



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900304415
Data Deposito	01/06/1993
Data Pubblicazione	01/12/1994

Priorità	9211602.9
Nazione Priorità	GB
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

SOLUZIONE SOLIDA DI 2, 2, 6, 6-TETRAALCHILPIPERIDINE A BASSO PESO MOLECOLARE E AD ELEVATO PESO MOLECOLARE.

Caso 153-5608

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Soluzione solida di 2,2,6,6-tetraalchilpiperidine a basso peso molecolare e ad elevato peso molecolare".

Inventori: Jan MALIK, Sona PALLAYOVA e Peter DANKO

SANDOZ A.G., di nazionalità svizzera

con sede in CH-4002 BASILEA (Svizzera)

Depositata il

al No.

RM93 A 000359

Le 2,2,6,6-tetraalchilpiperidine o HALS a basso peso molecolare (dal termine Hindered Amine Light Stabilizer = ammine stericamente impedita) e le 2,2,6,6-tetraalchilpiperidine ad elevato peso molecolare o HALS ad elevato peso molecolare, sono noti individualmente per migliorare le solidità alle intemperie delle materie polimere, specialmente la solidità alla luce.

La richiedente ha trovato in modo sorprendente che mescolando e fusionando insieme un HALS a basso peso molecolare con un HALS ad elevato peso molecolare per formarne una miscela fusa o una soluzione solida, si ottiene un effetto stabilizzante superiore a quello ottenuto con una miscela dei composti allo stato solido o di soluzione, senza fusione preliminare della miscela. La soluzione solida può venire preparata mescolando insieme il HALS a basso e ad elevato peso molecolare, formando una massa fusa e lasciando raffreddare in

seguito la miscela per formare una soluzione solida di HALS a basso e ad elevato peso molecolare.

La soluzione solida è preferibilmente una materia amorfa in cui il HALS a basso peso molecolare è sciolto omogeneamente nel HALS ad elevato peso molecolare.

L'invenzione riguarda dunque una composizione stabilizzante sotto forma di soluzione solida, comprendente

- a) un composto a basso peso molecolare contenente un gruppo 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile (qui di seguito il componente a); e
- b) un composto ad elevato peso molecolare contenente un gruppo 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile (qui di seguito il componente b),

che sono stati mescolati in modo omogeneo allo stato fuso.

Tali soluzioni solide sono il risultato di mescolare la massa fusa dei componenti a) e b).

Il rapporto ponderale di a) a b) è preferibilmente di 1:1 a 1:20, più preferibilmente di 1:1 a 1:10, il più preferibilmente di 1:2 a 1:9, specialmente di circa 1:4.

Il componente a) è preferibilmente un composto monomero (cioè non oligomero o non polimero) contenente almeno un, preferibilmente da 1 a 4 gruppi 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile.

Il componente b) è preferibilmente un composto oligomero o polimero contenente almeno un, preferibilmente da 1 a

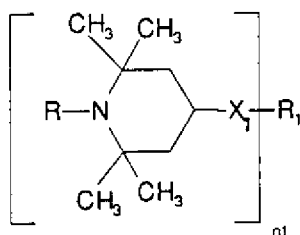
4 gruppi 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile per unità polimera ripetitiva.

In questa domanda, qualsiasi gruppo 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile è preferibilmente non sostituito o sostituito nell'atomo d'azoto. I sostituenti preferiti sono i gruppi acile o alchile. Il gruppo acile è preferibilmente un gruppo -CO-alchile in C₁-C₄ e il gruppo alchile è un alchile in C₁-C₄, preferibilmente metile. Qualsiasi gruppo 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile è preferibilmente un gruppo 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ile.

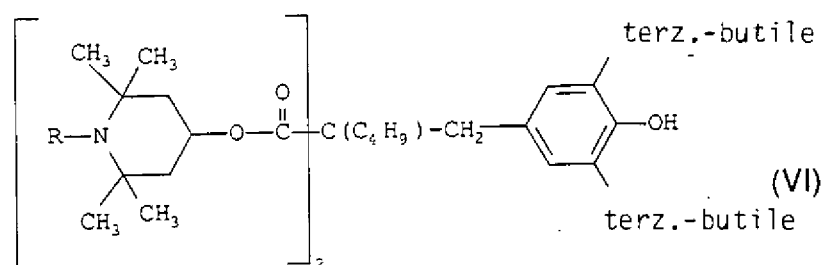
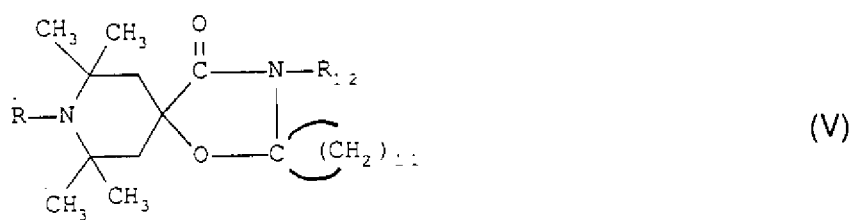
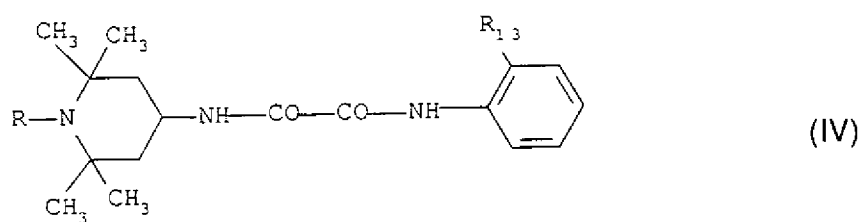
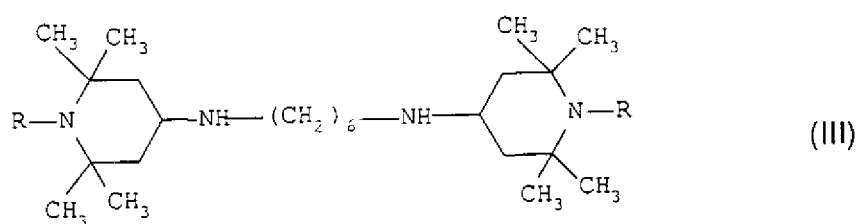
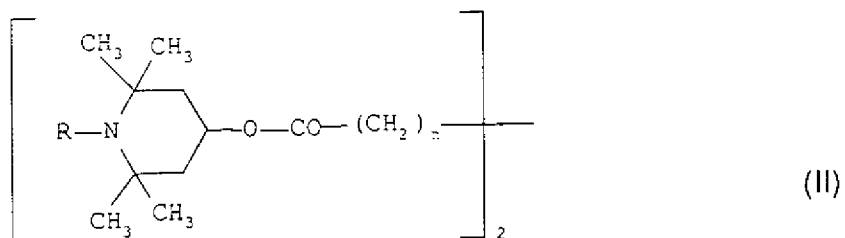
I componenti a) hanno preferibilmente un peso molecolare di 155-800, preferibilmente di 300-800.

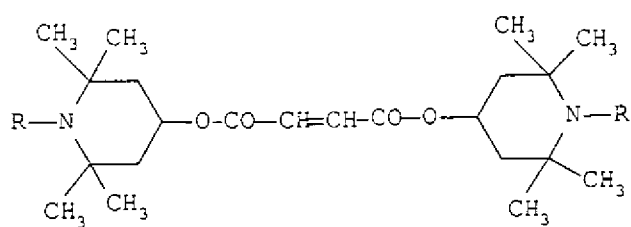
Le 2,2,6,6-tetraalchilpiperidine ad elevato peso molecolare preferite (componente b) sono quelle aventi un peso molecolare superiore a 1000, più preferibilmente compreso tra 1000 e 20 000, il più preferibilmente tra 1500 e 15 000, specialmente tra 2000 e 5000.

Il componente a) è più preferibilmente scelto tra i composti di formula I a X

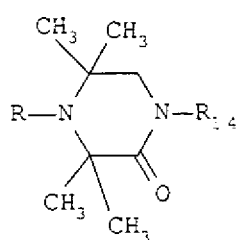


(I)

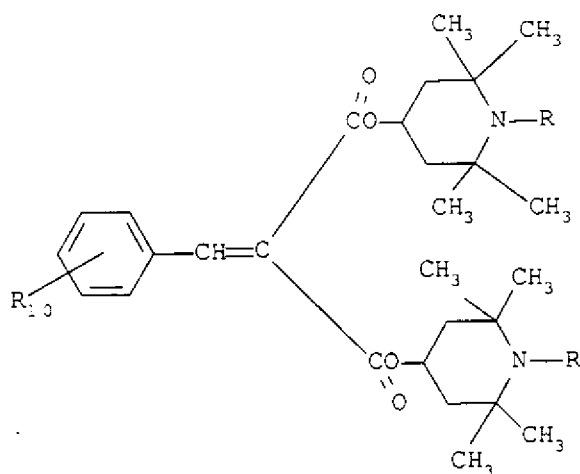




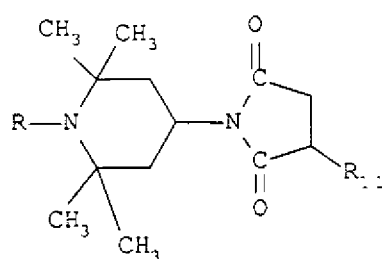
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

in cui

n significa un numero compreso tra 1 e 4 incluso,

n_1 significa 1 o 4, preferibilmente 1,

X significa l'ossigeno o un gruppo $-N(R_3)$ dove R_3 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 ,

R_1 significa il resto mono- o tetraivalente d'un acido carbosilico o di un'ammide,

R_{10} significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_{12} o alcossi in C_1-C_{12} ,

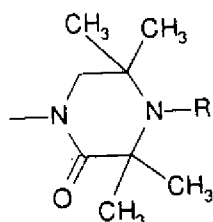
R_{11} significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_{14} , preferibilmente $C_{12}H_{25}$,

R_{12} significa l'idrogeno o un gruppo $-CH_2CH_2COO$ -alchile in C_1-C_{14} , preferibilmente $-CH_2CH_2COOC_{12}H_{25}$ o $-CH_2CH_2COOC_{14}H_{27}$,

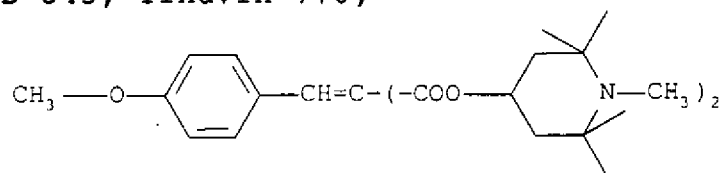
R_{13} significa un gruppo $-O-(CH_2)_{1-3}-COO$ -alchile in C_1-C_{12} , preferibilmente $-O-(CH_2)_{1-3}-COO$ -alchile in C_1-C_8 ,

R è scelto tra l'idrogeno, l'ossigeno e i gruppi $-OH$, alchile in C_1-C_8 , alcossi in C_1-C_8 , $-OCO$ -alchile in C_1-C_8 , $-O-CO$ -fenile e $-COR_5$, in cui R_5 significa un gruppo $-C(R_3)=CH_2$, fenile, $-CO$ -fenile, $-NR_7R_8$, $-CH_2-C_6H_5$, $-COO$ -alchile in C_1-C_{12} e $-COOH$; R_3 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 ; R_7 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_{12} , cicloalchile in C_5-C_6 , fenile, (fenil)-alchile in C_1-C_4 o (alchil in C_1-C_{12})-fenile e R_8 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_{12} ;

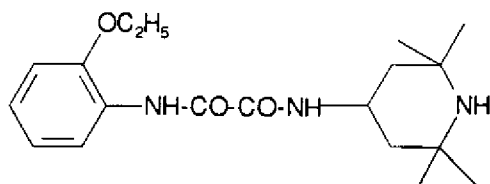
R_{14} significa un gruppo alchile in C_1-C_8 , alchilene in C_2-C_4 o



Il componente a) è il più preferibilmente scelto tra composti di formula I, II e IV, specialmente composti di formula I e II. Specialmente preferiti sono i composti descritti come DASTIB 845, Tinuvin 770,



e



I composti specifici del componente a) sono scelti tra
 il sebacato di bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ile)
 (Tinuvin 770),
 il (3,5-diterz.-butil-4-idrossibenzil)butil-propandioato di
 bis-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ile),
 il sebacato di bis-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ile),
 1'8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro-
 (4,5)-decan-2,4-dione,

il butandioato di bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ile),
1'1,2,3,4-butanetetracarbossilato di tetrakis-(2,2,6,6-tetra-
metil-piperidin-4-ile)

l'estere dodecilico dell'acido 2,2,4,4-tetrametil-21-osso-7-
ossa-3,20-diazadispiro(5,1,11,2)eneicosan-20-propanoico,
1'N-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-N'-ammino-ossammide,
il monoperossicarbonato di O-t-amile e di O-(1,2,2,6,6-penta-
metil-piperidin-4-ile).

l'estere dodecilico della N-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-
4-ile)- β -alanina,

1'N-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N'-dodecil-
etandiammina,

il 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-pirroli-
din-2,5-dione,

il 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-il)-pirroli-
din-2,5-dione,

il 3-dodecil-1-(1-acetil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-
pirrolidin-2,5-dione ("Sandovur" 3058)

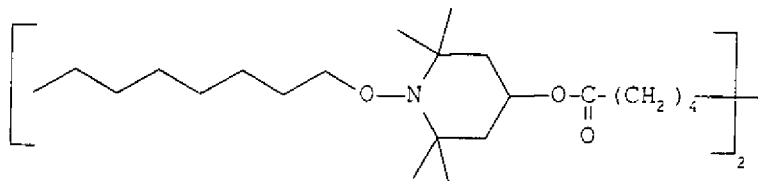
la 4-benzoilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

1'1-[2-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossifenilpropionilossi)etil]-
4-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossifenil-propionilossi)-2,2,6,6-
tetrametil-piperidina,

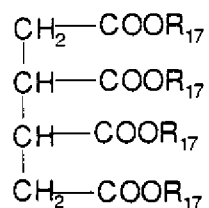
la 2-metil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4'-ilammino)-N-
(2',2',6',6'-tetrametil-piperidin-4-il)propionilammide,

la 4-oleoilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

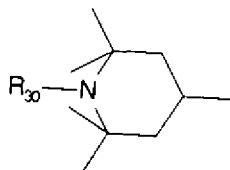
il "Tinuvin" 123, un composto di formula



il "Mixxim" HALS 67 (ADK-STAB LA 67) e Mixxim HALS 62 (ADK-STAB LA 62), un composto di formula

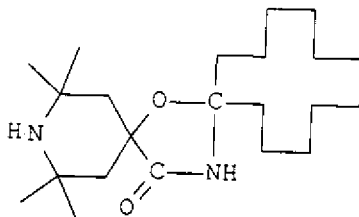


in cui R_{17} significa $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ e almeno un simbolo R_{17} significa

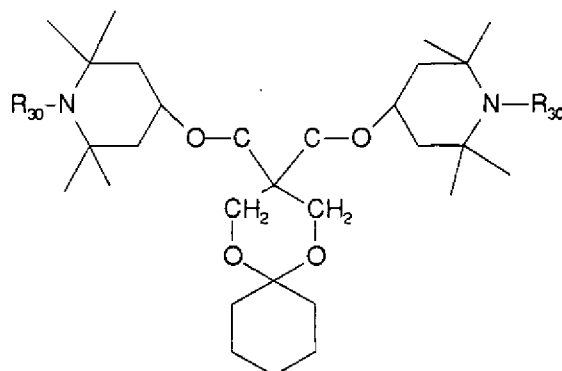


in cui R_{30} significa l'idrogeno o un gruppo metile;

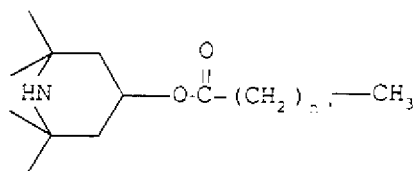
il "Hostavin" N 20, un composto di formula



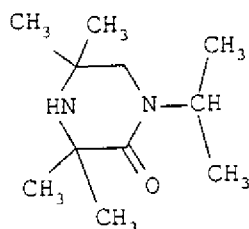
il Topanex 500 H e 516 H della ICI, un composto di formula



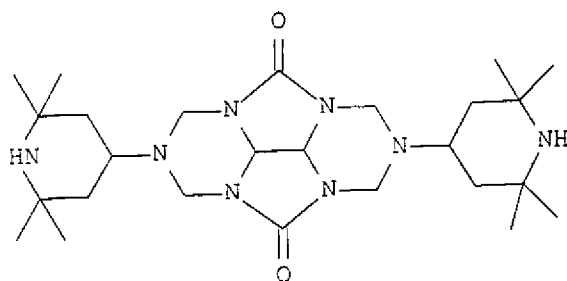
in cui ambedue i gruppi R_{30} significano l'idrogeno (500 H) o
 ambedue i gruppi R_{30} significano $-CH_3$ (516 H);
 il "DASTIB" 845, un composto di formula



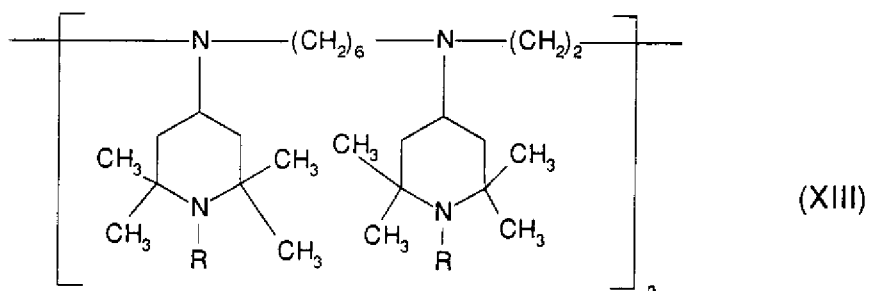
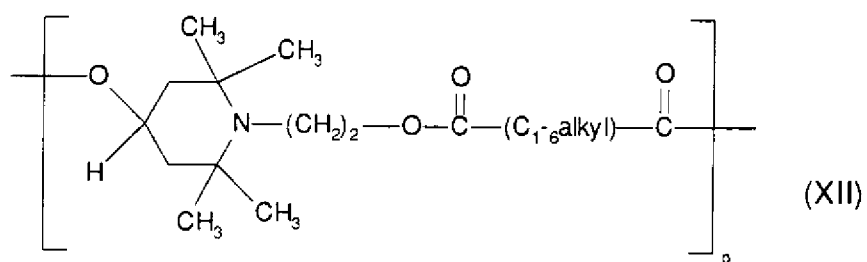
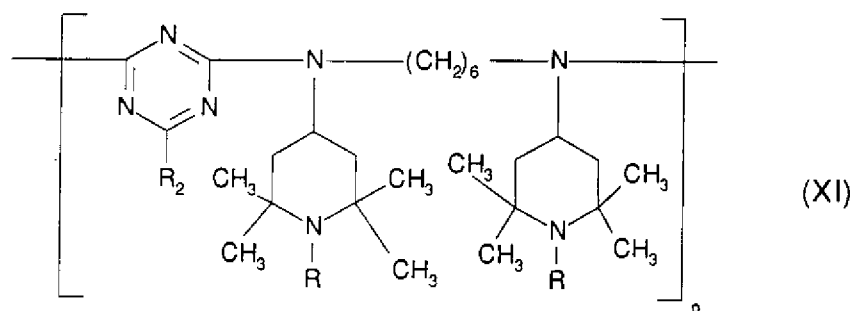
in cui n' significa un numero da 14 a 16;
 il "Goodrite" 3150, un composto di formula

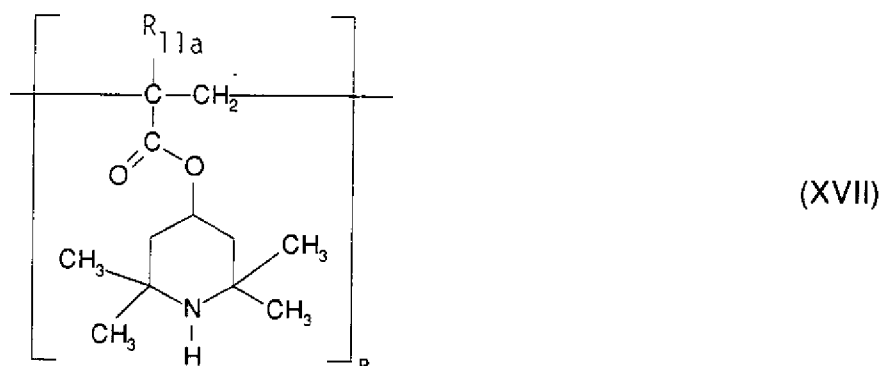
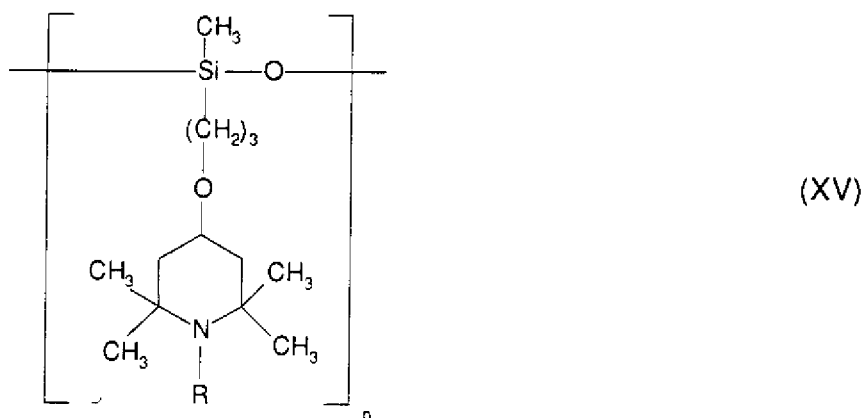
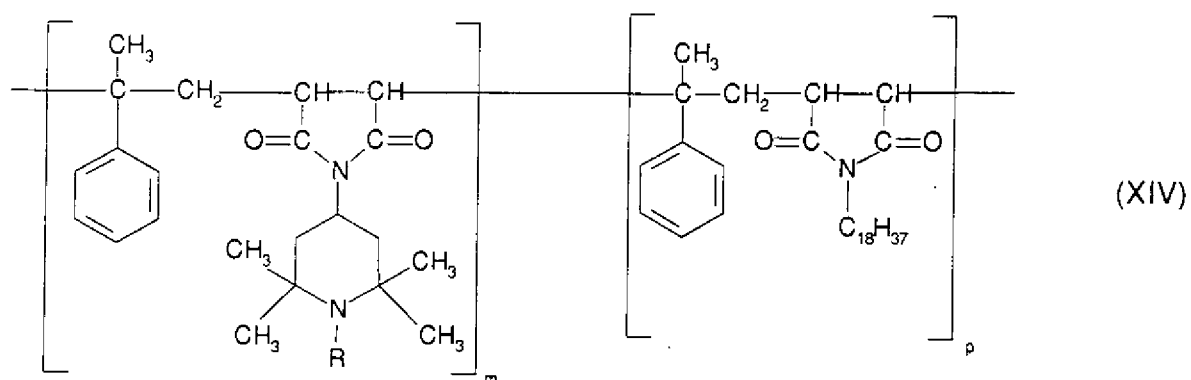


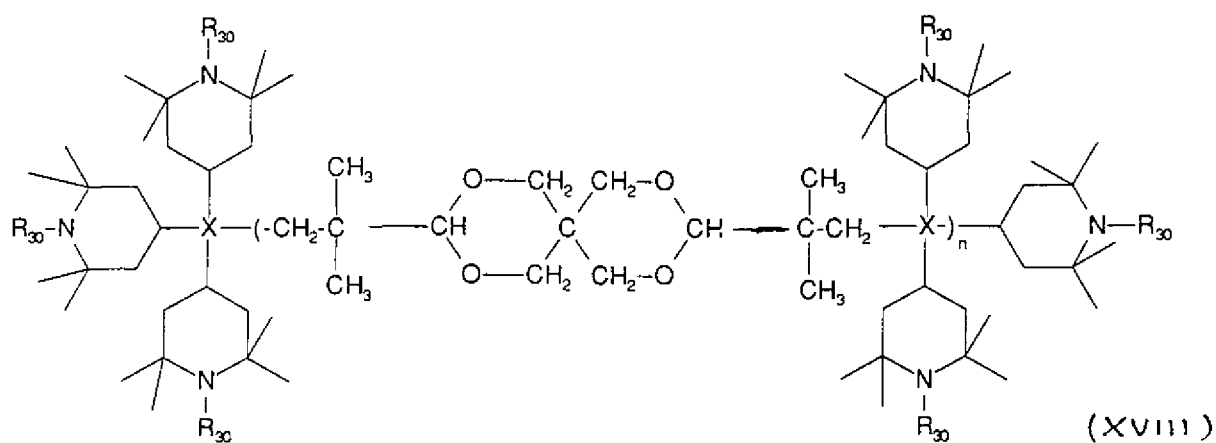
L'"Uvinul" 4049, un composto di formula



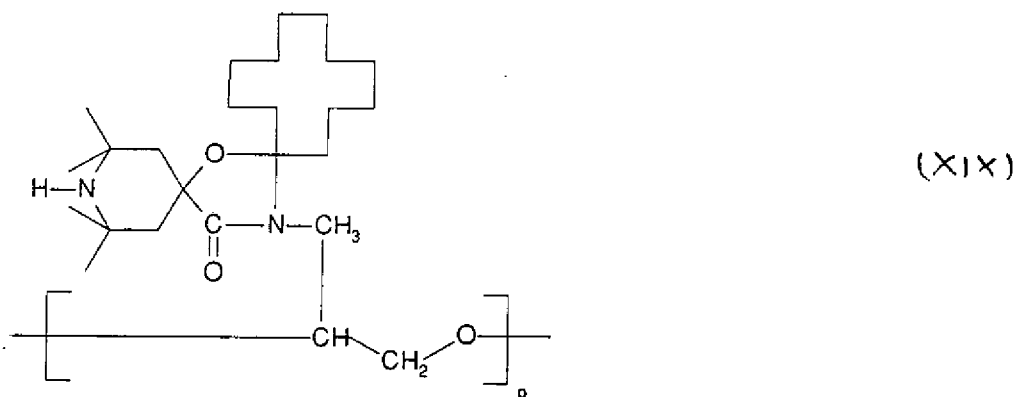
Il componente b) è più preferibilmente scelto tra i composti di formule XI a XIX







(noto come ADK STAB LA-63 + LA-68) in cui n significa 1 a 4; e
in cui ogni R_{30} significa l'idrogeno (LA-68) o $-CH_3$ (LA-63), e
l'Hostavin N30



formule in cui

p significa un numero da 4 a 30, preferibilmente da 4 a 20,
più preferibilmente da 4 a 10,

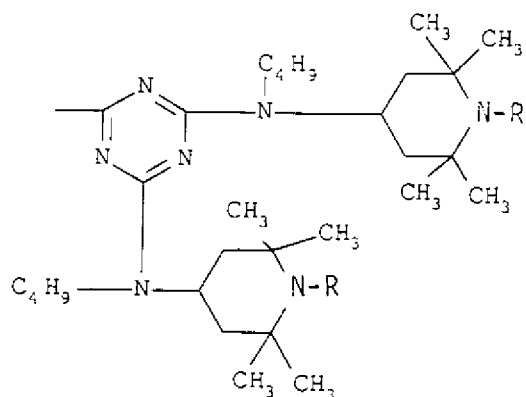
m ha un significato di p , indipendentemente da p , e

R è come definito sopra,

R_{11a} significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 .

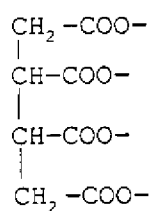
R_2 significa un gruppo $-N(\text{alchile in } C_1-C_{12})_2$, $-NH\text{-alchile}$ in C_1-C_{12} o morfolino,

R_{15} significa



dove R significa H o CH_3 ,

e $X =$



I componenti b) specifici sono scelti tra:

1',N',4,7-tetrakis-{4,6-di-[N-butil-N-(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-il)ammino]-1,3,5-triazin-2-il}-4,7-diaza-decan-1,10-diammina o Chimassorb 119,
il poli-[3-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il-ossi)-propil]-metil-silossano,

il copolimero commercializzato dalla ditta Atochem sotto il marchio Luchem HA-B18,

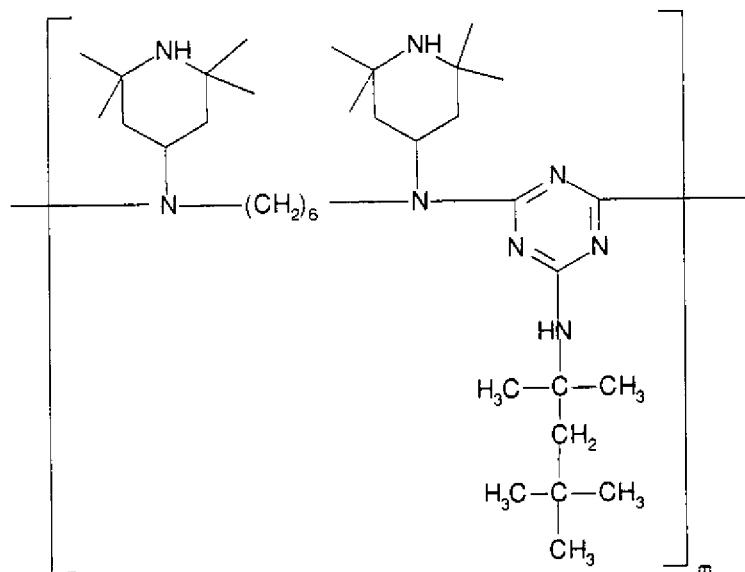
il prodotto di polimerizzazione dell' α -metilstirene,

1'-N-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-maleimmide e

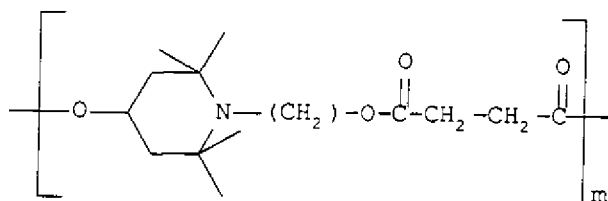
1'-N-stearil- maleimmide,

il "Chimassorb" 905, definito in CAS-Reg. no. 107043-87-8

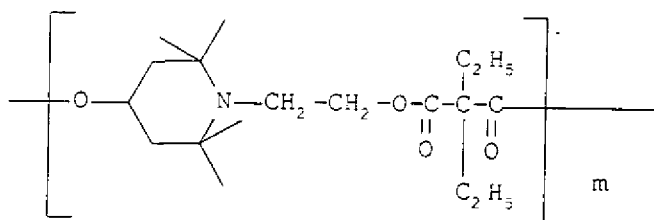
il "Chimassorb" 944, un composto di formula



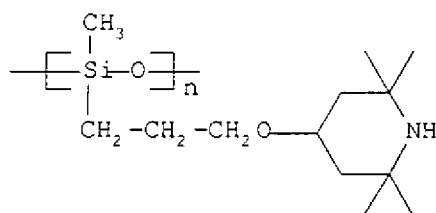
il "Tinuvin" 662, un composto di formula



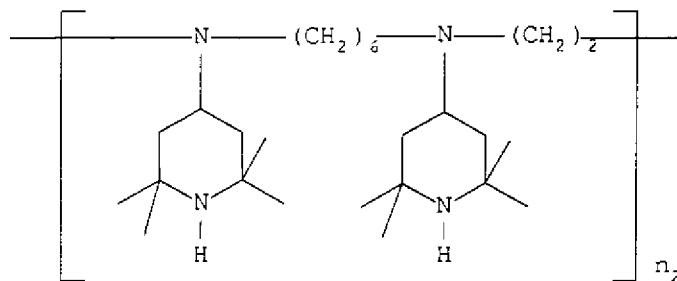
il "Tinuvin" 079, un composto di formula



l'Uvasil 299 della Enichem, un composto di formula

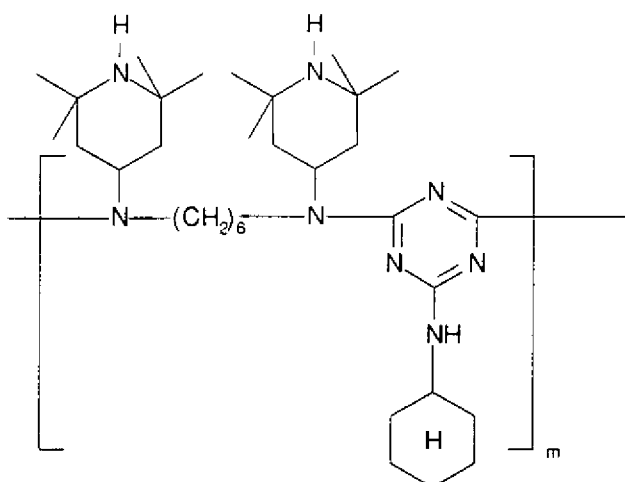


lo "Spinuvex" A 36, un composto di formula



in cui $n_2 = 2-20$

e il "Dastib" 1082, un composto di formula



in cui p ed m sono come definiti sopra.

I composti i più preferiti come componente b) sono i composti di formula XI.

I composti specialmente preferiti come componente b) sono quelli noti come Dastib 1082, Chimassorb 944 e Cyasorb UV 3346.

Il rapporto dei componenti a) e b) può variare nei limiti della solubilità mutuale dei componenti. Tuttavia, il componente a) deve preferibilmente essere solubile nel componente b) per dare una soluzione vera, quando si trova sotto forma di massa fusa.

R significa preferibilmente R', cioè l'idrogeno, un gruppo alchile in C₁-C₈, -O-alchile in C₁-C₈ o -CO-alchile in C₁-C₈, più preferibilmente R'', cioè l'idrogeno o un gruppo -CH₃, -OCH₃ o -COCH₃.

R_1 significa preferibilmente R_1' , cioè un gruppo $-(CO)_{-n_1}R_{40}$ o $-(CO-CO-NH)_{n_1}-R_{40}$ in cui R_{40} significa un gruppo alchile in C_1-C_{22} o fenile eventualmente sostituito con da 1 a 3 gruppi scelti tra alchile in C_1-C_{22} e alcossi in C_1-C_{22} .

Per evitare ogni dubbio, un resto d'un acido carbosilico significa un gruppo acile, per esempio $-CO$ -alchile in C_1-C_{22} , $-CO-R_5$ in cui R_5 significa un gruppo fenile eventualmente sostituito con da 1 a 3 gruppi scelti tra i gruppi alchile in C_1-C_{22} e alcossi in C_1-C_{22} .

Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione sotto forma di soluzione solida, possono venire preparate

- i) mescolando 1 parte in peso del componente a) con 1-20 parti in peso del componente b) e in seguito
- ii) fusionando la miscela per formare una soluzione, e
- iii) raffreddando la soluzione per formare una soluzione solida.

Si effettua preferibilmente la fusione a $100-300^\circ\text{C}$, più preferibilmente a $150-250^\circ\text{C}$.

Quando un simbolo appare più d'una volta in una formula, i suoi significati sono indipendenti l'uno dall'altro, salvo indicazione contraria.

I composti di formula I a XIX sono noti o possono venire preparati secondo metodi noti, da composti noti.

Inoltre, l'invenzione riguarda una composizione polimerica comprendente una materia polimerica ed una composizione stabilizzante secondo l'invenzione sotto forma di soluzione solida.

La quantità di soluzione solida presente nella composizione polimerica è preferibilmente compresa tra lo 0,01 e il 5%, più preferibilmente tra lo 0,02 e il 2%, rispetto alla quantità di materia polimerica.

Le materie polimeriche che possono venire stabilizzate secondo l'invenzione comprendono più specialmente omopolimeri, copolimeri e miscele polimeriche di: acetato di cellulosa, acetobutirrato di cellulosa, acetopropionato di cellulosa, resine cresol-formaldeide, carbossimetilcellulosa, nitrato di cellulosa, propionato di cellulosa, materie plastiche di caseina, resine casein-formaldeide, triacetato di cellulosa, etilcellulosa, resine epossidiche, metilcellulosa, resine melammina-formaldeide, poliammide, poliammidimide, poliacrilonitrile, polibutene-1 e -2, poliacrilato di butile, poli-(butilentereftalato), policarbonato, poli-(clorotrifluoroetilene), poli-(diallilftalato), polietilene, polietilene clorurato, poli-(eterchetone), polieterimmide, ossido di polietilene, polietersolfone, poli-(etilentereftalato), politetrafluoroetilene, resine fenol-formaldeide, poliimmide, poliisobutilene, poliisocianurato, polimetacrilimmide, polimetacrilato di metile, poli-(4-metilpenten-1), poli-(α -metilstirene), poliossimeti-

lene, poliacetale, polipropilene, etere di polifenilene, solfuro di polifenilene, polifenilensolfone, polistirene, polisolfone, poliuretano, acetato di polivinile, alcool polivinilico, polivinilbutirrale, cloruro di polivinile clorurato, cloruro di polivinilidene, fluoruro di polivinilidene, fluoruro di polivinile, cloruro di polivinile, polivinilformaldeide, polivinilcarbazolo, polivinilpirrolidone, polimeri di silicone, poliesteri saturi, resine urea-formaldeide, poliesteri insaturi, poliacrilato, polimetacrilato, poliacrilammide, resine maleiche, resine fenoliche, resine d'anilina, resine furaniche, resine carbamidiche, resine epossidiche e resine di silicone.

Gli esempi di copolimeri appropriati comprendono: acrilonitrile/butadiene/acrilato, acrilonitrile/butadiene/stirene, acrilonitrile/metacrilato di metile, acrilonitrile/stirene/estere acrilico, acrilonitrile/etilen-propilendiene/stirene, acrilonitrile/polietilene clorurato/stirene, etilene/propilene, etilene/propilendiene, etilene/acetato di vinile, etilene/alcool vinilico, etilene/tetrafluoroetilene, tetrafluoroetilene/esafluoropropilene, metacrilato/butadiene/stirene, melammina/fenolformaldeide, polimeri blocco poliestere poliammide, perfluoro-alcossi-alcano, stirene/butadiene, stirene/anidride dell'acido maleico, stirene/ α -metilstirene, cloruro di vinile/etilene/metacrilato, cloruro di vinile/etilene/acetato di vinile, cloruro di vinile/metacrilato di meti-

le, cloruro di vinile/acrilato di ottile, cloruro di vinile/-acetato di vinile e cloruro di vinile/cloruro di vinilidene.

Le materie polimere più preferite comprendono le materie plastiche, per esempio il polietilene, il polipropilene, i copolimeri etilene/propilene, il cloruro di polivinile, i poliesteri, le poliammidi, il poliuretano, il poliacrilonitrile, l'ABS, i terpolimeri acrilato-stirene-acrilonitrile, e i copolimeri stirene/acrilonitrile e stirene/butadiene. Altre materie plastiche possono venire stabilizzate come il polibutilene, il polistirene, il polietilene clorurato, i policarbonati, il polimetacrilato di metile, l'ossido di polifenilene, l'ossido di polipropilene, i poliacetali, le resine di fenolo/formaldeide e le resine epossidiche. Le materie plastiche preferite sono il polipropilene, il polietilene, i copolimeri etilene/propilene e l'ABS. I polimeri naturali, per esempio la gomma naturale può ugualmente venire stabilizzata, nonchè gli oli lubrificanti contenenti materie polimere.

Le materie polimere le più preferite che possono venire migliorate con le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione sono le poliolefine come il polietilene (per esempio il polietilene ad alta densità, il polietilene a bassa densità, il polietilene lineare a bassa densità o a densità media), il polibutilene, il poli-4-metilpentene e i copolimeri di questi composti.

Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione

sotto forma di soluzione solida sono specialmente appropriate per l'impiego nelle poliolefine e loro copolimeri preparati impiegando catalizzatori di procedimento noti come catalizzatori delle generazioni II a V e che non sono stati sottoposti ad uno stadio di eliminazione del catalizzatore.

Il termine "stadio di eliminazione del catalizzatore" significa uno stadio che comprende, allo scopo di eliminare i residui di catalizzatori contenuti nelle poliolefine polimerizzate, il trattamento delle poliolefine con composti che possono reagire con il residuo di catalizzatore e inattivare o solubilizzare il residuo, per esempio alcoli o acqua, e poi l'eliminazione del residuo di catalizzatore inattivato o solubilizzato mediante mezzi fisici come filtrazione, lavaggio e centrifugazione.

Così, nel caso d'una polimerizzazione in sospensione, lo stadio di separare il polimero risultante da un mezzo di dispersione come un solvente o un monomero liquefatto, non cade sotto la definizione summenzionata dello stadio di eliminazione del residuo di catalizzatore, benchè il catalizzatore sciolto nel mezzo di dispersione possa venire eliminato allo stadio di separazione. Lo stadio di aggiungere una piccola quantità di veleno di catalizzatore come eteri, alcoli, chetoni, esteri ed acqua, per inattivare il catalizzatore dopo la polimerizzazione, o lo stadio di trattamento della dispersione del polimero risultante con gas come il vapore o l'azoto per

eliminare il mezzo di dispersione, non cade ugualmente sotto la definizione summenzionata dello stadio di eliminazione del residuo di catalizzatore.

Per catalizzatori della generazione I, s'intendono catalizzatori di alogenuro di titanio e un composto organo-alluminio o un alogenuro organo-alluminio.

Per catalizzatori della generazione II, s'intendono i catalizzatori della generazione I fissati su un composto organo-magnesio o un composto organo-cromo fissato su SiO_2 .

Per catalizzatore della generazione III, s'intende un catalizzatore complesso del tipo Ziegler fissato su un composto di magnesio contenente alogeno.

Per catalizzatore della generazione IV, s'intende un catalizzatore della generazione III con un donatore di silano.

Per catalizzatore della generazione V, s'intende un bis-indenil-organo-titanio fissato su allumossano o un alogenuro di bis-ciclopentadienil-titanio attivato con alchil-alluminio.

Altre generazioni di catalizzatori altamente specifici, specialmente appropriati per la preparazione di poliolefine altamente stereoregolari che si trovano attualmente in sviluppo, appartengono nel senso della presente invenzione ugualmente alle generazioni summenzionate di sistemi di catalizzatori su supporto. Esempi di tali poliolefine altamente stereoregolari sono il polipropilene sindiotattico, i polimeri

stereoblocco isotattici, il polipropilene isotattico contenente difetti sterici ripartiti a caso lungo la catena del polimero (cosiddetto polipropilene anisotattico) o polimeri stereoblocco stereoirregolari.

Dovuto al rapido progresso nello sviluppo di sistemi di catalizzatori su supporti di generazione più nuova (per esempio catalizzatori metallocenici), il significato commerciale di questi polimeri con nuove proprietà altamente interessanti diventa sempre più grande. Tuttavia, i residui di tali catalizzatori di nuova generazione possono ugualmente causare proprietà svantaggiose nel polimero quando contengono metalli della 3^a, 4^a e 5^a serie del sistema periodico fissati su supporti in modo analogo ai catalizzatori delle generazioni anteriori, quanto i residui non vengono eliminati fisicamente e sono tuttora presente nel polimero, persino sotto una forma desattivata.

Queste generazioni di catalizzatori sono descritte in Twelfth Annual International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, tenutasi a Lucerna dal 21 a 23 maggio 1990 in un articolo a pagine 181 a 196 da Rolf Mülhaupt, intitolato "New Trends in Polyolefin Catalysts and Influence on Polymer Stability". Il contenuto di questo articolo è incorporato nella presente descrizione a titolo di riferimento e specialmente la tabella I a pagina 184 che descrive le generazioni di catalizzatori.

Tabella I Evoluzione dei catalizzatori di poliolefine

Generazione Es.	Cat.att. % (gPP/gTi hatm)	Ti att.	Stereoreg. (ept.ins.%)	Tecnologia di procedimento
I) $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$	40	0,01	45%	eliminazione dei residui di cat. e PP atattico
$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	30	0,1	92%	eliminazione dei residui di cat.
II) $\text{Mg}(\text{OEt}_2)/\text{TiCl}_4/$ AlR_3 $\text{SiO}_2/\text{Cp}_2\text{Cr}$	40000 40000	HDPE	50%	nessuna elimina- zione dei residui di cat. (principalmente HDPE/LLDPE)
III TiCl_3 cat. mod.	5000	1	95%	nessuna purifi-
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$	20000	10	92%	cazione
+donatore di estere				
IV $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$	40000	18	99%	nessuna purifi-
+donatore di si-				cazione, nessuna
lano				estrusione
V Bis-indenil- TiR_2 su $(\text{AlCH}_3\text{O})_2$	40000	100	99%	nuovo PP, Distri- buzione Stretta del peso molecolare

in cui R significa un gruppo organico, HDPE significa polietilene ad alta densità, LLDPE significa polietilene lineare a bassa densità, Cp significa ciclopentadienile, Et significa etile, PP significa polipropilene.

La composizione stabilizzante sotto forma di soluzione solida definita qui sopra può venire incorporata secondo metodi noti nella materia polimera da stabilizzare. Di particolare importanza è la miscelatura delle composizioni stabilizzanti con polimeri termoplastici nella massa fusa, per esempio in un mescolatore per massa fusa o durante la formazione di articoli foggianti, come fogli, pellicole, tubi, contenitori, bottiglie, fibre e schiume, ottenuti per estrusione, fusione per iniezione, fusione per soffiatura, filatura o rivestimento di cavi. Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione sono particolarmente appropriate per stabilizzare articoli di polietilene o di polipropilene di ogni tipo.

Non è essenziale che la materia polimera sia completamente polimerizzata prima di mescolarla con le composizioni stabilizzanti sotto forma di soluzione solida secondo l'invenzione. La soluzione solida può venire mescolata con il monomero, il prepolimero o il precondensato, e la reazione di polimerizzazione può venire effettuata dopo. Questo sarà naturalmente il metodo d'incorporazione preferito delle soluzioni solide nei polimeri termoindurenti che non possono venire mescolate nella massa fusa.

Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione possono venire aggiunte prima, durante o dopo la polimerizzazione e possono venire aggiunte sotto forma solida o di massa fusa, in soluzione preferibilmente sotto forma d'un concentrato liquido contenente dal 10 all'80% in peso della composizione e del 90 al 20% in peso d'un solvente, o sotto forma d'una composizione solida concentrata (masterbatch) contenente dal 10 all'80%, più preferibilmente dal 40 al 70% in peso della composizione e dal 90 al 20%, più preferibilmente dal 60 al 30% in peso d'una materia polimera solida identica o compatibile con la materia da stabilizzare.

Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione possono venire incorporate secondo altri metodi noti per stabilizzare le materie polimere. Un aspetto importante è il mescolamento a secco delle composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione con la polvere di polimero o il rivestimento di particelle di polimero lavorate, per esempio delle sfere di polimero, con le composizioni stabilizzanti sotto forma d'un liquido fuso, d'una soluzione o d'una sospensione/dispersione.

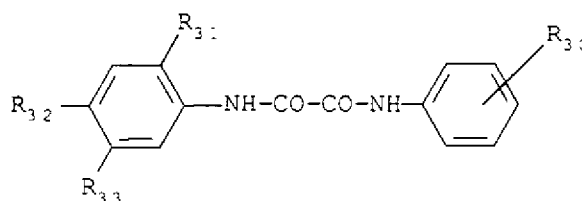
Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione sono particolarmente appropriate per venire impiegate nelle vernici di finitura. Esse permettono di migliorare la stabilità alla luce ed alle intemperie dei pigmenti organici in finiture al forno nonchè di ridurre la tendenza alle screpolature e alla perdita di brillantezza dovute alla intemperie. Questo

è ugualmente osservato in vernici di finitura metalliche in cui sono state incorporate composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione che assicurano un'eccellente stabilità a lungo termine della vernice trasparente superiore delle vernici metalliche a due strati. In tali vernici, la composizione stabilizzante può venire aggiunta al sottostrato metallico, allo strato superiore trasparente o ad ambedue gli strati, preferibilmente soltanto allo strato superiore trasparente. La superficie da sottoporre a finitura può venire rivestita con uno strato di fondo o con strati primari come è usuale nella tecnica di rivestimento di superfici. La concentrazione delle composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione in tali materie polimere è appropriatamente compresa tra lo 0,01 e l'8% in peso, preferibilmente tra lo 0,02 e l'1% in peso.

Altri additivi che possono venire aggiunti ad una composizione stabilizzante o polimera secondo l'invenzione comprendono antiossidanti, per esempio i fenoli stericamente impediti, ammine aromatiche secondarie o tioeteri, come quelli descritti in "Kunststoff-Additive" Gächter/Müller, 3^a edizione, 1990, pagine 42-50, il cui contenuto è incorporato nella presente domanda a titolo di riferimento; fissatori di acidi come gli stearati o lattati di sodio, di magnesio o di calcio, idrotalcite, ammine alcossilate o idrossilate; assorbenti UV (per esempio i 2-(2'-idrossi-fenil)-benzotriazoli, le 2-idrossifenil-1,3,5-triazine, i 2-idrossi-benzofenoni, l'1,3-

bis-(2-idrossibenzoil)-benzene, i salicilati, i cinnamati o le diammidi dell'acido ossalico); i quenchers UV (per esempio benzoati o benzoati sosituiti), agenti antistatici, agenti ignifuganti, plastificanti, lubrificanti, disattivatori di metalli, complessanti, biocidi, fungicidi, agenti nucleizzanti, agenti di riempimento, pigmenti e altri agenti modificanti la tenuta all'urto.

Come stabilizzante, si aggiunge preferibilmente un composto di formula XX



in cui

R_{30} significa un gruppo alchile in C_6-C_{22} o alcossi in C_6-C_{22} , R_{31} e R_{32} sono scelti indipendentemente tra gli alogeni ed i gruppi alchile in C_1-C_8 , alcossi in C_1-C_{12} , alchiltio in C_1-C_{12} , fenossi e feniltio, soltanto uno di R_{31} e R_{32} potendo significare un gruppo alchiltio, fenossi o feniltio, e

R_{33} significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_8 .

Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione sono ugualmente appropriate per l'impiego in rivestimenti organici contenenti un polimero, in particolare rivestimenti in polvere, per esempio le microsuspensioni.

Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione

possono venire aggiunte alla finitura a qualsiasi stadio della sua preparazione, e possono venire aggiunte sotto forma solida.

Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione vengono aggiunte alle vernici liquide o in polvere prima del trattamento al forno o dell'indurimento.

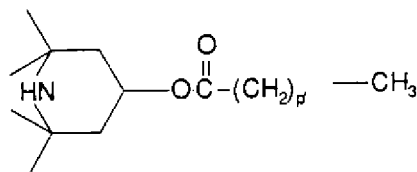
Le composizioni stabilizzanti secondo l'invenzione possono ugualmente venire impiegate in substrati fotopolimeri contenenti fotoiniziatori per la fotopolimerizzazione.

Gli esempi che seguono illustrano la presente invenzione senza limitarne la portata in alcun modo. In questi esempi, tutte le parti e le percentuali s'intendono in peso e le temperature sono tutte indicate in gradi Celsius. La quantità di stabilizzante è basata sul peso delle sostanze solide nel polimero.

Esempi

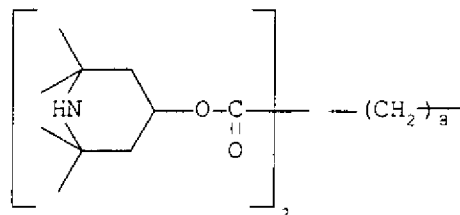
Si prepara un numero di soluzione solide con i componenti e le proporzioni indicati nella tabella 1. Le materie impiegate sono:

A-1.1 "Dastib" 845



in cui p_1 significa 14-16

A-2.1 "Tinuvin" 770



B-1.1 "Dastib" 1082 definito sopra

B-1,2 "Chimassorb" 944 definito sopra

B-1.3 "Cyasorb" UV 3346 (=Cyagard UV 3346) un composto di formula XI sopra con R_2 = morfolina e R = H.

Nel caso del no. S1, si fondono a 190°C 90 parti del composto B-1.1 e vi si aggiungono 10 parti del composto A-1.1. Si mescola a fonda la miscela per 30 minuti e poi la si raffredda alla temperatura ambiente nello spazio di 1 ora, ciò che dà una soluzione solida.

Procedendo in modo analogo, si possono preparare le altre composizioni sotto forma di soluzione solida S2 a S12 indicate nella tabella 1.

Allo scopo di comparazione, si prepara un numero di miscele semplici delle materie elencate qui di seguito, senza fusione della miscela, impiegando la medesima materia e le medesime proporzioni. Così, una semplice miscela di B-1.1 e A-1.1 nella proporzione di 90:10 viene designata con M1. Parimente, M2 è la miscela corrispondente alla soluzione solida S2 e via dicendo.

TABELLA 1

No.	Componenti	Rapporto	Temperatura di fusione °C
S 1	A-1.1 : B-1.1	10 : 90	122-129
S 2	A-1.1 : B-1.1	15 : 85	106-115
S 3	A-1.1 : B-1.1	20 : 80	90-99
S 4	A-1.1 : B-1.1	25 : 75	77-85
S 5	A-1.1 : B-1.1	30 : 70	64-69
S 6	A-2.1 : B-1.1	10 : 90	132-141
S 7	A-2.1 : B-1.1	25 : 75	91-103
S 8	A-2.1 : B-1.2	20 : 80	75-83
S 9	A-1.1 : B-1.2	10 : 90	85-95
S 10	A-1.1 : B-1.2	25 : 75	45-55
S 11	A-1.1 : B-1.3	10 : 90	80-90
S 12	A-1.1 : B-1.3	15 : 85	79-89

Composto individuale	Temperatura di fusione °C
A-1.1	28-32
A-2.1	81-83
B-1.1	172-185
B-1.2	116-130
B-1.3	112-125

ESEMPIO DI APPLICAZIONE A

Si esaminano l'efficacia di stabilizzazione alla luce e di stabilizzazione termale nel propilene (pellicole fuse per compressione di 0,1 mm, 0,2% in peso della soluzione solida o miscela semplice). La stabilità alla luce viene esaminata su un apparecchio Xenotest 450 e la stabilità termale in un forno a 135°C. I risultati sono riportati nella tabella 2.

TABELLA 2

Stabilizzante	Δ CO dopo 4560 ore	forno Tb (giorni)
S 1	0.107	151
M 1	0.205	22
S 2	0.051	358
M 2	0.186	319
S 3	0.045	-
M 3	0.138	-
S 4	0.051	272
M 4	0.060	142
S 5		507
M 5		108

ESEMPIO DI APPLICAZIONE B

Si esamina la stabilizzazione di fibre di polipropilene.

Campioni di fibre di polipropilene (6,7 dtex), stabilizzati con 0,2% in peso della soluzione solida o miscela

semplice, vengono esposti in un apparecchio "xenotest" 450 a 45°C e un'umidità relativa del 60%.

Criterio: tempo necessario per diminuire del 50% (T_{50}) la resistenza alla rottura.

I risultati sono riportati nella tabella 3.

TABELLA 3

Campione	T_{50} (ore)
S 1	1010
M 1	940
S 3	800
M 3	480
S 4	920
M 4	410
S 9	1010
M 9	410
S 6	740
M 6	300
S 7	800
M 7	410
S 8	800
M 8	410

R i v e n d i c a z i o n i

1) Una composizione sotto forma di soluzione solida, caratterizzata dal fatto che comprende

- a) un composto a basso peso molecolare contenente un gruppo 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile (qui di seguito il componente a); e
- b) un composto ad elevato peso molecolare contenente un gruppo 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile (qui di seguito il componente b),

che sono stati mescolati in modo omogeneo allo stato fuso.

2) Una composizione secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che il rapporto del componente a) al componente b) è di 1:1 a 1:20.

3) Una composizione secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzata dal fatto che il componente a) contiene da 1 a 4 gruppi 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile non sostituito o sostituito nell'atomo d'azoto.

4) Una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, caratterizzata dal fatto che il componente a) ha un peso molecolare compreso tra 155 e 800.

5) Una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzata dal fatto che il componente b) è un composto oligomero o polimero contenente, per unità polimera ripetitiva, da 1 a 4 gruppi 2,2,6,6-tetraalchilpiperidin-4-ile non sostituito o sostituito nell'atomo d'azoto.

6) Una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, caratterizzata dal fatto che il componente b) ha un peso molecolare compreso tra 1 000 e 20 000.

7) Un procedimento per la preparazione d'una composizione sotto forma di soluzione solida definita nella rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che

- i) si mescola 1 parte in peso del componente a) definito nella rivendicazione 1, con 1-20 parti in peso del componente b) definito nella rivendicazione 1,
- ii) si fonde la miscela per formare una soluzione,
e
- iii) si raffredda la soluzione per formare una soluzione solida.

8) L'impiego delle composizioni specificate in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, per stabilizzare le materie polimere.

9) Una composizione stabilizzante, caratterizzata dal fatto che comprende una composizione sotto forma di soluzione solida, come specificata in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6.

10) Una composizione polimera, caratterizzata dal fatto che comprende una materia polimera ed una composizione come specificata in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6 e 9.

11) Le materie polimere, caratterizzate dal fatto che sono state stabilizzate con una composizione come specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6 e 9.

SANDOZ A.G.

Billini - Kame

