti di formula I sono adatti per la stabilizzazione di prodotti organici sensibili nei confronti di una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce.

Secondo l'invenzione, pertanto, l'impiego di composti di formula I per la stabilizzazione di un prodotto organico sensibile nei confronti di una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce e anche un procedimento per la stabilizzazione di un prodotto organico sensibile nei confronti di

una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce è caratterizzato dal fatto che a questo prodotto si aggiunge almeno un composto di formula I secondo la rivendicazione 1.

Oggetto dell'invenzione è anche una composizione contenente (a) un prodotto organico sensibile nei confronti di una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce e (b) almeno un composto di formula I.

Esempi di tali prodotti organici (a) sono:

1. Polimeri di monoolefine e diolefine per esempio polipropilene, poliisobutilene, polibutene-1, poli-4-metilpentene-1, poliisoprene oppure polibutadiene e anche polimeri di cicloolefine come per esempio di ciclopentene oppure di norbornene; inoltre polietilene (che eventualmente può essere reticolato), per esempio polietilene di elevata densità (HDPE), polietilene di bassa densità (LDPE), polietilene lineare di bassa densità (LLDPE), polietilene ramificato di bassa densità (VLDPE).

Poliolefine, ossia polimeri di monoolefine come sono indicati a scopo esemplificativo nel paragrafo precedente, in particolare polietilene e polipropilene, possono venire preparati secondo diversi procedimenti, in particolare secondo i seguenti metodi:

a) per mezzo di una reazione a radicali (usualmente a pressione elevata e a temperatura elevata).

b) per mezzo di un catalizzatore, il catalizzatore contenendo usualmente uno o più metalli dei gruppi IVb, Vb, VIb oppure VIII. Questi metalli possiedono usualmente uno o più ligandi, come ossidi, alogenuri, alcoolati, esteri, eteri, ammine, alchili, alchenili e/o arili, che possono essere π- oppure σ-coordinati. Questi complessi di metalli possono essere liberi oppure possono essere fissati su supporti, per esempio su cloruro di magnesio attivato, cloruro di titanio(III), ossido di alluminio oppure ossido di silicio. Questi catalizzatori possono essere solubili oppure insolubili nel mezzo di polimerizzazione. I catalizzatori possono essere attivi come tali nella polimerizzazione oppure si possono impiegare ulteriori attivatori come per esempio metalli-alchili, idruri di metalli, alchilalogenuri di metalli, alchilossidi di metalli oppure alchilossani di metalli, i metalli essendo elementi dei gruppi Ia, IIa e/o IIIa. Gli attivatori possono essere modificati per esempio con ulteriori gruppi di esteri, di eteri, di ammine oppure di silileteri. Questi sistemi di catalizzatori vengono denominati usualmente come metalloceni Phil-

lips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont),oppure come catalizzatori a sito singolo (SSC).

2. Miscele dei polimeri citati sotto 1), per esempio miscele di polipropilene con poliisobutilene, polipropilene con polietilene (per esempio PP/HDPE, PP/LDPE) e miscele di diversi tipi di polietilene (per esempio LDPE/HDPE).

3. Copolimeri di monoolefine e di diolefine tra di loro oppure con altri monomeri vinilici, come per esempio copolimeri etilene-propilene, polietilene lineare di bassa densità (LLDPE) e miscele di questo con polietilene di bassa densità (LDPE), copolimeri propilene-butene-1, copolimeri propilene-isobutilene, copolimeri etilene-butene-1, copolimeri etilene-esene, copolimeri etilene-metilpentene, copolimeri etilene-eptene, copolimeri etilene-ottene, copolimeri propilene-butadiene, copolimeri isobutilene-isoprene, copolimeri etilene-alchilacrilato, copolimeri etilene-alchilmetacrilato, copolimeri etilene-vinilacetato e loro copolimeri con monossido di carbonio, oppure copolimeri etilene-acido acrilico e loro sali (ionomeri), e anche terpolimeri di etilene con propilene e con un diene, come esadiene, diciclopentadiene oppure etilidennorbornene; inoltre miscele di tali copolimeri tra di loro e con i polimeri citati sotto

1), per esempio polipropilene/copolimeri etilene-propilene, LDPE/copolimeri etilene-vinilacetato, LDPE/copolimeri etilene-acido acrilico, LLDPE/copolimeri etilene-vinil acetato e LLDPE/copolimeri etilene-acido acrilico e copolimeri polialchilene/monossido di carbonio strutturati in modo alternato oppure in modo statistico e loro miscele con altri polimeri come per esempio poliammidi.

4. Resine di idrocarburi (per esempio C_5-C_9) ivi comprese loro modificazioni idrogenate (per esempio resine adesivanti) e miscele di polialchileni e di amido.

5. Polistirolo, poli-(p-metilstirolo), poli-(α-metilstirolo).

6. Copolimeri dello stirolo oppure dell'α-metilstirolo con dieni oppure con acrilderivati come per esempio copolimeri stirolo-butadiene, stirolo-acrilonitrile, stirolo-alchilmetacrilato, stirolo-butadiene-alchilacrilato e metacrilato, stirolo anidride dell'acido maleico, stirolo-acrilonitrile-metilacrilato; miscele dotate di elevata resilienza ottenute da copolimeri dello stirolo e a un altro polimero come per esempio un poliacrilato, un polimero dienico, oppure un terpolimero etilene-propilene-diene; e anche copolimeri a blocco dello stirolo come per esem-

pio stirolo-butadiene-stirolo, stirolo-isoprene-stirolo, stirolo-etilene/butilene-stirolo oppure stirolo-etilene/propilene-stirolo.

7. Copolimero ad innesto dello stirolo oppure dell'α-metilstirolo come per esempio stirolo su polibutadiene, stirolo su copolimeri di polibutadiene-stirolo oppure polibutadiene-acrilonitrile, stirolo e acrilonitrile (oppure metacrilonitrile) su polibutadiene; stirolo, acrilonitrile e metilmetacrilato su polibutadiene; stirolo e anidride dell'acido maleico su polibutadiene; stirolo, acrilonitrile e anidride dell'acidomaleico oppure immide dell'acido maleico su polibutadiene; stirolo e immide dell'acido maleico su polibutadiene, stirolo e alchil acrilati oppure alchil metacrilati su polibutadiene, stirolo e acrilonitrile su terpolimeri etilene-propilene-diene, stirolo e acrilonitrile su polialchilacrilati oppure polialchilmetacrilati, stirolo e acrilonitrile su copolimeri acrilato-butadiene e anche loro miscele con i copolimeri citati sotto 6), come sono note per esempio come cosiddetti polimeri ABS-, MBS-, ASA- oppure AES.

8. Polimeri contenenti alogeni come per esempio policloroprene, cloro-caucciù, polietilene clorurato oppure clorosolfonato, copolimeri di etilene e di etilene clorurato, omopolimeri e copolimeri della epiclo-

ridrina, in particolare polimeri ottenuti da composti vinilici contenenti alogeni, come per esempio polivinilcloruro, polivinilidencloruro, polivinilfluoruro, polivinilidenfluoruro; e anche loro copolimeri come vinilcloruro-vinilidencloruro, vinilcloruro-vinilacetato oppure vinilidencloruro-vinilacetato.

9. Polimeri che derivano da acidi α,β-non saturi e da loro derivati, come poliacrilati e polimetacrilati, polimetilmetacrilati, poliacrilammidi e poliacrilonitrili modificati per la resistenza agli urti con butilacrilato.

10. Copolimeri dei monomeri citati sotto 9) tra di loro oppure con altri monomeri non saturi, come per esempio copolimeri acrilonitrile-butadiene, copolimeri acrilonitrile-alchilacrilato, copolimeri acrilonitrile-alcossialchilacrilato, copolimeri acrilonitrile-vinilalogenuro oppure terpolimeri acrilonitrile-alchilmetacrilato-butadiene.

11. Polimeri che derivano da alcoli e ammine non saturi oppure da loro acilderivati oppure acetali come alcool polivinilico, polivinilacetato, polivinilstearato, polivinilbenzoato, polivinilmaleato, polivinilbutirrale, poliallilftalato, poliallilmelammina; e anche loro copolimeri con olefine citate nel punto 1.

12. Omopolimeri e copolimeri di eteri ciclici come

polialchilenglicoli, polietilenossido, polipropilenossido oppure loro copolimeri con bisglicidileteri.

13. Poliacetali come poliossimetilene e anche quei poliossimetileni che contengono comonomeri come per esempio etilenossido; poliacetali che sono modificati con poliuretani, acrilati oppure con MBS termoplastici.

14. Polifenilenossidi e -solfuri e loro miscele con polimeri dello stirolo oppure con poliammidi.

15. Poliuretani che derivano da un lato da polieteri, poliesteri e polibutadieni con gruppi ossidrilici terminali e dall'altro lato derivano da poliisocianati alifatici oppure aromatici e anche loro prodotti precursori.

16. Poliammidi e copoliammidi che derivano da diammine e da acidi bicarbossilici e/o da acidi amminocarbossilici oppure da corrispondenti lattami come poliammide 4, poliammide 6, poliammine 6/6, 6/10,6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliammide 11, poliammide 12, poliammidi aromatiche ottenute partendo da m-xilolo, da una diammina e dall'acido adipico, poliammidi, preparate da esametilendiammina e da acido isoftalico e/o acido tereftalico ed eventualmente da un elastomero come agente modificante,per esempio poli-2,4,4-trimetilesametilen-tereftalammide, poli-m-fenilen-isofta-

lammide, copolimeri a blocco delle poliammidi citate in precedenza con poliolefine, copolimeri di olefine, ionomeri oppure elastomeri legati oppure innestati chimicamente; oppure con polieteri come per esempio con polietilenglicol, polipropilenglicol oppure politetrametilenglicol e inoltre poliammidi oppure copoliammidi modificate con EPDM oppure con ABS; e anche poliammidi condensate durante la lavorazione (sistemi di poliammidi RIM).

17. Poliuree, poliimmidi, poliammido-immidi e polibenzimmidazoli.

18. Poliesteri che derivano da acidi bicarbossilici e da dialcoli e/o da acidi idrossicarbossilici oppure dai corrispondenti lattoni, come polietilentereftalato, polibutilentereftalato, poli-1,4-dimetilolciclo-esantereftalato, poliidrossibenzoati e anche polieteri-esteri a blocco che derivano da polieteri con gruppi ossidrilici terminali, inoltre poliesteri modificati con policarbonati oppure con MBS.

19. Policarbonati e poliesteri-carbonati.

20. Polisolfoni, polieteri-solfoni e polieteri-chetoni.

21. Polimeri reticolati che derivano da un lato da aldeidi e dall'altro lato da fenoli, urea oppure melammina come resine fenolo-formaldeide, resine urea-

formaldeide e resine melammina-formaldeide.

22. Resine alchidiche essiccative e non essiccative.

23. Resine di poliesteri non saturi che derivano da copoliesteri di acidi dicarbossilici saturi e non saturi con alcoli plurivalenti e anche composti vinilici come agenti di reticolazione, e anche loro varianti difficilmente combustibili, contenenti alogeni.

24. Resine acriliche reticolabili che derivano da esteri dell'acido acrilico sostituiti come per esempio da epossiacrilati, uretano-acrilati oppure poliesteri-acrilati.

25. Resine alchidiche, resine di poliesteri e resine di acrilato che sono reticolate con resine di melammina, resine ureiche, poliisocianati oppure con resine epossidiche.

26. Resine epossidiche reticolate che derivano da poliepossidi, per esempio da bis-glicidileteri oppure da diepossidi cicloalifatici.

27. Polimeri naturali come cellulosa, caucciù naturale, gelatina, e anche loro derivati chimicamente trasformati, polimero-omologhi come acetati, propionati e butirrati di cellulosa e anche gli eteri della cellulosa come metilcellulosa; e anche resine della colofonia e derivati.

28. Miscele (polimiscele) dei polimeri citati sopra

come per esempio PP/EPDM, poliammide/EPDM oppure ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilati, POM/PUR termoplastico, PC/PUR termoplastico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 e copolimeri, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Sostanze organiche naturali e sintetiche che rappresentano composti monomeri puri o loro miscele, per esempio oli minerali, grassi, oli e cere animali e vegetali, oppure oli, cere e grassi a base di esteri sintetici (per es. ftalati, adipati, fosfati oppure trimellitati) e anche miscele di esteri sintetici con oli minerali in qualsiasi rapporto di miscelazione, come per esempio vengono impiegate come preparati per filatura, e anche loro emulsioni acquose.

30. Emulsioni acquose di caucciù naturali o sintetici, come per esempio, latice di caucciù naturale oppure latici di copolimeri stirolo-butadiene carbossilati.

Particolarmente preferiti come componente (A) sono polimeri organici sintetici, una miscela di tali polimeri oppure lubrificanti.

Si preferiscono composizioni nelle quali il componente (a) è un elastomero.

Di interesse sono, come componente (a) anche in

ticolare poliolefine oppure polimeri contenenti stirolo.

Si deve mettere in evidenza l'impiego di composti di formula I come antiossidanti in polimeri organici sintetici.

I lubrificanti che vengono presi in considerazione si basano per esempio su oli minerali oppure sintetici oppure su loro miscele. I lubrificanti sono usuali per lo specialista e sono descritti nella letteratura specialistica specifica, per esempio in Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (editore Chemie, Weinheim, 1982), in ScheweKobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (editore Dr. Alfred Hüthih, Heidelberg, 1974) e in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Vol. 13, pagine 85-94 (editore Chemie,Weinheim, 1977).

Le composizioni conformi all'invenzione contengono opportunamente 0,01 fino a 10%, preferibilmente 0,05 fino a 5%, in particolare 0,1 fino a 2%, almeno, di un composto di formula I, riferito al peso totale del prodotto da stabilizzare.

Oltre ai composti di formula I, le composizioni conformi all'invenzione possono contenere ulteriori additivi tradizionali, per esempio:

1.Antiossidanti

1.1. Monofenoli alchilati, per esempio 2,6-di-terz-butil-4-metilfenolo, 2-terz-butil-4,6-dimetilfenolo, 2,6-di-terz-butil-4-etilfenolo, 2,6-di-terz-bu-

til-4-n-butilfenolo, 2,6-di-terz-butil-4-iso-butilfenolo, 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenolo, 2-(α-metilcicloesil)-4,6-dimetilfenolo, 2,6-di-ottadecil-4-metilfenolo, 2,4,6-tri-cicloesilfenolo, 2,6-di-terz-butil-4-metossimetilfenolo, 2,6-di-nonil-4-metilfenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undec-1'-il)-fenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-eptadec-1'-il)-fenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il)-fenolo e loro miscele.

1.2. Alchiltiometilfenoli, per esempio 2,4-di-ottiltiometil-6-terz-butilfenolo, 2,4-diottiltiometil-6-metilfenolo, 2,4-di-ottiltiometil-6-etilfenolo, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenolo.

1.3. Idrochinoni e idrochinoni alchilati, per esempio 2,6-di-terz-butil-4-metossifenolo, 2,5-di-terz-butil-idrochinone, 2,5-di-terz-amil-idrochinone, 2,6-difenil-4-ottadecilossifenolo, 2,6-di-terz-butil-idrochinone, 2,5-di-terz-butil-4-idrossianisolo, 3,5-di-terz-butil-4-idrossianisolo, 3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil-stearato, bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)adipato.

1.4. Tiodifenilereri idrossilati, per esempio 2,2'-tio-bis-(6-terz-butil-4-metilfenolo), 2,2'-tio-bis-(4-ottilfenolo), 4,4'-tio-bis-(6-terz-butil-3-metilfenolo), 4,4'-tio-bis-(6-terz-butil-2-metilfenolo),

4,4'-tio-bis-(3,6-di-sec-amilfenolo), 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-idrossifenil)-disolfuro.

1.5. Alchiliden-bisfenoli, per esempio 2,2'-metilen-bis-(6-terz.butil-4-metilfenolo), 2,2'-metilen-bis-(6-terz.butil-4-etilfenolo), 2,2'-metilen-bis-[4-metil-6-(α-metilcicloesil)-fenolo], 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-cicloesilfenolo), 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4-metilfenolo), 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terz.butilfenolo), 2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-terz.butilfenolo), 2,2'-etiliden-bis-(6-tert.butil-4-isobutilfenolo), 2,2'-metilen-bis-[6-(α-metilbenzil)-4-nonilfenolo], 2,2'-metilen-bis-[6-(α,α-dimetilbenzil)-4-nonilfenolo], 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terz.-butil-fenolo), 4,4'-metilen-bis-(6-terz.butil-2-metilfenolo), 1,1-bis-(5-terz.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-butano, 2,6-bis-(3-tert.butil-5-metil-2-idrossibenzil)-4-metilfenolo, 1,1,3-tris-(5-tert.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-butano, 1,1-bis-(5-tert.butil-4-idrossi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol-bis-[3,3-bis-(3'-terz.-butil-4'-idrossifenil)-butirrato], bis-(3-tert.butil-4-idrossi-5-metil-fenil)-diciclopentadiene, bis-[2-(3'-terz.butil-2'-idrossi-5'-metil-benzil)-6-tert.butil-4-metil-fenil]-tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-idrossifenil)-butano, 2,2-bis-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenil)-

propano, 2,2-bis-(5-tert.-butil-4-idrossi-2-metil-fenil)-4-n-dodecilmercapto-butano, 1,1,5,5-tetra-(5-terz.-butil-4-idrossi-2-metilfenil)-pentano.

1.6. O-, N- e S-benzilcomposti, per esempio 3,5,3',5'-tetra-terz.-butil-4,4'-diidrossi-dibenziletere, ottadecil-4-idrossi-3,5-dimetilbenzil-mercaptoacetato, tris-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzil)-ammina, bis-(4-tert.-butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)-ditiotereftalato, bis-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossi-benzil)-solfuro, isoottil-3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzil-mercaptoacetato.

1.7. Malonati idrossibenzilati, per esempio diottadecil-2,2-bis-(3,5-di-terz.-butil-2-idrossibenzil)-malonato, di-ottadecil-2-(3-terz-butil-4-idrossi-5-metilbenzil)-malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil)-malonato, di-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-2,2-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil)-malonato.

1.8.Composti idrossibenzil-aromatici, per esempio 1,3,5-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil)-2,4,6-trimetilbenzolo, 1,4-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzolo, 2,4,6-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil)-fenolo.

1.9. Composti triazinici, per esempio 2,4-bis-ottilmercapto-6-(3,5-di-terz-butil-4-idrossianilino)-

1,3,5-triazina, 2-ottilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina, 2-ottilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenossi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenossi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil)-isocianurato, 1,3,5-tris-(4-terz-butil-3-idrossi-2,6-di-metilbenzil)-isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-esaidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-dicicloesil-4-idrossibenzil)-isocianurato.

1.10. Benzilfosfonati, per esempio dimetil-2,5-di-terz-butil-4-idrossibenzilfosfonato, dietil-3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzilfosfonato, diottadecil-3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzilfosfonato, diottadecil-5-terz-butil-4-idrossi-3-metilbenzilfosfonato, sale di calcio della monoetil-estere dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil fosfonico

1.11. Acilamminofenoli, per esempio 4-idrossi-anilide dell'acido laurico, 4-idrossi-anilide dell'acido stearico, estere ottilico dell'acido N-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)-carbammico.

1.12. Esteri dell'acido β-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)-propionico con alcoli monovalenti oppure

plurivalenti, come per esempio con metanolo, etanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrite, tris-(idrossietil)-isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)-diammide dell'acido ossalico, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.13 Esteri dell'acido β-(5-terz-butil-4-idrossi-3-metilfenil)-propionico con alcoli monovalenti oppure plurivalenti, come per esempio con metanolo, etanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrite, tris-(idrossi)etil-isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)-diammide dell'acido ossalico, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.14. Esteri dell'acido β-(3,5-dicicloesil-4-idrossifenil)-propionico con alcoli monovalenti oppure plurivalenti come per esempio con metanolo, etanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilen-

glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrite, tris-(idrossietil)-isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)-diammide dell'acido ossalico, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.15. Esteri dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilacetico con alcoli monovalenti oppure plurivalenti, come per esempio con metanolo, etanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrite, tris-(idrossi)etil-isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)diammide dell'acido ossalico, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo-[2.2.2]-ottano.

1.16. Ammidi dell'acido β-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)-propionico, come per esempio N,N'-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-esametilendiammina, N,N'-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-trimetilendiammina, N,N'-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-idrazina.

2. Agenti che assorbono la luce UV e agenti fotoprotettori

2.1. 2-(2'-idrossifenil)-benzotriazoli, come per esempio 2-(2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(5'-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(2'-idrossi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)-benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz.butil-2'-idrossifenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-sec-butil-5'-terz-butil-2'-idrossifenil)-benzotriazolo, 2-(2'-idrossi-4'-ottossifenil)-benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-amil-2'-idrossifenil)-benzotriazolo, 2-(3',5'-bis(α,α-dimetilbenzil)-2'-idrossifenil)-benzotriazolo, miscela di 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)-fenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz.butil-5'-[2-(2-etilesilossi)-carboniletil]-2'-idrossifenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil)-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarbonil-etil)-fenil)-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-5'-[2-(2-etilesilossi)carboniletil]-2'-idrossifenil)-benzotriazolo, 2-(3'-dodecil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-benzotriazolo e 2-(3'-terz.butil-2'-idrossi-5'-(2-isoottilossicarboniletil)fenil-benzotriazolo, 2,2'-

metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenolo] ; prodotto di trans-esterificazione di 2- [3'-terz-butil-5'-(2-metossicarboniletil)-2'-idrossi-fenil] -benzotriazolo con polietilenglicol 300; $[R\text{-}CH_2CH_2\text{-}COO(CH_2)_3]_2$ con R = 3'-terz-butil-4'-idrossi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenile.

2.2. 2-idrossibenzofenoni, come per esempio il 4-idrossi-, 4-metossi-, 4-ottossi-, 4-decilossi-, 4-dodecilossi-, 4-benzilossi-, 4,2',4'-triidrossi-, 2'-idrossi-4,4'-dimetossi-derivato.

2.3. Esteri di acidi benzoici eventualmente sostituiti, come per esempio 4-terz.butil-fenilsalicilato, fenilsalicilato, ottilfenilsalicilato, dibenzoil-resorcina, bis-(4-terz.butilbenzoil)-resorcina, benzoilresorcina, estere 2,4-di-terz.butilfenilico dell'acido 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoico, estere esadecilico dell'acido 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoico, estere ottadecilico dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico, estere 2-metil-4,6-di-terz.butilfenilico dell'acido 3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzoico.

2.4. Acrilati, come per esempio estere etilico oppure estere isoottilico dell'acido α-ciano-ß,ß-difenil-acrilico, estere metilico dell'acido α-carbometossi-cinnamico, estere metilico oppure estere butilico

dell'acido α-ciano-ß-metil-p-metossi-cinnamico, estere metilico dell'acido α-carbometossi-p-metossi-cinnamico, N-(ß-carbometossi-ß-cianovinil)-2-metil-indolina.

2,5. Composti del nichel, come per esempio complessi con il nichel del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenolo], come il complesso 1:1- oppure 1:2-, eventualmente con ulteriori ligandi, come n-butilammina, trietanolammina oppure N-cicloesil-dietanolammina, nicheldibutilditiocarbammato, sali del nichel di esteri monoalchilici dell'acido 4-idrossi-3,5-di-terz.-butil-benzilfosfonico, come dell'estere metilico oppure etilico, complessi con il nichel di chetossime, come della 2-idrossi-4-metil-fenil-undecilchetossima, complessi con il nichel del 1-fenil-4-lauroil-5-idrossipirazolo eventualmente con ulteriori ligandi.

2.6. Ammine dotate di impedimento sterico, come per esempio bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-sebacato, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-succinato, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-estere dell'acido n-butil-3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil malonico, prodotto di condensazione ottenuto da 1-idrossietil-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipiperidina e dall'acido succinico, prodotto di condensazione ottenuto da N,N'-bis-

(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e dalla 4-terz-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrilotriacetato, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetraoato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinone), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-idrossi-3,5-di-terz.-butil-benzil)-malonato, 3-n-ottil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro [4.5] decan-2,4-dione, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-succinato, prodotto di condensazione di N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e di 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-1,3,5-triazina e di 1,2-bis-(3-amminopropilammino)etano, prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)-1,3,5-triazina e di 1,2-bis-(3-ammino-propilammino)-etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dione, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dione, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperi-

dil)-pirrolidin-2,5-dione.

2.7. Diammidi dell'acido ossalico, come per esempio 4,4'-di-ottilossi-ossanilide, 2,2'-di-ottilossi-5,5'-di-terz-butil-ossanilide, 2,2'-di-dodecilossi-5,5'-di-terz-butil-ossanilide, 2-etossi-2'-etil-ossanilide, N,N'-bis-(3-dimetilamminopropil)-ossalammide, 2-etossi-5-terz-butil-2'-etilossanilide e una sua miscela con 2-etossi-2'-etil-5,4'-di-terz-butil-ossanilide, miscele di ossanilidi o- e p-metossi e anche o- e p-etossi-di-sostituite.

2.8. 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine, come 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, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-butilossi-propilossi)fenil] -4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossifenil-3-ottillossi-propilossi)fenil] -4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

3. Disattivatori di metalli, come per esempio N,N'-

difenil-diammide dell'acido ossalico, N-salicilal-N'-saliciloil-idrazina, N,N'-bis-(saliciloil)-idrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil-propionil)-idrazina, 3-saliciloilammino-1,2,4-triazolo, diidrazide dell'acido bis-(benziliden)-ossalico, ossanilide, diidrazide dell'acido isoftalico, bis-fenilidrazide dell'acido sebacico, diidrazide dell'acido N,N'-diacetil-adipico, N,N'-bis-saliciloil-diidrazide dell'acido ossalico, N,N'-bis-saliciloil-diidrazide dell'acido tiopropionico.

4. Ulteriori fosfiti e fosfoniti, come per esempio trifenilfosfito, difenilalchilfosfiti, fenildialchil-fosfiti, tris-(nonilfenil)-fosfito, trilaurilfosfito, triottadecilfosfito, distearil-pentaeritrite difosfito, tris-(2,4-di-terz-butilfenil)-fosfito, diisodecil-pentaeritrite-difosfito, bis-(2,4-di-terz-butilfenil)-pentaeritrite difosfito, bis-(2,6-di-terz-butil-4-metilfenil)-pentaeritrite difosfito, bis-isodecilossi-pentaeritrite difosfito, bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)-pentaeritrite difosfito, bis-(2,4,6-tri-terz-butilfenil)-pentaeritrite difosfito, tristearil-sorbite-trifosfito, tetrakis-(2,4-di-terz-butilfenil)-4,4'-bifenilen-difosfonito, 6-isoottilossi-2,4,8,10-tetra-terz-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-

tetra-terz-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-diossa-fosfocina, bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)metil-fosfito, bis-(2,4-di-terz-butil-6-metilfenil)-etil-fosfito.

5. Composti che distruggono i perossidi, come per esempio esteri dell'acido ß-tio-dipropionico, per esempio l'estere laurilico, stearilico, miristilico, oppure tridecilico, mercaptobenzimmidazolo, il sale di zinco del 2-mercaptobenzimmidazolo, dibutilditio-carbammato di zinco, diottadecil-disolfuro, penta-eritrite-tetrakis-(ß-dodecilmercapto)-propionato.

6. Agenti stabilizzanti di poliammidi, come per esempio sali di rame in combinazione con ioduri e/o con composti del fosforo e sali del manganese bivalente.

7. Agenti co-stabilizzanti basici, come per esempio melammina, polivinilpirrolidone, diciandiammide, tri-allilcianurato, derivati dell'urea, derivati dell'i-drazina, ammine, poliammidi, poliuretani, sali di me-talli alcalini, e di metalli alcalino-terrosi di acidi grassi superiori, per esempio stearato di calcio, stearato di zinco, beenato di magnesio, stearato di magnesio, ricinoleato di sodio, palmitato di potassio, pirocatechinato di antimonio oppure pirocatechinato di stagno.

8. Agenti di nucleazione, come per esempio acido 4-terz.butilbenzoico, acido adipico, acido difenilacetico.

9. Cariche e agenti di rinforzo, come per esempio carbonato di calcio, silicati, fibre di vetro, amianto, talco, caolino, mica, solfato di bario, ossidi e idrossidi di metalli, nerofumo, grafite.

10. Altri additivi, come per esempio plastificanti, lubrificanti, agenti emulsionanti, pigmenti, agenti sbiancanti ottici, agenti di protezione nei confronti della fiamma, agenti antistatici, propellenti.

11. Benzofuroni oppure indolinoni, come sono descritti per esempio in US-A-4 325 863 oppure in US-A-4 338 244.

Composizioni lubrificanti possono contenere, oltre agli additivi indicati sopra, per esempio, antiossidanti amminici, disattivatori di metalli, inibitori della ruggine, sostanze che fanno migliorare l'indice di viscosità, sostanze che fanno diminuire il punto di scorrimento, disperdenti ed additivi antiusura, come ulteriori additivi.

Gli esempi che seguono illustrano ulteriormente l'invenzione. Le indicazioni in parti oppure in percentuali, nella descrizione usuale e nelle rivendicazioni di brevetto si riferiscono al peso, a

meno che non venga diversamente indicato.

1) Preparazione dei prodotti intermedi diclorurati

ESEMPIO 1:

2-[6'-(3"-t-butil-5"-metil-4"-idrossifenil)esilossi]-4,6-dicloro-1,3,5-triazina.

Ad una sospensione di 40,57 g (220 mmoli) di cloruro di cianurile in 300 ml di acetone, si aggiunge una soluzione di 76,7 g (290 mmoli; 1,3 equivalenti) di 6-(3'-t-butil-5'-metil-4'-idrossifenil)esanolo in 10 ml di acetone e quindi si aggiungono goccia a goccia a 5°C nel corso di 45 minuti 29,3 ml (220 mmoli) di 2,4,6-collidina. La miscela di reazione viene sottoposta ad agitazione per 5 ore a temperatura ambiente, quindi viene versata su circa 250 ml di acqua ghiacciata e viene estratta con estere etilico dell'acido acetico. Dopo evaporazione delle fasi organiche e dopo purificazione del prodotto grezzo attraverso una colonna di gel di silice corta (600 g; esano/estere etilico dell'acido acetico 40:1 → 19:1) si ottengono 50,0 g (55% del teorico) della dicloro-triazina fenolica desiderata sotto forma di una polvere bianca con un punto di fusione di 63-65°C (esano).

I dati analitici sono rilevabili dalla tabella

1.

ESEMPIO 2

Il composto della diclorotriazina dell'esempio 2 viene preparato impiegando il 4-(3',5'di-terz.-butil-4'-idrossifenil)butanolo secondo il metodo descritto nell'esempio 1. Strutture e dati analitici di questo composto sono raccolti nella tabella 1.

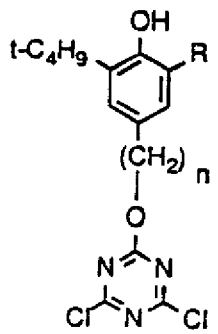


TABELLA 1

Esempio	R	n	Punto di fusione [°C]	Analisi elementare [%] C calc.	C trov.	H calc.	H trov.	N Calc.	N trov.	Cl Calc.	Cl Trov.
1	CH_3	6	63-65	58,25	58,38	6,60	6,61	10,19	10,16	17,20	16,81
2	t-C_4H_9	4	72-74	59,16	59,18	6,68	6,94	9,86	9,84	16,63	16,69

B) Preparazione delle s-triazine conformi all'invenzione

ESEMPIO 3

2-[6'-(3"-t-butil-5"-metil-4"-idrossifenil)esilossi]-4,6-bis-ottiltio-1,3,5-triazina.

Una soluzione di 12,4 g (30 mmoli) del composto dell'esempio 1 e di 10,9 ml (63 mmoli) di

1-ottantiolo in 120 ml di toluolo viene trattata a 5°C sotto azoto goccia a goccia con 11,5 ml (63 mmoli) di una soluzione di metilato di sodio 5,4 N in metanolo. Quindi, si lascia riscaldare la sospensione a temperatura ambiente, si agita ancora per un'ora, si filtra e si versa il filtrato su soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio. Quindi, il prodotto viene estratto con acetato di etile. Dopo anidrificazione e concentrazione della fase organica, il prodotto grezzo ottenuto viene purificato mediante cromatografia (SiO_2; esano/estere etilico dell'acido acetico 40:1). Si ottengono 11,3 g (60% del teorico) del prodotto del titolo sotto forma di un olio incolore. I dati analitici sono rilevabili dalla tabella 2.

ESEMPI 4 - 7:

I composti degli esempi 4 - 7 vengono preparati impiegando corrispondenti composti di diclorotriazine e mercaptani secono il metodo descritto nell'esempio 3. le strutture e i dati analitici di questi composti sono riportati nella tabella 2.

ESEMPIO 8

2-[4'-(3",5"-di-t-butil-4"-idrossifenil)butossi]-4,6-bis(piperidin-1-il)-1,3,5-triazina

Ad una soluzione di 12,79 g (30 mmoli) del com-

posto dell'esempio 2 in 120 ml di tetraidrofurano si aggiungono goccia a goccia a 5°C 13,04 ml (132 mmoli) di piperidina. La miscela di reazione viene sottoposta ad agitazione per 2 ore a temperatura ambiente quindi viene filtrata attraverso ®Hyflo. Il filtrato viene colato su una soluzione di cloruro di ammonio acquosa, satura, e viene estratto con estere etilico dell'acido acetico. Dopo anidrificazione e concentrazione della fase organica, il prodotto grezzo viene purificato mediante cristallizzazione da acetonitrile. Si ottengono 14,2 g (90% del teorico) di una polvere bianca con punto di fusione 118-119°C. Ulteriori dati analitici sono riportati della tabella 2.

ESEMPI 9 - 11:

I composti degli esempi 9 - 11 vengono preparati impiegando corrispondenti composti di diclorotriazine e ammine secondarie secondo il metodo descritto nell'esempio 8. Le strutture e i dati analitici sono rappresentati nella tabella 2.

ESEMPIO 12

2-[6'-(3"-t-butil-5"-metil-4"-idrossifenil)esilossi]-4,6-dimetossi-1,3,5-triazina

Ad una soluzione di 11,5 g (28 mmoli) del composto dell'esempio 1 in 100 ml di toluolo si aggiungono goccia a goccia a 5°C 10,9 ml (59 mmoli) di una

soluzione di metilato di sodio 5,4 N in metanolo. La miscela di reazione viene sottoposta ad agitazione per 2 ore a temperatura ambiente, quindi viene colata su una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio e viene quindi estratta con estere etilico dell'acido acetico. Dopo anidrificazione e concentrazione della fase acquosa, il prodotto grezzo ottenuto viene purificato mediante cromatografia (SiO_2; esano/acetato di etile 19:1 → 9:1). Si ottengono 9,13 g (81% del teorico) del prodotto del titolo sotto forma di una polvere bianca con punto di fusione 62°C. Ulteriori dati sono rilevabili dalla tabella 2.

ESEMPI 13 - 17:

I composti degli esempi 13 - 17 sono stati preparati impiegando una corrispondente soluzione di alcoolato oppure di fenolato di sodio oppure di litio secondo il metodo descritto nell'esempio 12. La struttura e i dati fisici sono riportati nella tabella 2.

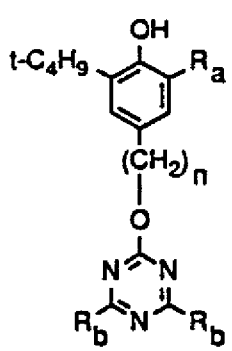
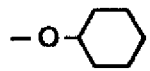
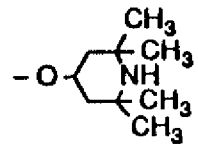
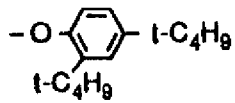


TABELLA 2

Comp. dell'es.	n	R_a	R_b	P.F.	Analisi elementare [%] C Calc.	C Trov.	H Calc.	H Trov.	N Calc.	N Trov.	S Calc.	S Trov.
3	6	CH_3	$S\text{-}^nC_8H_{17}$	Olio	68,41	68,27	9,73	9,89	6,65	6,54	10,15	10,12
4	6	CH_3	$SCH_2COO^iC_8H_{17}$*	Olio	64,22	64,36	8,76	8,80	5,62	5,56	8,57	8,09
5	4	$t\text{-}C_4H_9$	$S\text{-}^nC_8H_{17}$	Olio	68,79	68,98	9,83	9,86	6,50	6,33	9,92	9,86
8	4	$t\text{-}C_4H_9$		118-119	71,09	71,09	9,43	9,53	13,37	13,12		
9	6	CH_3		123-125	65,47	65,48	8,44	8,63	13,63	13,46		
10	6	CH_3		117-118	70,69	70,62	9,29	9,54	13,74	13,62		
12	6	CH_3	OCH_3	62	65,48	64,98	8,24	8,24	10,41	10,48		
13	6	CH_3	OC_4H_9	Oel	68,96	68,97	9,30	9,46	8,62	8,52		

* Come edotto si è impiegato ®IOMA di Atochem.
[$HS\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}^iC_8H_{17}$, in cui $^iC_8H_{17}$ è una miscela di ottil-isomeri]

TABELLA 2 (continuazione)

Comp. dell'es.	n	R_a	R_b	P.F.	Analisi elementare [%] C Calc.	C Trov.	H Calc.	H Trov.	N Calc.	N Trov.	S Calc.	S Trov.
6	6	CH_3	$-SC_6H_5$	-	68,65	68,77	6,66	6,91	7,50	7,25	11,45	11,31
7	6	CH_3	$-SCH_2-C_6H_5$	-	69,47	69,36	7,03	7,14	7,15	7,27	10,91	11,17
11	6	CH_3	$-N[CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	-	75,95	75,98	11,64	11,66	8,52	8,50		
14	6	CH_3		-	71,21	69,35	9,15	9,00	7,79	7,74		
15	6	CH_3	$-O-CH_2-C_6H_5$	-	73,49	73,32	7,44	7,51	7,56	7,40		
16	6	CH_3		136-148	69,79	69,17	9,71	9,95	10,71	10,40		
17	6	CH_3		50-60	76,66	75,85	9,25	9,31	5,59	5,49		

ESEMPIO 18: Stabilizzazione di polipropilene

Polveri di polipropilene, contenenti 0,1% di stearato di calcio, vengono mescolate con 0,3% di distearilditiopropionato (DSTDP) e con 0,1% degli agenti stabilizzanti conformi all'invenzione indicati nella tabella 3 e quindi vengono impastate in un plastografo di Brabender a 200°C per 10 minuti.

La massa così ottenuta viene pressata in una pressa con una temperatura delle superfici di 260°C ottenendo lastre aventi lo spessore di 1 mm dalle quali si ritagliano strisce aventi una larghezza di 1 cm e una lunghezza di 10 cm. A scopo di confronto, si prepara un ulteriore campione senza stabilizzanti. Di ciascuna lastra si appendono parecchie di tali strisce in un forno ad aria circolante riscaldato a 135°C rispettivamenta a 149°C e si effettua l'osservazione a distanze di tempo regolari. La decomposizione mediante ossidazione di queste strisce può venire riconosciuta da una colorazione gialla inizialmente circolare. Una misura per la stabilità del provino è la durata di tempo espressa in giorni fino a che si arriva alla decomposizione. I risultati sono rilevabili dalla tabella 3 che segue.

TABELLA 3

Stabilizzante	Numero di giorni di conservazione in forno fino alla decomposizione a 135°C	a 149°C
Nessuno	1	<1
DSTDP [0,3 %]	50	11
DSTDP [0,3 %] + comp. Nr. 3 [0,1 %]	292	95
DSTDP [0,3 %] + comp. Nr. 4 [0,1 %]	276	88
DSTDP [0,3 %] + comp. Nr. 5 [0,1 %]	207	57
DSTDP [0,3 %] + comp. Nr. 9 [0,1 %]	213	60
DSTDP [0,3 %] + comp. Nr. 10 [0,1 %]	210	59

ESEMPIO 19: Stabilizzazione del terpolimero acrilonitrile-butadiene-stirolo (ABS)

Gli agenti stabilizzanti indicati nella tabella 4 vengono sciolti in 40 ml di una miscela di esano e di isopropanolo. La soluzione viene introdotta sotto energica agitazione in una dispersione di 100 g di ABS in 600 ml di acqua, dopo di che la soluzione viene fatta assorbire completamente attraverso ABS per circa un minuto. Quindi, la polvere di polimero contenente gli stabilizzanti viene filtrata e viene essiccata per 40 ore a 40°C sotto vuoto.

Gli ulteriori stadi della lavorazione vengono effettuati a scopo di confronto anche con un provino che non contiene stabilizzanti.

Alla polvere secca si aggiungono, come pigmento 2% di biossido di titanio e, come lubrificante, 1% di etilen-bis-ammide dell'acido stearico. La miscela

viene quindi mescolata nel corso di 4 minuti su un miscelatore a due cilindri a 180°C.

Dalla pelle ottenuta nel miscelatore a cilindri si prepara mediante pressatura una lastra avente uno spessore di 0,8 mm, dalla quale si ritagliano provini di 45 x 17 mm^2. La prova riguardante l'attività degli agenti stabilizzanti aggiunti viene effettuata mediante invecchiamento a caldo nel forno a circolazione d'aria a 180°C. Come criterio serve lo sviluppo di colore dopo una durata della prova di 45 minuti. La intensità di colore viene determinata secondo ASTM D 1925-79 (indice di giallo). I risultati della prova sono raccolti nella tabella 4. Numeri più elevati indicano una colorazione di giallo più intensa. Le prove indicano che la colorazione di giallo viene impedita dai composti conformi alla invenzione.

TABELLA 4

Stabilizzante	Indice di giallo dopo 45 minuti a 180°C
Nessuno	60
DLTDP [0,5 %]	75
DLTDP [0,5 %] +comp. Nr. 3 [0,25 %]	31
DLTDP [0,5 %] + comp. Nr. 4 [0,25 %]	33
DLTDP [0,5 %] + comp. Nr. 9 [0,25 %]	30
DLTDP [0,5 %] + comp. Nr. 12 [0,25 %]	30
DLTDP [0,5 %] + comp. Nr. 13 [0,25 %]	32

DLTDP = Dilauriltiodipropionato

ESEMPIO 20: Stabilizzazione di poliisoprene

In, di volta in volta, 200 g di ^{R}IR Cariflex 305 (Shell) si mescolano a 60°C 0,1% degli stabilizzanti indicati nella tabella 5 che segue, usando un miscelatore a due cilindri e quindi si effettua la pressatura 90°C per 10 minuti ottenendo lastre aventi uno spessore di 10 mm. Le lastre vengono fatte invecchiare a 70°C nel forno ad aria circolante. Dopo 7 giorni di invecchiamento, si misura la viscosità-Mooney (ML 1+4 (100)) secondo ASTM D 1646. Quanto meno varia il valore della viscosità originaria dopo l'invecchiamento in forno, tanto migliore è l'azione stabilizzante del composto impiegato. Il valore originario della viscosità è 60. I risultati sono elencati nella tabella 5.

TABELLA 5

Stabilizzante	Viscosità Mooney dopo 7 giorni di conservazione in forno a 70°C
Nessuno	24
Comp. N. 4	51
Comp. N. 5	50
Comp. N. 8	49
Comp. N. 11	48

ESEMPIO 21: Stabilizzazione di terpolimero acrilonitrile-butadiene-stirolo (ABS)

Operando in modo analogo al metodo indicato

nell'esempio 19, si esaminano i composti indicati nella tabella 6.

TABELLA 6

Stabilizzante	Indice di giallo dopo 45 minuti a 180°C
Nessuno	66
DLTDP [0,5 %] + comp. N. 6 [0,25 %]	40
DLTDP [0,5 %] + comp. N. 7 [0,25 %]	41
DLTDP [0,5 %] + comp. N. 11 [0,25 %]	39
DLTDP [0,5 %] + comp. N. 14 [0,25 %]	36
DLTDP [0,5 %] + comp. N. 15 [0,25 %]	42
DLTDP [0,5 %] + comp. N. 16 [0,25 %]	44
DLTDP [0,5 %] + comp. N. 17 [0,25 %]	39

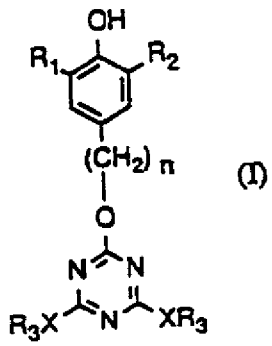
DLTDP = Dilauriltiodipropionato.

Ing. Barzanò & Zanardo

Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Composti di formula I

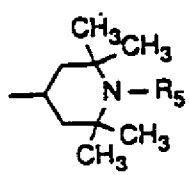


(I)

in cui R_1 e R_2, indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno, C_1-C_{24}-alchile, C_1-C_4-alchile sostituito con fenile, C_5-C_8-cicloalchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, fenile non sostituito oppure fenile sostituito con C_1-C_4-alchile, in cui non entrambi i radicali R_1 e R_2 sono contemporaneamente idrogeno,

n indica un numero compreso tra 3 e 8,

R_3 è C_1-C_{18}-alchile, C_2-C_8-alchile interrotto con -O-, -S- oppure -NR_4-, C_5-C_8-cicloalchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, C_1-C_4-alchile sostituito con fenile, fenile non sostituito oppure fenile sostituito con C_1-C_{12}-alchile oppure è un radicale

-$(CH_2)_m$-$COOR_4$ oppure 

R_4 indica C_1-C_{18}-alchile, C_5-C_8-cicloalchile non sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, indica benzile oppure fenile,

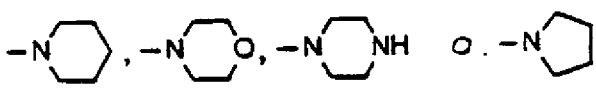
R_5 è idrogeno, metile, benzile oppure un radicale $-OR_7$,

m è 1 oppure 2;

X rappresenta O, S oppure NR_6 e

R_6 indica idrogeno oppure C_1-C_{12}-alchile oppure

R_3 e R_6, insieme con l'atomo di azoto al quale sono collegati, indicano un radicale



R_7 indica C_1-C_{12}-alchile.

2. Composti secondo la rivendicazione 1, in cui X indica S oppure NR_6, in particolare indica S.

3. Composti secondo la rivendicazione 1, in cui n indica un numero compreso tra 4 e 6.

4. Composti secondo la rivendicazione 1, in cui R_1 e R_2, indipendentemente l'uno dall'altro sono C_1-C_4-alchile oppure cicloesile.

5. Composti secondo la rivendicazione 1, in cui R_3 indica C_1-C_{18}-alchile, $-(CH_2)_mCOOR_4$, indica benzile oppure fenile, in particolare indica C_1-C_{18}-alchile oppure $-(CH_2)_mCOOR_4$.

6. Composti secondo la rivendicazione 1, in cui R_1 e R_2 indipendentemente l'uno dall'altro sono C_1-C_4-alchile, n indica indica un numero compreso tra 4 e 6,

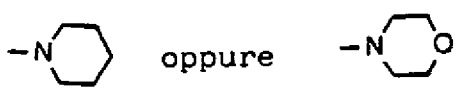
R_3 è C_1-C_{12}-alchile oppure è un radicale $-(CH_2)_m-COOR_4$,

R_4 indica C_1-C_{12}-alchile,

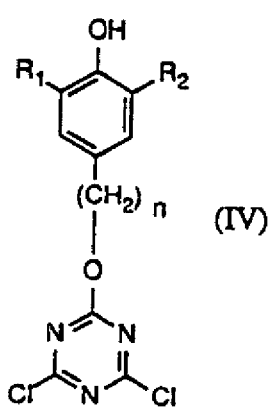
m è 1,

X rappresenta O, S oppure NR_6 e

R_3 e R_6 insieme con l'atomo di azoto al quale sono collegati, formano un radicale



7. Composti di formula IV



(IV)

in cui R_1 e R_2, indipendentemente l'uno dall'altro, indicano idrogeno, C_1-C_{24}-alchile, C_1-C_4-alchile sostituito con fenile, C_5-C_8-cicloalchile non

sostituito oppure sostituito con C_1-C_4-alchile, fenile non sostituito oppure fenile sostituito con C_1-C_4-alchile, non entrambi i radicali R_1 e R_2 essendo contemporaneamente idrogeno, e n indica un numero compreso tra 3 e 8.

8. Composizione contenente (a) un prodotto organico sensibile nei confronti di una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce e (b) almeno un composto di formula I secondo la rivendicazione 1.

9. Composizione secondo la rivendicazione 8, in cui il componente (a) è un polimero organico sintetico, una miscela di tali polimeri oppure un lubrificante.

10. Composizione secondo la rivendicazione 9, in cui il componente (a) è un elastomero.

11. Composizione secondo la rivendicazione 10, in cui il componente (a) è una poliolefina oppure un polimero contenente stirolo.

12. Procedimento per la stabilizzazione di un prodotto organico sensibile nei confronti di una degradazione termica, ossidativa o/e provocata dalla luce, caratterizzato dal fatto che, a questo prodotto, si aggiunge almeno un composto di formula I secondo la rivendicazione 1.

13. Impiego dei composti di formula I, per la stabilizzazione di un prodotto organico sensibile ad una degradazione termica, provocata da una ossidazione o/e provocata dalla luce.

14. Impiego secondo la rivendicazione 13, come antiossidanti in polimeri organici sintetici.

Ing. Barzanò & Zanardo

Milano S.p.A.

I MANDATARI
(firma)
(per sè e per gli altri)

C/vr/rb/665