



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900515191
Data Deposito	02/05/1996
Data Pubblicazione	02/11/1997

Priorità	08/434076
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Priorità	08/434106
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	F		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

MODIFICAZIONE AMORFA E MODIFICAZIONE CRISTALLINA DI 1, 1', 1''-NITRILO 0TRI-2-PROPIL-TRIS(2, 2'-ETILIDENE-BIS(4, 6-DI TERZ. -BUTILFENIL)FOSFITO)
--

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE

MI 96 A 0852

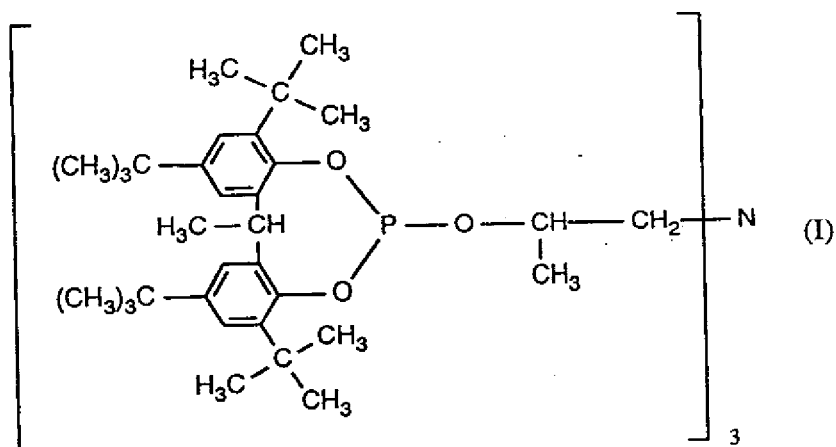
a nome: CIBA-GEIGY AG

di nazionalità: svizzera

con sede in: BASILEA (Svizzera)

Questa invenzione riguarda una nuova modificazione amorfa e una nuova modificazione cristallina del 1,1',1"-nitrilo{tri-2-propil-tris [2,2'-etilidene-bis(4,6-di-terz.-butilfenil)]fosfito}, riguarda un procedimento per preparare detta modificazione e composizioni stabilizzate con esso.

Il 1,1',1"-nitrilo{tri-2-propil-tris[2,2'-etilidene-bis(4,6-di-terz.-butilfenil)]fosfito} è un composto avente la formula I



Questo composto di formula I è utile come stabilizzante di processo per polimeri organici come descritto nei Brevetti U.S. Ni. 4.318.845 e

4.374.219. Il composto di formula I è descritto come una polvere bianca che fonde a 165-170°C. Come tale, il prodotto polverulento presenta difetti in termini di manipolazione e di densità apparente e presenta scarsa scorrevolezza, scarsa diffusibilità in polimeri, scarsa possibilità di dosaggio, scarsa stabilità alla conservazione e scarsa stabilità all'idrolisi.

Si è ora trovato che si può ottenere il composto di formula I in una modificazione amorfa e in una differente modificazione cristallina che presentano proprietà accettabili per ciò che riguarda manipolazione, densità apparente, scorrevolezza, possibilità di dosaggio, stabilità allo stoccaggio, stabilità all'idrolisi e una migliore migrazione nelle sostanze polimeriche.

La nuova forma amorfa è caratterizzata da una temperatura di transizione allo stato vetroso (T_g) compresa tra 137°C e 142°C, con assenza di qualsiasi picco di fusione endotermica superiore a 142°C fino a 200°C, determinato mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC). Inoltre, la forma amorfa della presente invenzione ha dato un diagramma di diffrazione dei raggi-X atipico ottenuto usando Cu-K α .

La nuova modificazione cristallina è caratterizzata da un punto di fusione nell'intervallo di 254-274°C, come indicato dalla temperatura di picco dell'endoterma registrata mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC); e da un diagramma di diffrazione dei raggi-X ottenuto usando Cu-K α che presenta angoli di diffrazione (2θ) aventi una intensità molto elevata a 7,9 e a 15,6; linee aventi un'intensità elevata a 7,3, 8,9, 14,7, 16,8, 18,3, 18,9, 19,8 e 20,6; linee di media intensità a 13,9, 22,6 e 24,0; una linea di debole intensità a 21,4.

La presente invenzione inoltre riguarda un procedimento per la preparazione di questa nuova modificazione amorfa del composto di formula I che consiste nel fare fondere detto composto di formula I e raffreddare rapidamente la massa fusa.

E' interessante un procedimento per la preparazione di questa nuova modificazione amorfa del composto di formula I che consiste nel colare il materiale fuso su una superficie fredda mantenuta ad una temperatura inferiore a 100°C, in particolare ad una temperatura prossima a 25°C.

La presente invenzione inoltre riguarda un procedimento per la preparazione della nuova modificazione cristallina del composto di formula I

che consiste nel riscaldare una massa fusa di detto composto di formula I ad una temperatura compresa tra 170°C e 200°C e cristallizzare la nuova modificazione cristallina.

E' interessante un procedimento per la preparazione di questa nuova modificazione cristallina del composto di formula I che consiste nel "seminare" la massa fusa con la nuova modificazione cristallina allo scopo di fare aumentare la velocità e l'efficienza della cristallizzazione della massa fusa.

Particolarmente interessante è un procedimento per la preparazione della nuova modificazione cristallina del composto di formula I in cui la massa fusa viene riscaldata a pressione ridotta compresa tra 400 mm Hg e 0,1 mm Hg e in cui si effettua la cristallizzazione della massa fusa in un apparecchio di estrusione oppure in un'impastatrice.

La nuova modificazione amorfa e la nuova modificazione cristallina di un composto di formula I è adatta per stabilizzare sostanze organiche contro una degradazione ossidativa, termica oppure provocata dalla luce.

Esempi illustrativi di tali sostanze organiche sono:

1. Polimeri di monoolefine e di 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 norbornene; inoltre polietilene reticolato oppure non reticolato), per esempio polietilene di elevata densità (HDPE), polietilene di elevata densità e di elevato peso molecolare (HDPE-HMW), polietilene di elevata densità e di peso molecolare ultraelevato (HDPE-UHMW), polietilene di media densità (MDPE), polietilene di bassa densità (LDPE), polietilene lineare di bassa densità (LLDPE), polietilene ramificato di bassa densità (BLDPE).

Poliiolefine, ossia polimeri di monoolefine come vengono citati come esempi nel capoverso precedente, in particolare polietilene e polipropilene possono venire preparati secondo diversi procedimenti, in particolare secondo i seguenti metodi:

- a) mediante polimerizzazione a radicali (eventualmente ad alta pressione e ad alta temperatura).
- b) per mezzo di un catalizzatore in cui il catalizzatore contiene usualmente uno o più metalli dei gruppi IVb, Vb, VIb oppure

VIII della Tabella Periodica. Questi metalli possiedono usualmente uno o più ligandi come ossidi, alogenuri, alcoolati, esteri, eteri, ammine, gruppi alchilici, alchenilici e/o arilici che possono essere π - oppure σ -coordinati. Questi complessi di metalli possono essere liberi oppure possono essere fissati su un supporto come 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 metallo-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 della Tabella Periodica. Gli attivatori possono essere modificati per esempio con ulteriori gruppi di esteri, eteri, ammine oppure gruppi di sililetere.

Questi sistemi di catalizzatori vengono indicati usualmente come catalizzatori Phillips, Standard Oil Indianam Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocene oppure 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 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/but-1-ene, copolimeri propilene/isobutilene, copolimeri etilene/but-1-ene, 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, diciticlopentadiene oppure etilidene-norbornene; e miscele di tali copolimeri tra di loro e con i polimeri citati sotto 1), per esempio polipropilene/copolimeri etilene-propilene, LDPE/copolimeri etilene-vinilacetato (EVA), LDPE/copolimeri etilene-acido acrilico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 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 C₅-C₉) ivi comprese loro modificazioni idrogenate (per esempio resine adesivanti) e miscele di polialchileni e di amido.

5. Polistirene, poli-(p-metilstirene), poli-(α -metilstirene).

6. Copolimeri dello stirene oppure dell' α -metilstirene con dieni oppure con derivati acrilici, come per esempio, stirene/butadiene, stirene/acrilonitrile, stirene/alchilmetacrilato, stirene/butadiene/alchilmetacrilato, stirene/butadiene/alchilmetacrilato, stirene/anidride maleica, stirene/acrilonitrile/metilacrilato; miscele dotate di elevata resilienza ottenute da copolimeri dello stirene e da un altro polimero,

come, per esempio, un poliacrilato, un polimero dienico, oppure un terpolimero etilene/propilene/diene; e anche copolimeri a blocco dello stirene, come, per esempio, stirene/butadiene/stirene, stirene/isoprene/stirene, stirene/etilene/butilene/stirene oppure stirene/etilene/propilene/stirene.

7. Copolimeri ad innesto dello stirene oppure dell' α -metilstirene, come per esempio stirene su polibutadiene, stirene su copolimeri polibutadiene-stirene oppure polibutadiene-acrilonitrile; stirene e acrilonitrile (oppure metacrilonitrile) su polibutadiene; stirene, acrilonitrile e metilmetacrilato su polibutadiene; stirene e anidride dell'acido maleico su polibutadiene; stirene, acrilonitrile e anidride maleica oppure maleimmide su polibutadiene; stirene e maleimmide su polibutadiene; stirene e alchilacrilati oppure alchilmetacrilati su polibutadiene; stirene e acrilonitrile su terpolimeri etilene/propilene/diene; stirene e acrilonitrile su polialchilacrilati oppure polialchilmetacrilati, stirene e acrilonitrile su copolimeri acrilato/butadiene, e anche loro miscele con i copolimeri citati sotto 6), per esempio le miscele di copolimero che sono note come polimeri ABS, MBS, ASA o AES.

8. Polimeri contenenti alogeni, come, per esempio,

policloroprene, gomme clorurate, copolimero clorurato e bromurato ottenuto da isobutilene-isoprene (alobutil caucciù), polietilene clorurato o clorosolfonato, copolimeri di etilene e di etilene clorurato, omopolimeri e copolimeri della epicloridrina, 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 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 o 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 diglicidileteri.

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

14. Polifenilenossidi e solfuri e miscele di polifenilenossidi con polimeri dello stirene oppure con poliammidi.

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

16. Poliammidi e copoliammidi che derivano da diammine e da acidi bicarbossilici e/o da acidi aminocarbossilici oppure dai corrispondenti lattami, come poliammide 4, poliammide 6, poliammide 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliammide 11,

poliammide 12, poliammidi aromatiche ottenute partendo da m-xilene, da una diammina e dall'acido adipico; poliammidi preparate da esametildiammina e da acido isoftalico e/o acido tereftalico e con o senza un elastomero come agente modificante, per esempio poli-2,4,4-trimetilesametilen-tereftalamide oppure poli-m-fenilen-isoftalamide; e anche 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 poliammidi condensate durante la lavorazione (sistemi di poliammide RIM).

17. Poliuree, poliimmidi, poliammido-immidi, polietere-immidi, poliestere-immidi, poliidantoine e polibenzimidazoli.

18. Poliesteri che derivano da acidi bicarbossilici e da dialcoli e/o da acidi idrossicarbossilici oppure dai corrispondenti lattoni, come polietilen-tereftalato, polibutilen-tereftalato, poli-1,4-dimetilolcicloesan-tereftalato e poliidrossibenzoati, e anche copolietere-esteri a blocco che derivano da

polieteri con gruppi ossidrilici terminali; e inoltre poliesteri modificati con policarbonati oppure con MBS.

19. Policarbonati e poliesteri-carbonati.

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

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

22. Resine alchidiche essiccatrice e non essiccatrice.

23. Resine di poliesteri non saturi che derivano da copoliesteri di acidi bicarbossilici saturi e non saturi con alcoli poliossidrilici e anche composti vinilici come agenti di reticolazione, e anche loro varianti contenenti alogeni di bassa infiammabilità.

24. Resine acriliche reticolabili che derivano da acrilati sostituiti, come, per esempio, da epossiacrilati, uretan-acrilati oppure poliestere-acrilati.

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

26. Resine epossidiche reticolate che derivano da glicidil-composti alifatici, cicloalifatici,

eterociclici oppure aromatici, per esempio prodotti di diglicidil-eteri del bisfenolo A e del bisfenolo F, che vengono reticolati con agenti indurenti usuali, per esempio anidridi o ammine con oppure senza agenti acceleranti.

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

28. Miscele (polimisce) 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, PBT/PC/ABS oppure PBT/PET/PC.

29. Sostanze organiche che si trovano in natura e sostanze organiche sintetiche che sono composti monomerici puri oppure miscele di tali composti, per esempio, olii minerali, grassi, olii e cere animali e vegetali, oppure olii, grassi e cere a base di esteri sintetici (per esempio ftalati, adipati, fosfati

oppure trimellitati), e inoltre miscele di esteri sintetici con olii minerali in qualsiasi rapporto in peso, tipicamente quelle usate come composizioni per filatura, e anche emulsioni acquose di tali sostanze.

30. Emulsioni acquose di gomma naturale o di gomma sintetica, per esempio lattice naturale oppure lattici di copolimeri stirene/butadiene carbossilati.

31. Polisiilossani per esempio i polisiilossani idrofili, morbidi, descritti, per esempio, nel Brevetto U.S. No. 4.259.467; e i poliorganosilossani duri descritti, per esempio, nel Brevetto U.S. No. 4.355.147.

32. Polichetimmine in combinazione con resine di poliacetoacetato acriliche insature oppure con resine acriliche insature. Tra le resine acriliche insature sono compresi gli uretan-acrilati, i polietere-acrilati, copolimeri vinilici oppure acrilici con gruppi insaturi pendenti e le melammine acrilate. Si preparano le polichetimmine da poliammine e chetoni in presenza di un catalizzatore acido.

33. Composizioni induribili mediante irradiazione contenenti monomeri oppure oligomeri etilenicamente insaturi e un oligomero alifatico poliinsaturo.

34. Resine di epossimelammine per esempio resine epossidiche stabili alla luce reticolate con una

resina melamminica ad elevato contenuto di sostanze solide, coeterificata, epossifunzionale, per esempio LSE-4103 (Monsanto).

Pertanto, la presente invenzione riguarda inoltre composizioni costituite da

- (a) una sostanza organica soggetta a degradazione ossidativa, termica e/o provocata dalla luce, e
- (b) una quantità stabilizzante efficace di una modificazione amorfa oppure di una modificazione cristallina di un composto di formula I, in cui la modificazione amorfa è caratterizzata da una temperatura di transizione allo stato vetroso (T_g) compresa tra 137°C e 142°C (DSC) e da un diagramma di diffrazione dei raggi-X che è atipico; e la modificazione cristallina è caratterizzata da un punto di fusione nell'intervallo di 254-274°C; e da un diagramma di diffrazione dei raggi-X ottenuto usando Cu-K α che presenta angoli di diffrazione (2θ) di intensità molto elevata a 7,9 e a 15,6; linee di elevata intensità a 7,3, 8,9, 14,7, 16,8, 18,3, 18,9, 19,8 e 20,6; linee di media intensità

a 13,9, 22,6 e 24,0; una linea di debole intensità a 21,4.

Le sostanze organiche da proteggere sono preferibilmente polimeri naturali, semi-sintetici oppure, più in particolare, polimeri sintetici. In particolare si preferiscono polimeri termoplastici, più in particolare si preferiscono poliolefine, nel modo più preferibile si preferiscono polietilene e polipropilene.

Una sostanza organica preferita è inoltre un lubrificante, un olio lubrificante, un grasso o una cera naturale oppure un grasso o una cera a base di un estere sintetico.

Per essere particolarmente chiari, l'azione dei nuovi composti si manifesta contro una degradazione termica e ossidativa, in particolare quando essi vengono sottoposti al calore, come avviene nel caso della lavorazione di sostanze termoplastiche. I nuovi composti, così, sono notevolmente adatti per l'impiego come stabilizzanti di processo.

La modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I vengono aggiunte preferibilmente al prodotto da stabilizzare in quantità di 0,01-5%, tipicamente di 0,01-3%, preferibilmente di 0,025-3%, più preferibilmente di

0,05-1%, riferito al peso del prodotto organico da stabilizzare.

Oltre ai composti di formula I, le nuove composizioni possono contenere anche coadditivi (costabilizzanti), tipicamente, come segue:

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.butil-4-n-butilfenolo, 2,6-di-terz.butil-4-isobutilfenolo, 2,6-diciclopentil-4-metilfenolo, 2-(α -metilcicloesil)-4,6-dimetilfenolo, 2,6-diottadecil-4-metilfenolo, 2,4,6-tricicloesilfenolo, 2,6-di-terz.butil-4-metossimetilfenolo, nonilfenoli lineari o ramificati, nelle catene laterali come per esempio 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-diottiltiometil-6-terz.butilfenolo, 2,4-diottiltiometil-6-metilfenolo, 2,4-diottiltiometil-6-etilfenolo, 2,6-didodeciltiometil-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-dife
nil-4-ottadecilossifenolo, 2,6-di-terz.butil-idrochi
none, 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. Tocoferoli, per esempio α -tocoferolo, β -tocofero
lo, γ -tocoferolo, δ -tocoferolo e loro miscele
(vitamina E).

1.5. Tiodifenileteri 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-metil
fenolo), 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.

1.6. 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-me
til-6-(α -metilcicloesil)-fenolo], 2,2'-metilen-bis-
(4-metil-6-cicloesilfenolo), 2,2'-metilen-bis-(6-no
nil-4-metilfenolo), 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terz.bu
tilfenolo), 2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-terz.butilfeno
lo), 2,2'-etiliden-bis-(6-terz.butil-4-isobutilfeno
lo), 2,2'-metilen-bis-[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfeno
lo], 2,2'-metilen-bis-[6-(α,α -dimetilbenzil)-4-nonil

fenolo], 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terz.butilfenolo), 4,4'-metilen-bis-(6-terz.butil-2-metilfenolo), 1,1-bis-(5-terz.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-butano, 2,6-bis-(3-terz.butil-5-metil-2-idrossibenzil)-4-metilfenolo, 1,1,3-tris-(5-terz.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-butano, 1,1-bis-(5-terz.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol-bis-[3,3-bis-(3'-terz.butil-4'-idrossifenil)-butirrato], bis-(3-terz.butil-4-idrossi-5-metilfenil)-diciclopentadiene, bis-[2-(3'-terz.butil-2'-idrossi-5'-metilbenzil)-6-terz.butil-4-metilfenil]-tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-idrossifenil)-butano, 2,2-bis-(3,5-di-terz.butil-4-idrossifenil)-propano, 2,2-bis-(5-terz.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercapto-butano, 1,1,5,5-tetra-(5-terz.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-pentano.

1.7. 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, tridecil-4-idrossi-3,5-di-terz.butilbenzil-mercaptoacetato, tris-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)-ammina, bis-(4-terz.butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)-ditiotereftalato, bis-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)-solforo, isoottil-3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil-mercaptoacetato.

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

1.9. Composti idrossibenzil-aromatici, per esempio 1,3,5-tris-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)-2,4,6-trimetilbenzene, 1,4-bis-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzene, 2,4,6-tris-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)-fenolo.

1.10. 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-dimetilbenzil)-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.

1.11. 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 del monoetil-estere dell'acido 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil-fosfonico.

1.12. Acilamminofenoli, per esempio 4-idrossi-lauranilide, 4-idrossi-stearanilide, ottil N-(3,5-di-terz.butil-4-idrossifenil)-carbammato.

1.13. Esteri dell'acido β -(3,5-di-terz.butil-4-idrossifenil)-propionico con alcoli monoossidrilici oppure poliossidrilici, come per esempio con metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritolo, tris-(idrossietil)-isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)-ossammide, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo [2.2.2]ottano.

1.14. Esteri dell'acido β -(5-terz.butil-4-idrossi-3-metilfenil)-propionico con alcoli monoossidrilici oppure poliossidrilici, come per esempio con

metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo,
ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo,
etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol,
tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol,
pentaeritritolo, tris-(idrossietil)-isocianurato,
N,N'-bis-(idrossietil)-ossammide, 3-tiaundecanolo,
3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpro-
pano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo
[2.2.2]-ottano.

1.15 Esteri dell'acido β -(3,5-dicicloesil-4-idros-
sifenil)-propionico con alcoli monoossidrilici
oppure poliossidrilici, come per esempio con metanolo,
etanolo, ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo,
1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo,
neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol,
trietilenglicol, pentaeritritolo, tris-(idrossietil)-
isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)-ossammide, 3-tia-
undecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo,
trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-trios-
sabiciclo[2.2.2]-ottano.

1.16 Esteri dell'acido 3,5-di-terz.butil-4-idrossi-
fenilacetico con alcoli monoossidrilici oppure
poliossidrilici, come per esempio con metanolo,
etanolo, ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo,
1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo,

neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritolo, tris-(idrossietil)-isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)ossammide, 3-tia undecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiol, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo-[2.2.2]-ottano.

1.17. 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.

1.18. Acido ascorbico (vitamina C).

1.19. Antiossidanti amminici: N,N'-di-isopropil-p-fenilendiammina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiammina, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiammina, N,N'-bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiammina, N,N'-bis-(1-metileptil)-p-fenilendiammina, N,N'-dicicloesil-p-fenilendiammina, N,N'-difenil-p-fenilendiammina, N,N'-di-(naftil-2)-p-fenilendiammina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-(1-metileptil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-cicloesil-N'-fenil-p-fenilendiammina, 4-(p-toluen-solfammoil)-difenilammina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-

fenilendiammina, difenilammina, N-allildifenilammina, 4-isopropossidifenilammina, N-fenil-1-naftilammina, N-(4-terz.ottilfenil)-1-naftilammina, N-fenil-2-naftilammina, difenilammina ottilata, per esempio p,p'-di-terz.ottildifenilammina, 4-n-butilamminofenolo, 4-butirrilamminofenolo, 4-nonanoilamminofenolo, 4-dodecanoilamminofenolo, 4-ottadecanoilamminofenolo, di-(4-metossifenil)-ammina, 2,6-di-terz.butil-4-dimetilamminometilfenolo, 2,4'-diamminodifenilmetano, 4,4'-diamminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diamminodifenilmetano, 1,2-di-[(2-metilfenil)-ammino]-etano, 1,2-di-(fenilammino)-propano, (otolil)-biguanide, di-[4-(1',3'-dimetilbutil)-fenil]-ammina, N-fenil-1-naftilammina terz.ottilata, miscela di terz.butil/terz.ottildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di nonildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di dodecildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di isopropil/isoesildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscele di terz.butildifenilammine monoalchilate e dialchilate, 2,3-diidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, miscela di terz.butil/terz.ottilfenotiazine monoalchilate e dialchilate, miscela di terz.ottilfenotiazine monoalchilate e dialchilate,

N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diammino
but-2-ene, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)-
esametilendiammina, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-
il)-sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-one,
2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-olo.

2. Agenti che assorbono la luce UV e agenti
fotostabilizzanti

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)benzotriazo
lo, 2-(3',5'-di-terz.butil-2'-idrossifenil)-5-cloro
benzotriazolo, 2-(3'-terz.butil-2'-idrossi-5'-metilfe
nil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-sec-butil-5'-terz.bu
til-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(2'-idrossi-4'-
ottossifenil)benzotriazolo, 2-(2',5'-di-terz.amil-2'-
idrossifenil)benzotriazolo, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetil
benzil)-2'idrossifenil)benzotriazolo, miscela di
2-(3'-terz.butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarbonile
til)fenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-terz.butil-5'-
[2-(2-etilesilossi)carboniletil]-2'idrossifenil)-5-clo
robenzotriazolo, 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-ottilossicarboniletil)fenilbenzotriazolo, 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)fenilbenzotriazolo, 2.2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenolo]; prodotto di transesterificazione di 2-[3'-terz.butil-5'-(2-metossicarboniletil)-2'-idrossifenil]benzotriazolo con polietilenglicol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_n$, con $R = 3'$ -terz.butil-4'-idrossi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenile.

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

2.3. Esteri di acidi benzoici eventualmente sostituiti, come per esempio 4-terz.butilfenil-salicilato, fenil-salicilato, ottilfenil-salicilato, dibenzoil-resorcinolo, bis-(4-terz.butilbenzoil)-resorcinolo, benzoil-resorcinolo, 2,4-di-terz.butilfenil 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoato, esadecil 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoato, ottadecil 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoato, 2-metil-4,6-di-terz.butilfenil 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoato.

2.4. Acrilati, come per esempio etil α -ciano- β,β -difenilacrilato, isoottil α -ciano- β,β -difenilacrilato, metil α -carbometossicinnamato, metil α -ciano- β -metil-p-metossicinnamato, butil α -ciano- β -metil-p-metossicinnamato, metil α -carbometossi-p-metossi cinnamato e N-(β -carbometossi- β -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-tetrametil butil)fenolo], come il complesso 1:1 oppure il complesso 1:2, eventualmente con ulteriori ligandi, come n-butilammina, trietanolammina oppure N-cicloesildietanolammina, dibutilditioicarbammato di nichel, sali del nichel di esteri monoalchilici dell'acido 4-idrossi-3,5-di-terz.butilbenzilfosfonico, come l'estere metilico oppure l'estere etilico, complessi del nichel di chetossime, come della 2-idrossi-4-metilfenil-undecilchetossima, complessi con il nichel del 1-fenil-4-lauroil-5-idrossipirazolo con o senza ulteriori ligandi.

2.6. Ammine dotate di impedimento sterico, come per esempio bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato,

bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-
terz.butil-4-idrossibenzilmalonato, prodotto di con-
densazione di 1-(2-idrossietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-
idrossipiperidina e dell'acido succinico, prodotto di
condensazione di N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-
piperidil)esametilendiammina e di 4-terz.ottilammino-
2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris-(2,2,6,6-tetrame-
til-4-piperidil)nitrilotriacetato, tetrakis-(2,2,6,6-
tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanetetracarbossila-
to, 1,1'-(1,2-etandiil)bis-(3,3,5,5-tetrametilpipe-
razinone), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis-
(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-idros-
si-3,5-di-terz.butilbenzil)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, pro-
dotto di condensazione di N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrame-
til-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-pentame-
tilpiperidil)-1,3,5-triazina e di 1,2-bis-(3-

amminopropilammino)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-tetraetil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dione, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dione, miscela di 4-esadecilossi- e 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, prodotto di condensazione di N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilendiammina e di 4-cicloesilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, prodotto di condensazione di 1,2-bis-(3-amminopropilammino)etano e di 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, e anche di 4-butilammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS No. di Registrazione [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimide, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-3,8-diaza-4-ossospiro[4.5]decano, prodotto di reazione di 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-ossa-3,8-diaza-4-ossospiro[4.5]decano e di epicloridrina.

2.7. Ossammidi, come per esempio 4,4'-diottilossiossanilide, 2,2'-dietossiossanilide, 2,2'-diottilossi-5,5'-di-terz.butilossanilide, 2,2'-didodecilossi-5,5'-di-terz.butilossanilide, 2-etossi-2'-etilossanilide, N,N'-bis-(3-dimetilamminopropil)ossammide, 2-etossi-5-terz.butil-2'-etossanilide e una sua miscela con 2-

etossi-2'-etil-5,4'-di-terz.butilossanilide, miscele di ossanilidi orto- e para-metossi- e anche o- e p-etossi-disostituite.

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-tridecilossifenil)-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-idrossi-3-ottilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-dodecilossi/tridecilossi-2-idrossipropossi)-2-idrossifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-dodecilossi-propossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-esilossi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-metossifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-idrossi-4-(3-butossi-2-idrossipropossi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossifenil)-4-(4-metossifenil)-

6-fenil-1,3,5-triazina.

3. Disattivatori di metalli, come per esempio N,N'-difenilossammide, N-salicilal-N'-saliciloil-idrazina, N,N'-bis-(saliciloil)-idrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terz. butil-4-idrossifenilpropionil)-idrazina, 3-saliciloil ammino-1,2,4-triazolo, bis-(benziliden)-ossalil-diidrazide, ossanilide, isoftaloil-diidrazide, sebacoil-bisfenilidrazide, N,N'-diacetil-adipoil-diidrazide, N,N'-bis-(saliciloil)-ossalil-diidrazide, N,N'-bis-(saliciloil)-tiopropionil-diidrazide.

4. Fosfiti e fosfoniti, come per esempio trifenil fosfito, difenilalchilfosfiti, fenildialchilfosfiti, tris-(nonilfenil)-fosfito, trilaurilfosfito, triotta decilfosfito, distearil-pentaeritritol-difosfito, tris-(2,4-di-terz.butilfenil)-fosfito, diisodecilpentaeritritol-difosfito, bis-(2,4-di-terz.butilfenil)-pentaeritritol-difosfito, bis-(2,6-di-terz.butil-4-metilfenil)-pentaeritritol-difosfito, bis-isodecilossi-pentaeritritol-difosfito, bis-(2,4-di-terz.butil-6-metilfenil)-pentaeritritol-difosfito, bis-(2,4,6-tri-terz.butilfenil)-pentaeritritol-difosfito, tristearil-sorbitol-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-

diossafosfocina, bis-(2,4-di-terz.butil-6-metilfenil)-metilfosfito, bis-(2,4-di-terz.butil-6-metilfenil)-etilfosfito.

5. Idrossilammine, come per esempio N,N-dibenzilidrossilammina, N,N-dietilidrossilammina, N,N-diottilidrossilammina, N,N-dilaurilidrossilammina, N,N-ditetradecilidrossilammina, N,N-diesadecilidrossilammina, N,N-diottadecilidrossilammina, N-esadecil-N-ottadecilidrossilammina, N-eptadecil-N-ottadecilidrossilammina, N,N-dialchilidrossilammina ottenuta da ammine grasse del sego idrogenate.

6. Nitroni, come per esempio N-benzil-alfa-fenil-nitrone, N-etil-alfa-metil-nitrone, N-ottil-alfa-eptil-nitrone, N-lauril-alfa-undecil-nitrone, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrone, N-esadecil-alfa-pentadecil-nitrone, N-ottadecil-alfa-eptadecil-nitrone, N-esadecil-alfa-eptadecil-nitrone, N-ottadecil-alfa-pentadecil-nitrone, N-eptadecil-alfa-eptadecil-nitrone, N-ottadecil-alfa-esadecil-nitrone, nitroni derivati da N,N-dialchilidrossilammine preparate da ammine grasse del sego idrogenate.

7. Composti tiosinergici, come per esempio dilauril-tiodipropionato oppure distearil-tiodipropionato.

8. Composti che distruggono i perossidi, come per esempio esteri dell'acido β -tio-dipropionico, per

esempio l'estere laurilico, stearilico, miristilico oppure tridecilico, mercaptobenzimidazolo, il sale di zinco del 2-mercaptobenzimidazolo, dibutilditio carbammato di zinco, diottadecildisolfuro, pentaeritritol-tetrakis(β -dodecilmercapto)propionato.

9. 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.

10. Agenti co-stabilizzanti basici, come per esempio melammina, polivinilpirrolidone, diciandiamide, triallilcianurato, derivati dell'urea, derivati dell'idrazina, ammine, poliammidi, poliuretani, sali di metalli 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.

11. Agenti di nucleazione, come per esempio sostanze inorganiche, per esempio talco, ossidi di metalli come biossido di titanio oppure ossido di magnesio, fosfati, carbonati oppure solfati, preferibilmente di metalli alcalino-terrosi; composti organici come acidi monocarbossilici oppure policarbossilici e anche

loro sali come per esempio acido 4-terz.butilbenzoico, acido adipico, acido difenilacetico, succinato di sodio oppure benzoato di sodio; composti polimeri come per esempio copolimeri ionici ("ionomeri").

12. Cariche e agenti di rinforzo, come per esempio carbonato di calcio, silicati, fibre di vetro, sfere di vetro, amianto, talco, caolino, mica, solfato di bario, ossidi e idrossidi di metalli, nerofumo, grafite, segatura oppure fibre di altri prodotti naturali, fibre sintetiche.

13. Ulteriori additivi, come per esempio plastificanti, lubrificanti, emulsionanti, pigmenti, additivi reologici, catalizzatori, agenti di controllo dello scorrimento, agenti sbiancanti fluorescenti, agenti di protezione nei confronti della fiamma, agenti antistatici e agenti propellenti.

14. Benzofuranoni e indolinoni, come per esempio sono descritti in US-A-4.325.863, US-A-4.338.244, US-A-5.175.312, US-A-5.216.052, US-A-5.252.643, DE-A-4.316.611, DE-A-4.316.622, DE-A-4.316.876, EP-A-0.589.839 oppure EP-A-0.591.102, oppure 3-[4-(2-acetossietossi)fenil]-5,7-di-terz.butilbenzofuran-2-one, 5,7-di-terz.butil-3-[4-(2-stearoillossietossi)fenil]benzofuran-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-terz.butil-3-

(4-[2-idrossietossi]fenil)benzofuran-2-one], 5,7-di-terz. butil-3-(4-etossifenil)benzofuran-2-one, 3-(4-acetossi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terz.butilbenzofuran-2-one, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloilossifenil)-5,7-di-terz. butilbenzofuran-2-one.

Ad eccezione dei benzofuranoni elencati nella "voce" 14, i costabilizzanti vengono aggiunti, tipicamente, in concentrazioni di 0,01% fino a 10%, riferito al peso totale del prodotto da stabilizzare.

Ulteriori composizioni preferite sono costituite, oltre che dal componente (a) e dalla modificazione amorfa oppure cristallina di un composto di formula I, anche da additivi, preferibilmente antiossidanti fenolici, fotostabilizzanti e/o stabilizzanti di processo.

Additivi particolarmente preferiti sono antiossidanti fenolici ("voce" 1 nell'elenco), ammine dotate di impedimenti sterici ("voce" 2,6 nell'elenco), fosfiti e fosfoniti ("voce" 4 nell'elenco) e sostanze che fissano i perossidi ("voce" 8 nell'elenco).

L'antiossidante fenolico di particolare interesse è scelto dal gruppo costituito da n-ottadecil 3,5-di-terz.butil-4-idrossicinnamato, neopentantetrail

tetrakis(3,5-di-terz.butil-4-idrossicinnamato), di-n-ottadecil 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzilfosfonato, 1,3,5-tris(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)isocianurato, tiodietilene bis(3,5-di-terz.butil-4-idrossiidrocinnamato), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)benzene, 3,6-diossaottametilene bis(3-metil-5-terz.butil-4-idrossiidrocinnamato), 2,6-di-terz.butil-p-cresolo, 2,2'-etilidene-bis(4,6-di-terz.butilfenolo), 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terz.butil-3-idrossibenzil)isocianurato, 1,1,3-tris(2-metil-4-idrossi-5-terz.butilfenil)butano, 1,3,5-tris[2-(3,5-di-terz.butil-4-idrossiidrocinnamoilossi)etil]isocianurato, 3,5-di-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)mesitolo, esametilene bis(3,5-di-terz.butil-4-idrossiidrocinnamato), 1-(3,5-di-terz.butil-4-idrossianilino)-3,5-di(ottiltio)-s-triazina, N,N'-esametilene-bis(3,5-di-terz.butil-4-idrossiidrocinnammide), calcio bis(etil 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzilfosfonato), etilene bis[3,3-di(3-terz.butil-4-idrossifenil)butirrato], ottil 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzilmercaptoacetato, bis(3,5-di-terz.butil-4-idrossiidrocinnamoil)idrazide e N,N'-bis[2-(3,5-di-terz.butil-4-idrossiidrocinnamoilossi)etil]-ossammide.

Un antiossidante fenolico il più preferito è neopentantetrail tetrakis(3,5-di-terz.butil-4-idrossi

idrocinnamato), n-ottadecil-3,5-di-terz.butil-4-idrossiidrocinnamato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)benzene, 1,3,5-tris(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)isocianurato, 2,6-di-terz.butil-p-cresolo oppure 2,2'-etilidene-bis(4,6-di-terz.butilfenolo).

Il composto costituito da un'ammina con impedimenti sterici particolarmente interessante è scelto dal gruppo costituito da bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)sebacato, di(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)butilmalonato, 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 3-n-ottil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triaza-spiro[4.5]decan-2,4-dione, tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)nitrilotriacetato, 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-3-osso-piperazin-4-il)etano, 2,2,4,4-tetrametil-7-ossa-3,20-diaza-21-ossodispiro[5.1.11.2]eneicosano, prodotto di policondensazione della 2,4-dicloro-6-terz.ottilammino-s-triazina e della 4,4'-esametenlenbis(ammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), prodotto di policondensazione della 1-(2-idrossietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipiperidina e dell'acido succinico, prodotto di policondensazione della 4,4'-esametenlenbis-(ammino-2,2,6,6-tetrametilpi

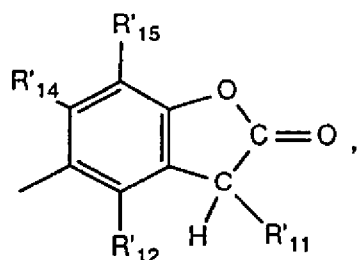
peridina) e del 1,2-dibromoetano, tetrakis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) 1,2,3,4-butanetetracarbossilato, tetrakis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il) 1,2,3,4-butanetetracarbossilato, prodotto di policondensazione della 2,4-dicloro-6-morfolino-s-triazina e della 4,4'-esametenilenbis(ammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-ammino-s-triazin-2-il)-1,10-diammino-4,7-diazadecano, [2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraossaspiro[5.5]-undecano)dietil] 1,2,3,4-butanetetracarbossilato misto, [1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraossaspiro[5.5]undecano)dietil] 1,2,3,4-butanetetracarbossilato misto, ottametilene bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-carbossilato), 4,4'-etilenebis(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-one), e bis(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato.

Un composto costituito da un'ammina con impedimenti sterici il più preferito è bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato, il prodotto di condensazione di 1-(2-idrossietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipiperidina e acido succinico, il prodotto di condensazione di 2,4-dicloro-6-terz.ottilammino-s-triazina e di 4,4'-esametenilenbis(ammino-2,2,6,6-tetra

metilpiperidina), N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)ammino)-s-triazin-2-il]-1,10-diammino-4,7-diazadecano oppure bis(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato.

Ulteriori additivi (stabilizzanti) che sono anch'essi particolarmente preferiti sono benzofuran-2-oni, per esempio quelli descritti, tra l'altro, in US-A-4.325.863, US-A-4.338.244, US-A-5.175.312, US-A-5.216.052, US-A-5.252.643, DE-A-4.316.611, DE-A-4.316.622, DE-A-4.316.876, EP-A-0.589.839 e EP-A-0.591.102.

Esempi di tali benzofuran-2-oni sono composti di formula



in cui

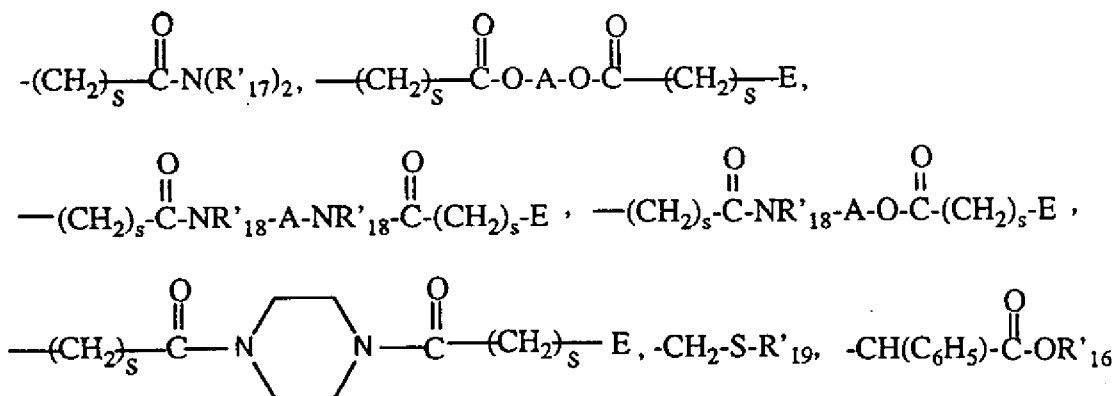
R'₁₁ è un sistema ad anello aromatico carbociclico oppure eterociclico, non sostituito oppure sostituito;

R'_{12} è idrogeno;

R'_{14} è idrogeno, alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio, ciclopentile, cicloesile oppure cloro;

R'_{13} ha il significato di R'_{12} oppure di R'_{14} oppure è

un radicale di formula $-(CH_2)_s-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$,



oppure -D-E, in cui

R'_{16} è idrogeno, alchile avente 1 fino a 18 atomi di carbonio, alchile avente 2 fino a 18 atomi di carbonio che è interrotto da ossigeno oppure zolfo, dialchilamminoalchile avente, in totale, da 3 a 16 atomi di carbonio, ciclopentile, cicloesile, fenile oppure fenile che è sostituito con 1-3 radicali

alchilici aventi in totale al massimo 18 atomi di carbonio;

s è 0, 1 oppure 2;

i sostituenti R'_{17} sono, ciascuno, indipendentemente l'uno dall'altro, idrogeno, alchile avente da 1 a 18 atomi di carbonio, ciclopentile, cicloesile, fenile; fenile che è sostituito con 1 oppure 2 radicali alchilici aventi in totale al massimo 16 atomi di carbonio, un radicale di formula $-C_2H_4OH$, $-C_2H_4-O-C_tH_{2t+1}$ oppure

$-C_2H_4-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'_{20}$, oppure, insieme con l'atomo di azoto di legame, formano un radicale della piperidina oppure della morfolina;

t è 1 fino a 18;

R'_{20} è idrogeno, alchile avente da 1 a 22 atomi di carbonio, oppure cicloalchile avente da 5 a 12 atomi di carbonio;

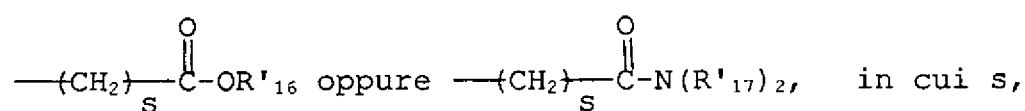
A è alchilene avente da 2 a 22 atomi di carbonio che può essere interrotto con azoto, ossigeno oppure zolfo;

R'_{18} è idrogeno, alchile avente da 1 a 18 atomi di carbonio, ciclopentile, cicloesile, fenile; fenile che è sostituito con 1 oppure 2 radicali alchilici aventi, in totale, al massimo 16 atomi di carbonio, oppure benzile;

R'_{19} è alchile avente da 1 a 18 atomi di carbonio;

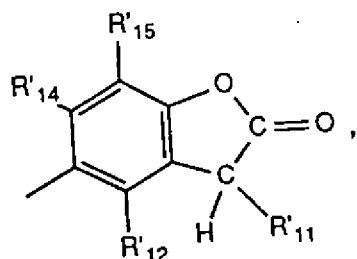
D è -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oppure -C(R'₂₁)₂-;

i sostituenti R'_{21} sono, ciascuno, indipendentemente l'uno dall'altro, idrogeno, C₁-C₁₆alchile, i due radicali R'_{21} , insieme, contenendo da 1 a 16 atomi di carbonio, e R'_{21} , inoltre, è fenile oppure un radicale di formula



R'_{16} e R'_{17} sono come definiti sopra;

E è un radicale di formula



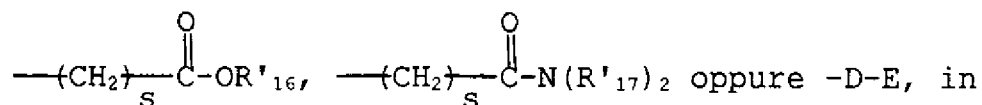
in cui R'_{11} , R'_{12} e R'_{14} sono come definiti sopra; e

R'_{15} è idrogeno, alchile avente da 1 a 20 atomi di carbonio, ciclopentile, cicloesile, cloro oppure

un radicale di formula $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OR}'_{16}$ oppure

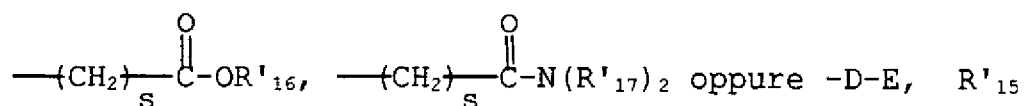
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N(R}'_{17})_2$, in cui R'_{16} e R'_{17} sono come definiti sopra, oppure R'_{15} e R'_{14} , presi insieme, formano un radicale tetrametilene.

Benzofuran-2-oni preferiti sono quelli in cui R'_{13} è idrogeno, alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio, ciclopentile, cicloesile, cloro oppure un radicale di formula



in cui s , R'_{16} e R'_{17} , D ed E sono come definiti sopra, e R'_{16} , preferibilmente, è idrogeno, alchile avente da 1 a 18 atomi di carbonio, ciclopentile oppure cicloesile.

Benzofuran-2-oni preferiti sono anche quelli nei quali R'_{11} è fenile oppure è fenile che è sostituito con 1 oppure 2 radicali alchilici aventi, in totale, al massimo 12 atomi di carbonio; R'_{12} è idrogeno; R'_{14} è idrogeno oppure alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio; R'_{13} è idrogeno, alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio,

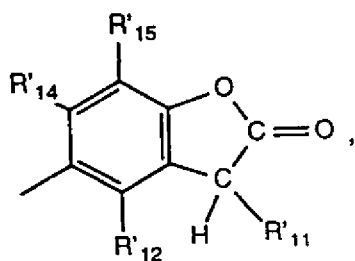


è idrogeno, alchile avente da 1 a 20 atomi di carbonio,

$-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'_{16}$ oppure $-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N(R'_{17})_2$, oppure R'_{15} e R'_{14} , presi insieme, formano un radicale tetrametilene, in cui i gruppi s , R'_{16} , R'_{17} , D ed E sono come definiti.

Benzofuran-2-oni particolarmente interessanti sono inoltre quelli nei quali R'_{13} è idrogeno, alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio oppure -D-E; R'_{12} e R'_{14} sono, ciascuno indipendentemente dall'altro, idrogeno oppure alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio; R'_{15} è alchile avente da 1 a 20 atomi di carbonio; e D ed E sono come definiti sopra.

Da ultimo, sono particolarmente interessanti quei benzofuran-2-oni, nei quali R'_{13} è alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio, oppure è -D-E; R'_{12} e R'_{14} sono idrogeno; R'_{15} è alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio, ciclopentile oppure cicloesile; D è un gruppo $-C(R'_{21})_2-$, ed E è un radicale di formula



i sostituenti R'_{21} essendo identici oppure diversi e indicando ciascuno alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio e R'_{11} , R'_{12} , R'_{14} e R'_{15} sono come definiti sopra.

La quantità di benzofuran-2-oni impiegati ulteriormente può variare entro ampi limiti. Le

nuove composizioni, tipicamente, possono contenerli in quantità di 0,0005% in peso fino a 10% in peso, preferibilmente di 0,001 fino a 5% in peso, nel modo più preferibile di 0,01 fino a 2% in peso.

La modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I e qualsiasi ulteriore additivo vengono incorporati nel prodotto organico polimerico adottando metodi noti, tipicamente, prima oppure durante la foggatura oppure, come alternativa, applicando i composti, sciolti oppure dispersi, alla sostanza organica polimerica, con successiva evaporazione del solvente, quando esso viene usato. La modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I possono anche venire aggiunte ai prodotti da stabilizzare sotto forma di una miscela-madre che contiene questi composti in una concentrazione, tipicamente, di 2,5-25% in peso.

La modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I possono anche venire aggiunte prima oppure durante la polimerizzazione, oppure prima della reticolazione.

La modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I possono venire introdotte nel prodotto da stabilizzare in

forma pura oppure incapsulate in cere, olii oppure polimeri.

La modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I può anche venire applicata a spruzzo sul polimero da stabilizzare. Esse sono in grado di diluire altri additivi (per esempio gli additivi tradizionali indicati sopra) oppure loro masse fuse, in modo che possono anche venire applicate a spruzzo sul polimero da stabilizzare insieme con questi additivi. L'applicazione a spruzzo durante la disattivazione dei catalizzatori di polimerizzazione è particolarmente vantaggiosa, nel qual caso per l'applicazione a spruzzo si può usare il vapore acqueo usato per la disattivazione.

Nel caso di poliolefine sottoposte a polimerizzazione sferica, la modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I possono venire applicate utilmente mediante applicazione a spruzzo, se si desidera insieme con altri additivi.

I prodotti stabilizzati in questo modo possono venire usati in un intervallo molto ampio di forme, tipicamente comprendenti fogli, filamenti, nastri,

articoli stampati, profilati oppure come leganti per vernici, adesivi oppure mastici.

Come già indicato, le sostanze organiche da proteggere, preferibilmente, sono polimeri organici, più in particolare sono polimeri sintetici. E' particolarmente utile proteggere materiali termoplastici e, preferibilmente, poliolefine. Per essere molto chiari sotto questo aspetto, si deve mettere in evidenza in particolare l'eccellente azione della modificazione amorfa e della modificazione cristallina di un composto di formula I, come stabilizzanti di processo (termostabilizzanti). Per questo scopo, detti prodotti vengono aggiunti utilmente al polimero prima oppure durante il suo trattamento. Tuttavia, si possono anche stabilizzare contro una degradazione altri polimeri (per esempio elastomeri) oppure lubrificanti oppure fluidi idraulici, per esempio contro una degradazione provocata dalla luce, dal calore oppure da un'ossidazione. Esempi di elastomeri verranno trovati nell'elenco di cui sopra di possibili sostanze organiche.

Adatti lubrificanti e fluidi idraulici possono essere a base di olii minerali oppure di olii sintetici oppure di loro miscele. I lubrificanti sono

noti a coloro che sono esperti nel settore e sono descritti nella relativa letteratura chimica, per esempio, in Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), in Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" (Dr. Alfred Editore Hüthig, Heidelberg, 1974) e in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Vol. 13, pagine 85-94 (Editore Verlag Chemie, Weinheim, 1977).

L'olio lubrificante può essere un olio minerale, un olio sintetico oppure una qualsiasi miscela di tali olii. Si preferiscono olii minerali e tra gli esempi di questi sono compresi olii idrocarburici paraffinici, per esempio, un olio minerale avente una viscosità di $46 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C ; "150 Solvent Neutral" un olio minerale neutro raffinato con solvente avente una viscosità di $32 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C ; e "solvent bright-stocks", un residuo alto-bollente ottenuto dal procedimento di raffinazione di un olio minerale e avente una viscosità di $46 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C .

Olii lubrificanti sintetici che possono essere presenti possono essere idrocarburi sintetici come polibuteni, alchil-benzeni e poli-alfa olefine e anche semplici di-esteri, tri-esteri e tetra-esteri, esteri complessi e poliesteri derivati da esteri di

acidi carbossilici di formula: $G_1\text{-OCC-alchilene-COOG}_2$ in cui "alchilene" indica un residuo alchilenico avente da 2 a 14 atomi di carbonio e G_1 e G_2 sono uguali oppure diversi e indicano ciascuno un gruppo alchilico avente da 6 a 18 atomi di carbonio. Tri-esteri che vengono impiegati come partite di base per olii lubrificanti sono quelli derivati da trimetilolpropano e da acidi $C_6\text{-}C_{18}$ mono-carbossilici oppure da loro miscele, mentre tra i tetra-esteri adatti sono compresi quelli derivati da pentaeritritolo e da un acido $C_6\text{-}C_{18}$ mono-carbossilico oppure da loro miscele.

Esteri complessi adatti per l'impiego come componenti della composizione della presente invenzione sono quelli derivati da acidi monobasici, acidi bibasici e alcoli poliossidrilici, per esempio, l'estere complesso derivato da trimetilolpropano, acido caprilico ed acido sebacico.

Adatti poliesteri sono quelli derivati da qualsiasi acido bicarbossilico alifatico avente da 4 a 14 atomi di carbonio e da almeno un alcool biossidrilico alifatico avente da 3 a 12 atomi di carbonio, per esempio, quelli derivati da acido azelaico oppure da acido sebacico e da 2,2,4-trimetilesan-1,6-diolo.

La modificazione amorfa e la modificazione cristallina di un composto di formula I secondo l'invenzione sono attive come additivi in lubrificanti, anche quando vengono usate in quantità molto piccole. Esse vengono mescolate ai lubrificanti, vantaggiosamente, in una quantità di 0,01 fino a 5% in peso, preferibilmente in una quantità di 0,05 fino a 3% in peso e in modo particolarmente preferibile in una quantità di 0,1 fino a 1% in peso, in ciascun caso riferito al lubrificante.

I mezzi per l'applicazione di olii lubrificanti possono contenere inoltre altri additivi che possono venire aggiunti allo scopo di fare migliorare le proprietà fondamentali dei lubrificanti, per esempio, passivatori di metalli, sostanze che fanno migliorare l'indice di viscosità, sostanze che fanno diminuire il punto di scorrimento, disperdenti, detergenti, ulteriori inibitori della formazione di ruggine, additivi per pressioni estremamente elevate, additivi anti-usura e antiossidanti.

Si può trovare una serie di tali composti, per esempio, nell'elenco di cui sopra "1. Antiossidanti", in particolare in corrispondenza delle "voci" 1.1

fino a 1.19. Inoltre, a scopo esemplificativo, si devono citare i seguenti additivi:

Esempi di altri antiossidanti:

Fosfiti alifatici oppure aromatici, esteri dell'acido tiodipropionico oppure dell'acido tiodiacetico, oppure sali dell'acido ditiocarbammico oppure dell'acido ditiofosforico, 2,2,12,12-tetrametil-5,9-diidrossi-3,7,11-tritiatridecano e 2,2,15,15-tetrametil-5,12-diidrossi-3,7,10,14-tetratiaesadecano.

Esempi di disattivatori di metalli, per esempio per il rame, sono:

- a) Benzotriazoli e loro derivati, per esempio 4- oppure 5-alchilbenzotriazoli (per esempio tolutriazolo) e loro derivati, 4,5,6,7-tetraidrobenzotriazolo e 5,5'-metilenbisbenzotriazolo; basi di Mannich del benzotriazolo oppure del tolutriazolo, per esempio 1-[bis(2-etilesil)amminometil]tolutriazolo e 1-[bis(2-etilesil)amminometil]benzotriazolo; e alcossi alchilbenzotriazoli per esempio 1-(nonilossi metil)-benzotriazolo, 1-(1-butossietil)benzotriazolo e 1-(1-cicloesilossibutil)tolutriazolo.
- b) 1,2,4-triazoli e loro derivati, per esempio 3-

- alchil (oppure aril)-1,2,4-triazoli, e basi di Mannich di 1,2,4-triazoli per esempio 1-[bis(2-etilesil)amminometil]-1,2,4-triazolo; alcossi alchil-1,2,4-triazoli come 1-(1-butossietil)-1,2,4-triazolo; e 3-ammino-1,2,4-triazoli acilati.
- c) Derivati dell'immidazolo, per esempio, 4,4'-metilenbis(2-undecil-5-metilimmidazolo) ed etere ottilico del bis[(N-metil)immidazol-2-il]carbinolo.
- d) Composti eterociclici contenenti zolfo, per esempio 2-mercaptobenzotiazolo, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazolo e loro derivati; e 3,5-bis[di(2-etilesil)amminometil]-1,3,4-tiadiazolin-2-one.
- e) Ammino-derivati per esempio salicilidenpropilen diammina, salicilamminoguanidina e loro sali.

Esempi di inibitori di formazione di ruggine sono:

- a) Acidi organici, loro esteri, sali di metalli, sali di ammine e anidridi, per esempio acidi alchilsuccinici e alchenilsuccinici e loro esteri parziali con alcoli, dioli oppure acidi idrossicarbossilici, ammidi parziali di acidi alchilsuccinici e di acidi alchenilsuccinici, acido 4-nonilfenossiacetico, acidi alcossi- e alcossietossicarbossilici per esempio acido dodecilossiacetico, acido dodecilossi(etossi)acetico e loro sali di ammine e inoltre N-oleilsar

cosina, sorbitanmonooleato, naftenato di piombo, anidridi alchenilsucciniche, per esempio anidride dodecenilsuccinica, 2-carbossimetil-1-dodecil-3-metilglicerolo e loro sali con ammine.

b) Composti contenenti azoto, per esempio:

I. Ammine primarie, secondarie oppure terziarie alifatiche oppure cicloalifatiche e sali con ammine di acidi organici ed inorganici, per esempio, carbossilati di alchilammonio solubili in olio e inoltre 1-[N,N-bis(2-idrossietil)ammino]-3-(4-nonilfenossi)propan-2-olo.

II. Composti eterociclici, per esempio: imidazoline e ossazoline sostituite e 2-eptadecenil-1-(2-idrossietil)imidazolina.

c) Composti contenenti fosforo, per esempio: sali di ammine di esteri parziali dell'acido fosforico oppure di esteri parziali di acidi fosfonici e dialchilditiofosfati di zinco.

d) Composti contenenti zolfo, per esempio: dinonilnaftalensolfonati di bario, solfonati di petrolio di calcio, acidi carbossilici alifatici alchiltio-sostituiti, esteri di acidi 2-solfocarbossilici alifatici e loro sali.

e) Derivati del glicerolo, per esempio: glicerol-monooleato, 1-(alchilfenossi)-3-(2-idrossietil)gli

ceroli, 1-(alchilfenossi)-3-(2,3-diidrossipropil) gliceroli e 2-carbossialchil-1,3-dialchilglicero- .

Esempi di sostanze che fanno migliorare l'indice di viscosità sono: Poliacrilati, polimetacrilati, copolimeri vinilpirrolidone/metacrilato, polivinilpirrolidoni, polibuteni, copolimeri olefinici, copolimeri stirene/acrilato e polieteri.

Esempi di sostanze che fanno diminuire il punto di scorrimento sono:

Polimetacrilato e derivati del naftalene alchilati.

Esempi di disperdenti/tensioattivi sono:

Ammidi oppure immidi polibutenilsucciniche, derivati dell'acido polibutenilfosfonico e solfonati fenolati e salicilati basici di magnesio, calcio e bario.

Esempi di additivi antiusura sono:

Composti contenenti zolfo e/o fosforo e/o alogeno, per esempio olefine solforate e olii vegetali solforati, zinco dialchilditiofosfati, trifenilfosfati alchilati, tritolilfosfato, tricresilfosfato, paraffine clorurate, alchil e aril di-solfuri e tri-solfuri, sali di ammine di monoalchilfosfati e di dialchilfosfati, sali di ammine dell'acido metilfosfonico, dietanolaminometiltoliltriazo

- lo, bis(2-etilesil)amminometiltoliltriazo
 - lo, derivati del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadia

zolo, etil 3-[(diisopropossifosfinotioil)tio]propionato, trifenil-tiofosfato (trifenilfosforotioato), tris(alchilfenil)fosforotioato e loro miscele (per esempio tris(isononilfenil)fosforotioato), difenil-monononilfenil-fosforotioato, isobutilfenil-difenil-fosforotioato, il sale di dodecilammina del 3-idrossi-1,3-tiafosfetan 3-ossido, acido tritiofosforico 5,5,5-tris[isooctil 2-acetato], derivati del 2-mercaptobenzotiazolo per esempio 1-[N,N-bis(2-etilesil)amminometil]-2-mercapto-1H-1,3-benzotiazolo ed etossicarbonil-5-ottilditiocarbammato.

Pertanto, una forma di realizzazione preferita di questa invenzione è l'impiego di una modificazione amorfa oppure di una modificazione cristallina di un composto di formula I per stabilizzare sostanze organiche contro una degradazione ossidativa, termica e/o provocata dalla luce.

La modificazione amorfa oppure cristallina di un composto di formula I secondo l'invenzione viene usata preferibilmente come stabilizzante di processo (termostabilizzante) in polimeri termoplastici.

L'invenzione inoltre riguarda un procedimento per stabilizzare una sostanza organica contro una degradazione ossidativa, termica oppure provocata dalla luce, che consiste nell'incorporare in essa

oppure nell'applicare ad essa una modificazione amorfa oppure cristallina di un composto di formula I.

Gli esempi che seguono illustrano l'invenzione più completamente. Parti e percentuali sono espresse in peso.

Si ottengono misurazioni di calorimetria a scansione differenziale (DSC) usando un calorimetro a scansione differenziale TA Instrument Inc., 910 con un flusso di azoto da 100 ml/minuto, un pannello di alluminio allineato, una scansione di temperatura a 5°C/minuto fino a 230°C.

I diagrammi di diffrazione dei raggi-X vengono registrati su un apparecchio diffrattometro a raggi-X Philips Norelco usando radiazione Cu-K α con un filtro di nichel.

Esempio 1: Preparazione della modificazione cristallina del composto di formula I.

Si prepara il composto di formula I, ossia il 1,1',1"-nitrilo{tri-2-propil-tris-[2,2'-etilidene-bis (4,6-di-terz.butilfenil)]fosfito} secondo il procedimento dell'Esempio 9 del Brevetto U.S. No. 4.318.845. Il prodotto ottenuto viene riscaldato a 200°C sotto vuoto (0,1 mm Hg) ottenendo così una massa fusa. La massa fusa viene riscaldata a 200°C fino a che si

forma una massa cristallina, per circa 16 ore. La massa cristallina viene quindi macinata ottenendo una polvere bianca, usando un mortaio e un pestello. Si ottiene una resa 90% nella nuova modificazione cristallina del composto di formula I: p.f. = 274°C (il punto di fusione viene determinato mediante calorimetria a scansione differenziale e la temperatura di picco nell'endoterma viene registrata come punto di fusione).

Un diagramma di diffrazione dei raggi-X ottenuto usando Cu-K α presenta angoli di diffrazione (2θ) di intensità molto elevata a 7,9 e 15,6; linee di elevata intensità a 7,3, 8,9, 14,7, 16,8, 18,3, 18,9, 19,8 e 20,6; linee di media intensità a 13,9, 22,6 e 24,0; linea di debole intensità a 21,4.

Esempio 2: Esempio di Confronto

Il diagramma di diffrazione dei raggi-X del composto di formula I, preparato secondo il procedimento dell'Esempio 9 del Brevetto U.S. No. 4.318.845, presenta angoli di diffrazione (2θ) che sono simili a quelli elencati per il composto della presente invenzione nell'Esempio 1, ma inoltre presenta picchi a 4,5, 12,0, 15,5 e 24,5 che sono assenti dal diagramma di diffrazione dei raggi-X della nuova modificazione cristallina del composto di formula I.

Esempio 3: Caratteristiche di scorrevolezza

Questo esempio illustra le superiori caratteristiche di scorrevolezza della nuova modificazione cristallina del composto di formula I preparato nell'Esempio 1, in confronto alle caratteristiche di scorrevolezza del composto di formula I preparato secondo il procedimento dell'Esempio 9 del Brevetto U.S. No. 4.318.845.

L'angolo di riposo viene misurato secondo il procedimento descritto da G. Gold e altri in J. Pharm. Sci., 55, 1291 (1966). Un angolo di riposo più piccolo indica un prodotto solido avente migliori caratteristiche di scorrevolezza. I risultati sono riassunti nella Tabella 1.

Tabella 1:

Composto di	Angolo di riposo (gradi)
Esempio 1 (nuova modificazione cristallina)	40
Esempio 9 di U.S. 4.318.845 (tecniche precedenti)	48

Pertanto, questi dati indicano che la modifica

zione cristallina della presente invenzione presenta superiori caratteristiche di scorrevolezza in confronto al composto delle tecniche precedenti.

Esempio 4: Densità apparente

Questo esempio illustra le superiori caratteristiche di confezionamento della nuova modificazione cristallina del composto di formula I, come preparato nell'Esempio 1, in confronto alla forma di polvere del composto dell'Esempio 9 del Brevetto U.S. No. 4.318.845.

Si misura la densità apparente dei prodotti solidi secondo il metodo ASTM D-1895 (79). Una densità apparente più elevata consente una maggiore massa per unità di volume che realizza vantaggi nel confezionamento del prodotto solido, per esempio minori costi per il materiale di confezionamento, necessità di un minore spazio di stoccaggio, ecc.. I risultati sono riassunti nella Tabella 2.

Tabella 2:

Composto di	Densità apparente (g/ml)
Esempio 1 (nuova modificazione cristallina)	0,55
Esempio 9 di U.S. 4.318.845 (tecniche precedenti)	0,31

Questi dati mostrano che la nuova modificazione cristallina presenta proprietà di confezionamento nettamente superiori in confronto al composto delle tecniche precedenti.

Esempio 5: Stabilizzazione di processo di polipropilene a 274°C.

La formulazione del "bianco" è costituita da polipropilene non stabilizzato (PROFAX 6501, Himont) contenente 0,075% in peso di stearato di calcio. Gli additivi per la prova vengono introdotti nel polipropilene mediante miscelazione a secco oppure, quando l'additivo è un liquido, usando una minima quantità di cloruro di metilene come solvente. Il solvente viene quindi allontanato mediante evaporazione a pressione ridotta. La formulazione di resina stabilizzata viene sottoposta ad estrusione a 90 giri/minuto da un apparecchio per estrusione avente un diametro di 2,54 cm a 274°C con un tempo di permanenza di 90 secondi. Dopo ciascuna della prima, terza e quinta estrusione, si determina la velocità di flusso allo stato fuso (in grammi/10 minuti) mediante il metodo ASTM D1238 sui granuli ottenuti dall'apparecchio di estrusione.

La modificazione cristallina della presente invenzione (Esempio 1) è efficace nello stabilizzare

il polipropilene contro una degradazione termica e ossidativa, come indicato da un cambiamento minimo nella velocità di flusso allo stato fuso in presenza di un antiossidante fenolico rappresentativo e, essenzialmente, è altrettanto efficace come nel caso del composto delle tecniche precedenti di U.S. 4.318.845.

Granuli ottenuti dopo la prima, terza e quinta estrusione vengono sottoposti a stampaggio mediante compressione ottenendo lastre da 3,2 mm a 232°C e si determinano i valori dell'indice di giallo (YI) secondo il metodo ASTM D1925. Valori YI inferiori indicano un minore scolorimento.

La modificazione cristallina della presente invenzione è efficace nello stabilizzare polipropilene contro uno scolorimento come indicato da un minimo cambiamento nell'indice di giallo in presenza di un antiossidante fenolico rappresentativo ed è essenzialmente efficace quanto il composto delle tecniche precedenti di U.S. 4.318.845.

Esempio 6: Solubilità in pellicola LLDPE a diverse temperature.

Si effettuano esperimenti per determinare la solubilità della modificazione cristallina di un composto di formula I (Esempio 1) in pellicole di polietilene di bassa densità lineare (LLDPE) a 20°C,

40°C e 60°C mediante diffusione di particelle di dimensioni relativamente omogenee (inferiori a 70 micron) del campione in esame posto in sospensione in olio siliconico.

Ciascun campione viene macinato accuratamente con un mortaio e un pestello e si separano le particelle di dimensioni inferiori a 70 micron mediante setacciatura con un setaccio da 200 mesh. La polvere viene quindi posta in sospensione in olio siliconico (polidimetilsilossano, L-45, Union Carbide Chemicals) ad una concentrazione di circa 38% (peso/peso). Si pongono poche gocce di questa sospensione su una pellicola ottenuta mediante stampaggio a compressione da 5,08 cm per 5,08 cm, con spessore 0,254 mm e una seconda pellicola avente le medesime dimensioni viene posta al disopra. Le pellicole vengono pressate blandamente tra loro in modo che la sospensione formi uno strato liquido sottile tra le pellicole di polimero. La sospensione in eccesso viene rimossa e si ripete il procedimento fino a che si prepara una pila di otto pellicole (sei pellicole per la valutazione). La pila di pellicole viene quindi posta tra due mattonelle di ceramica da 6,35 cm x 6,35 cm e viene avvolta in un foglio di alluminio e viene tenuta insieme con un morsetto a

forma di G. Ciascuna pila viene sottoposta a invecchiamento a 20°C, 40°C e 60°C sotto atmosfera di azoto. Ad intervalli specificati, si rimuove una pellicola singola dalla pila e si asporta mediante lavaggio la sospensione in eccesso dalla pellicola con esano. La pellicola viene quindi analizzata mediante fluorescenza di raggi-X per il contenuto totale di fosforo. Si usa LLDPE contenente 0,1000 ppm e 2000 ppm del composto in esame come controlli standard per questo metodo di fluorescenza di raggi-X.

La modificazione cristallina della presente invenzione di un composto di formula I (Esempio 1) è più solubile in LLDPE rispetto al composto delle tecniche precedenti dell'Esempio 9 di U.S. 4.318.845.

Esempio 7: Stabilizzazione di elastomero insaturo.

La modificazione cristallina di un composto di formula I (Esempio 1) viene valutata in un'emulsione di SBR (polimerizzato a freddo, 23,5% di stirene avente viscosità Mooney 52). Si introduce SBR non stabilizzato (60 g) nella camera di miscelazione di un Brabender Plasticorder regolato a 150°C e a 60 giri/minuto. Dopo 30 secondi, si introduce nella camera 0,5% in peso del composto dell'Esempio 1 della presente invenzione. Si determina la stabilità del



*Ministero
delle Attività Produttive*

Brevetti Nazionali

Segnalazione di documenti mancanti

N° Fascicolo

1290408

DESCRIZIONE / RIVENDICAZIONE

PAG 66

MANCANTE

versa in una scatola di cartone da 25,4 cm x 25,4 cm x 12,7 cm. Si lascia salire la schiuma completamente. Dopo avere lasciato a sè per 5 minuti, si rimuove la scatola di cartone e si fa indurire il campione in un forno a microonde per 5 minuti con potenza 50%. Il materiale espanso viene quindi immediatamente fatto indurire all'aria a 125°C per 3 minuti. I materiali espansi vengono quindi tagliati a metà per effettuare una valutazione visiva dello scolorimento oppure della scottatura.

*Confezione di stabilizzante: il controllo è il 2,6-di-terz.butil-4-metilfenolo (BHT) 2000 ppm; e il NAUGARD® 445 (antiossidante difenilammina, Uniroyal) 2000 ppm. La confezione della presente invenzione è quella di cui sopra più 1000 ppm del composto dell'Esempio 1.

Un esame visivo dei due materiali espansi indica che il materiale espanso contenente il confezionamento di stabilizzante della presente invenzione con il composto dell'Esempio 1 presente, ha subito uno scolorimento inferiore rispetto al prodotto espanso stabilizzato con il confezionamento di stabilizzante di controllo. La modificazione cristallina di un composto di formula I mette in evidenza una migliore protezione contro la scottatura.

Esempio 9: Stabilizzazione di un policarbonato.

Un policarbonato del bisfenolo A che non contiene additivi (LEXAN[®] 141-111N, General Electric) viene essiccato e mescolato con 0,3% in peso di una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti costituita da un benzotriazolo (TINUVIN[®] 329, Ciba-Geigy) e con 0,08% in peso del composto della presente invenzione dell'Esempio 1. La miscela viene sottoposta ad estrusione e a granulazione a 288°C usando un apparecchio per estrusione a singola vite da 2,54 cm. Si preparano lastre ottenute mediante stampaggio ad iniezione di dimensioni 5,08 cm x 5,08 cm x 3,175 mm in un apparecchio per stampaggio ad iniezione BOY 30M a 293°C con una temperatura dello stampo di 150°C. Si misurano le lastre ottenute per ciò che riguarda l'indice giallo (YI) secondo ASTM D 1925-70. Le lastre contenenti il composto della presente invenzione dell'Esempio 1 hanno valori YI inferiori a quelli di lastre contenenti la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti da sola e ciò indica le migliori prestazioni ottenute con la contemporanea presenza del fosfito della presente invenzione.

Esempio 10: Stabilizzazione di poli(etilentereftalato).

Un poli(etilentereftalato) PET (KODAPAR[®] 7352, Eastman Chemical) viene mescolato in un miscelatore a

tamburo con 0,5% in peso del composto della presente invenzione dell'Esempio 1. Il polimero viene quindi sottoposto a estrusione e viene granulato a 260°C in un apparecchio per estrusione a singola vite da 2,54 cm MPM. I granuli vengono raccolti, nuovamente essiccati e nuovamente sottoposti a estrusione per 5 volte. Si raccolgono i granuli da ciascun passaggio di estrusione e si misura la viscosità intrinseca del polimero. PET contenente il composto della presente invenzione dell'Esempio 1 mostra una maggiore ritenzione della viscosità intrinseca originale attraverso i cinque passaggi di estrusione rispetto a PET che non contiene alcun stabilizzante.

Esempio 11: Stabilizzazione di poli(butilentereftalato).

Si sottopone a miscelazione in un miscelatore a tamburo poli(butilentereftalato) PBT (RYNITE® 9160, DuPont) con 0,3% in peso del composto della presente invenzione dell'Esempio 1. Quindi, si sottopone ad estrusione il polimero e lo si granula a 260°C. Una porzione dei granuli raccolti viene nuovamente sottoposta a estrusione nelle medesime condizioni per un secondo passaggio. Il prodotto che rimane dalla prima estrusione viene sottoposto a stampaggio mediante iniezione ottenendo così lastre da 5,08 cm x 5,08 cm x 3,175 mm (2" x 2" x 125 mil) a

282°C (540°F) con una temperatura dello stampo di 100°C in un apparecchio per stampaggio BOY 30M. Si determinano le viscosità intrinseche del prodotto estruso di secondo passaggio e delle lastre ottenute mediante stampaggio ad iniezione. Il PBT contenente il composto della presente invenzione dell'Esempio 1 mostra una ritenzione del valore della viscosità intrinseca migliore rispetto a PBT che non contiene alcun stabilizzante.

Le lastre vengono misurate per ciò che riguarda l'indice di giallo (colore) usando ASTM D1925-70. Le lastre contenenti il composto della presente invenzione dell'Esempio 1 hanno valori YI inferiori (un minore scolorimento) rispetto a lastre preparate dal PBT di controllo non stabilizzato.

Esempio 12: Stabilizzazione di nailon-6,6.

Si essicca accuratamente nailon-6,6 (ZYTEL[®] 101, DuPont) in un forno sotto vuoto e lo si mescola in un mescolatore a tamburo con 0,5% in peso del composto della presente invenzione dell'Esempio 1. La poliammide viene sottoposta a estrusione usando un apparecchio per estrusione MPM da 2,54 cm a 302°C. I granuli raccolti vengono sottoposti a stampaggio mediante iniezione a 302°C con lo stampo a 150°C in un apparecchio per stampaggio ad iniezione BOY 30M.

Si misura l'indice di giallo (YI) delle lastre ottenute secondo ASTM D1925-70. Le lastre contenenti il composto dell'Esempio 1 della presente invenzione presentano valori YI inferiori (minore scolorimento) rispetto alle lastre di controllo non stabilizzate.

Esempio 13: Stabilizzazione di ABS.

Una soluzione di 0,25 g del composto dell'Esempio 1 della presente invenzione in 40 ml di esano/metano viene aggiunta ad una sospensione, sottoposta a rapida agitazione, di 100 g di ABS (terpolimero acrilonitrile/butadiene/stirene) in 600 g di acqua. La sospensione viene filtrata ed essiccata sotto vuoto a 40°C per 40 ore. Alla polvere essiccata si aggiunge 2% in peso di biossido di titanio e 1% in peso di N,N'-etilenbisstearammide in un miscelatore a due rulli a 180°C per 4 minuti. Si preparano lastre ottenute mediante stampaggio per compressione (0,8 mm) a 175°C e si pongono in un forno ad aria a 180°C per 45 minuti. Si determina il colore di dette lastre come valore dell'indice di giallo secondo ASTM D1925-70. Le lastre contenenti il composto dell'Esempio 1 della presente invenzione presentano valori dell'indice di giallo inferiori (minore scolorimento) rispetto alle lastre di controllo ottenute da resina ABS non stabilizzata.

Esempio 14: Preparazione della modificazione amorfa del composto di formula I.

Si prepara il composto di formula I, ossia il 1,1',1"-nitrilo{tri-2-propil-tris[2,2'-etilidene-bis(4,6-di-terz.butilfenil)]fosfito} secondo il procedimento dell'Esempio 9 del Brevetto U.S. No. 4.318.845. Si riscalda il prodotto ottenuto a 210°C sotto vuoto (0,1 mm Hg) fino a che si ottiene una massa fusa chiara. Si raffredda la massa fusa rapidamente fino a temperatura ambiente ottenendo così un solido vetroso con un valore T_g (DSC) di 137°-142°C. Il prodotto solido bianco viene opportunamente macinato ottenendo una polvere bianca usando mortaio e pestello. Il diagramma di diffrazione dei raggi-X ottenuto usando Cu-K α è atipico.

Esempio 15: Densità apparente

Questo esempio illustra le superiori proprietà di confezionamento della nuova modificazione amorfa del composto avente la formula I preparato come nell'Esempio 14, in confronto alla forma polverulenta del composto dell'Esempio 9 del Brevetto U.S. No. 4.318.845.

Si misura la densità apparente dei prodotti solidi secondo il metodo ASTM D-1895 (79). Una densità apparente più elevata consente una maggiore

massa per unità di volume che offre vantaggi nel confezionamento del prodotto solido, per esempio costi inferiori per il materiale di confezionamento, un minore spazio di stoccaggio, ecc.. I risultati sono riassunti nella Tabella 3.

Tabella 3:

Composto di	Densità apparente (g/ml)
Esempio 14 (nuova modificazione amorfa)	0,48
Esempio 9 di U.S. 4.318.845 (tecniche precedenti)	0,31

La modificazione solida amorfa della presente invenzione preparata nell'Esempio 14 ha una densità apparente molto più elevata rispetto al composto delle tecniche precedenti dell'Esempio 9 del Brevetto U.S. No. 4.318.845 con contemporanee superiori caratteristiche di confezionamento.

Esempio 16: Stabilizzazione di processo di polipropilene a 274°C.

La formulazione del "bianco" è costituita da polipropilene non stabilizzato (PROFAX 6501, Himont)

contenente 0,075% in peso di stearato di calcio. Gli additivi di prova vengono introdotti nel polipropilene mediante miscelazione a secco oppure, quando l'additivo è un liquido, usando una minima quantità di cloruro di metilene come solvente. Il solvente viene quindi allontanato mediante evaporazione a pressione ridotta. La formulazione di resina stabilizzata viene sottoposta a estrusione a 90 giri/minuto da un apparecchio per estrusione avente un diametro di 2,54 cm, a 274°C, con un tempo di permanenza di 90 secondi. Dopo ciascuna delle prima, terza e quinta estrusione, si determina la velocità di flusso allo stato fuso (in grammi/10 minuti) mediante il metodo ASTM D1238 sui granuli ottenuti dall'apparecchio di estrusione.

La modificazione amorfa di un composto di formula I (Esempio 14) è efficace nello stabilizzare il polipropilene contro una degradazione termica e ossidativa, come indicato da un minimo cambiamento nella velocità di flusso allo stato fuso in presenza di un antiossidante fenolico rappresentativo ed è essenzialmente efficace quanto il composto delle tecniche precedenti di U.S. 4.318.845.

Granuli ottenuti dopo la prima, terza e quinta estrusione vengono sottoposti a stampaggio mediante

compressione ottenendo lastre da 3,2 mm a 232°C e si determina l'indice di giallo (YI) secondo il metodo ASTM D1925. Valori di YI inferiori indicano un minore scolorimento.

La modificazione amorfa di un composto di formula I (Esempio 14) è efficace nello stabilizzare il polipropilene contro uno scolorimento, come viene indicato da un minimo cambiamento nell'indice di giallo in presenza di un antiossidante fenolico rappresentativo ed è essenzialmente efficace quanto il composto delle tecniche precedenti di U.S. 4.318.845.

Esempio 17: Solubilità in olio lubrificante.

Si effettuano gli esperimenti che seguono per determinare la solubilità della modificazione amorfa di un composto di formula I (composto A, Esempio 14) e di un composto delle tecniche precedenti (composto B, Esempio 2) in olio Mobil BB. Entrambi i composti sono costituiti da particelle uniformi aventi le medesime dimensioni (40-70 micron).

Composti esaminati:

Composto A = modificazione amorfa del 1,1',1"-nitrilo {tri-2-propil-tris-[2,2'-etilidene-bis(4,6-di-terz.butilfenil)]fosfite}, preparato secondo l'Esempio 14 della presente invenzione.

Composto B = forma polverulenta del 1,1',1"-nitrilo

{tri-2-propil-tris-[2,2'-etilidene-bis(4,6-di-terz.bu
tilfenil)]fosfito}, preparato secondo l'Esempio 9 del
Brevetto U.S. No. 4.318.845 (Esempio 2 della domanda
di brevetto della presente invenzione.

Esperimento 17a: In una fiala di 980 mg di olio Mobil
BB si aggiungono 20 mg di composto A a temperatura
ambiente. Per i primi 60 minuti, si sottopone a
sbattimento la fiala ogni 15 minuti. Dopo i 60 minuti
iniziali, la fiala viene lasciata a sè. Tutto il
composto A si scioglie nell'olio dopo 4 ore e si
ottiene così una soluzione limpida.

Esperimento 17b: In una fiala da 980 mg di olio Mobil
BB si aggiungono 20 mg di composto B a temperatura
ambiente. Per i primi 60 minuti, la fiala viene
sottoposta a sbattimento ogni 15 minuti. Dopo i 60
minuti iniziali, la fiala viene lasciata a sè. Dopo 4
ore, il composto B dà una sospensione torbida. Si
ottiene una soluzione limpida dopo 16 ore.

Esperimento 17c: In una fiala di 980 mg di olio Mobil
BB si aggiungono 20 mg di composto A a temperatura
ambiente. Quindi, si pone la fiala in un bagno d'olio
a 60°C. Dopo 45 minuti, tutto il composto A si
scioglie nell'olio dando una soluzione limpida.

Esperimento 17d: In una fiala di 980 mg di olio Mobil
BB si aggiungono 20 mg del composto B a temperatura

ambiente. Quindi, si pone la fiala in un bagno d'olio a 60°C. Dopo 45 minuti, il composto B dà una sospensione torbida. Si ottiene una soluzione limpida dopo 7 ore.

Esperimento 17e: In una fiala di 990 mg di olio Mobil BB si aggiungono 10 mg di composto A a temperatura ambiente. Per i primi 60 minuti, la fiala viene sottoposta a sbattimento ogni 15 minuti. Dopo gli iniziali 60 minuti, la fiala viene lasciata a sè. Tutto il composto A si scioglie nell'olio dopo 3 ore e si ottiene così una soluzione limpida.

Esperimento 17f: In una fiala di 990 mg di olio Mobil BB si aggiungono 10 mg di composto B a temperatura ambiente. Per i primi 60 minuti, la fiala viene sottoposta a sbattimento ogni 15 minuti. Dopo gli iniziali 60 minuti, la fiala viene lasciata a sè. Dopo 3 ore, la miscela è una sospensione torbida. Si ottiene una soluzione limpida dopo 16 ore.

I risultati sono riassunti nella Tabella 4.

Tabella 4:

Esperimento	Concentrazione del composto in esame (% in peso)	Temperatura	Osservazione	Tempo
17a	2% A	RT	soluzione limpida	4 ore
17b	2% B	RT	sospensione torbida	4 ore**
17c	2% A	60°C*	soluzione limpida	45 min.
17d	2% B	60°C*	sospensione torbida	45 min.***
17e	1% A	RT	soluzione limpida	3 ore
17f	1% B	RT	sospensione torbida	3 ore**

RT è temperatura ambiente.

* La temperatura letta è la temperatura del bagno ad olio.

** Si ottengono soluzioni limpide dopo 16 ore a temperatura ambiente.

*** Si ottiene soluzione limpida dopo 7 ore a 60°C.

Riassuntivamente, la modificazione amorfa della presente invenzione di un composto di formula I (Esempio 14) mostra una velocità di dissoluzione più elevata ed una migliore solubilità in lubrificanti in confronto alla forma polverulenta delle tecniche precedenti. Si ottiene così una migliore compatibilità e una distribuzione più uniforme del composto della presente invenzione con una sostanza

organica durante la formulazione, in confronto al composto delle tecniche precedenti.

Esempio 18: Solubilità in pellicola LLDPE a diverse temperature.

Si effettuano esperimenti per determinare la solubilità della modificazione amorfa di un composto di formula I (Esempio 14) in pellicole di polietilene di bassa densità lineare (LLDPE) a 20°C, 40°C e 60°C mediante diffusione di particelle aventi dimensioni relativamente omogenee (inferiori a 70 micron) del campione in esame posto in sospensione in olio di silicone.

Ciascun campione viene accuratamente macinato con un mortaio e un pestello e le particelle aventi dimensioni inferiori a 70 micron vengono separate mediante setacciatura con un setaccio da 200 mesh. La polvere viene quindi posta in sospensione in un olio siliconico (polidimetilsilossano L-45, Union Carbide Chemicals) ad una concentrazione di circa 38% (peso/peso). Si pongono poche gocce di questa sospensione su una pellicola ottenuta mediante stampaggio a compressione da 5,08 cm x 5,08 cm con spessore 0,254 mm e una seconda pellicola avente le medesime dimensioni viene posta sulla prima pellicola. Le pellicole vengono compresse blandamente tra loro

in modo che la sospensione formi uno strato liquido sottile tra le pellicole di polimero. La sospensione in eccesso viene rimossa e si ripete il procedimento fino a che si prepara una pila di otto pellicole (sei pellicole per la valutazione). Quindi, si pone la pila di pellicole tra due mattonelle di ceramica da 6,35 cm x 6,35 cm e la si avvolge in un foglio di alluminio e la si tiene insieme con un morsetto a forma di G. Ciascuna pila viene sottoposta ad invecchiamento a 20°C, 40°C e 60°C sotto atmosfera di azoto. Ad intervalli specificati, si rimuove una singola pellicola dalla pila e si asporta la sospensione in eccesso mediante lavaggio della pellicola con esano. La pellicola viene quindi analizzata mediante fluorescenza di raggi-X per il contenuto totale di fosforo. Si usano LLDPE contenenti 0,1000 ppm e 2000 ppm del composto in esame come controlli standard per questo metodo di fluorescenza di raggi-X.

La modificazione amorfa della presente invenzione di un composto di formula I (Esempio 14) è più solubile in LLDPE rispetto al composto delle tecniche precedenti dell'Esempio 9 di U.S. 4.318.845.

Esempio 19: Stabilizzazione di elastomero insaturo.

Si valuta la modificazione amorfa di un composto di formula I (Esempio 14) in un'emulsione di SBR (polimerizzato a freddo, 23,5% di stirene con viscosità Mooney 52). Il SBR non stabilizzato (60 g) viene introdotto nella camera di miscelazione di un Brabender Plasticorder regolato a 150°C e a 60 giri/minuto. Dopo 30 secondi, si introduce nella camera 0,5% in peso del composto dell'Esempio 14 della presente invenzione. Si determina la stabilità del SBR sulla base del tempo necessario per la reticolazione della gomma, indicato da un aumento nella curva del momento torcente. Il campione stabilizzato con il composto della presente invenzione ha un tempo di induzione superiore fino ad arrivare al momento della reticolazione rispetto al SBR non stabilizzato.

Esempio 20: Stabilizzazione del poliolo.

Si aggiunge una premiscela di 10 g di acqua, 0,25 g di trietilentetraammina, 2 g di L-5740 (tensio attivo siliconico, Union Carbide) e 20 g di ANTIBLAZE® AB-100 (agente di ritardo della fiamma aromatico clorurato, Albright & Wilson) a 200 g di un polietere poliolo di peso molecolare 3000 contenente la confezione di stabilizzanti elencata qui di seguito*. La miscela viene sottoposta ad agitazione per 5

minuti usando un miscelatore ad alta velocità Lightning Mixer. Quindi, si aggiungono 0,4 g di ottoato stannoso e si sottopone ad agitazione la miscela per 5 secondi. Da ultimo, si aggiungono 125 g di toluen-diisocianato (80% di isomero-2,6; 20% di isomero-2,4). Si sottopone ad agitazione la miscela per 7 secondi con elevata velocità di miscelazione e, quindi, la si versa in una scatola di cartone da 25,4 cm x 25,4 cm x 12,7 cm. Si lascia salire la schiuma completamente. Dopo aver lasciato a sé per 5 minuti, si rimuove la scatola e si fa indurire il campione in un forno a microonde per 5 minuti con potenza 50%. Il materiale espanso viene quindi fatto indurire immediatamente in un forno ad aria a 125°C per 3 minuti. I materiali espansi vengono tagliati a metà per effettuare una valutazione visiva dello scolorimento oppure della scottatura.

*Confezione di stabilizzanti: il controllo è il 2,6-di-terz.butil-4-metilfenolo (BHT) 2000 ppm; e NAUGARD® 445 (antiossidante costituito da difenilammina, Uniroyal 2000 ppm. La confezione della presente invenzione è quella di cui sopra più 1000 ppm del composto dell'Esempio 14.

L'esame visivo dei due prodotti espansi mostra che il prodotto espanso contenente la confezione di

stabilizzanti della presente invenzione con il composto dell'Esempio 14 presente è meno scolorito rispetto al prodotto espanso stabilizzato con la confezione di stabilizzanti di controllo. La modificazione amorfa della presente invenzione di un composto di formula I dimostra una migliore protezione nei confronti della scottatura.

Esempio 21: Stabilizzazione di un policarbonato.

Il policarbonato del bisfenolo A privo di additivi (LEXAN[®] 141-111N, General Electric) viene essiccato e mescolato con 0,3% in peso di sostanza che assorbe i raggi ultravioletti costituita da un benzotriazolo (TINUVIN[®] 329, Ciba-Geigy) e con 0,08% in peso del composto dell'Esempio 14 della presente invenzione. La miscela viene sottoposta a estrusione e viene granulata a 288°C in un apparecchio per estrusione a singola vite da 2,54 cm. Si preparano lastre ottenute mediante stampaggio ad iniezione (5,08 cm x 5,08 cm x 3,175 mm) in un apparecchio per stampaggio ad iniezione BOY 30M a 293°C con una temperatura dello stampo di 150°C. Le lastre ottenute vengono misurate per l'indice di giallo (YI) secondo ASTM D 1925-70. Le lastre contenenti il composto dell'Esempio 14 della presente invenzione hanno

valori YI inferiori rispetto a quelle contenenti soltanto la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti e ciò indica le migliori caratteristiche di prestazione ottenute mediante la contemporanea presenza della modificazione amorfa della presente invenzione di un composto di formula I.

Esempio 22: Stabilizzazione di poli(etilentereftalato).

Un poli(etilentereftalato), PET (KODAPAR® 7352, Eastman Chemical) viene mescolato in un mescolatore a tamburo con 0,5% in peso del composto dell'Esempio 14 della presente invenzione. Il polimero viene quindi sottoposto ad estrusione e viene granulato a 260°C in un apparecchio di estrusione a singola vite da 2,54 cm MPM. I granuli vengono raccolti, vengono nuovamente essiccati e nuovamente sottoposti a estrusione per 5 volte. I granuli vengono raccolti da ciascun passaggio di estrusione e si misura la viscosità intrinseca del polimero. PET contenente il composto della presente invenzione dell'Esempio 14 mostra una ritenzione di viscosità intrinseca originale attraverso i cinque passaggi di estrusione superiore rispetto a PET che non contiene stabilizzante.

Esempio 23: Stabilizzazione di poli(butilentereftalato).

Si mescola in un mescolatore a tamburo poli(butilentereftalato) PBT (RYNITE® 9160, DuPont) con 0,3% in peso del composto dell'Esempio 14 della presente invenzione. Quindi, si sottopone ad estrusione il polimero e lo si granula a 260°C. Una porzione dei granuli raccolti viene nuovamente sottoposta ad estrusione nelle medesime condizioni per un secondo passaggio. Il rimanente della prima estrusione viene sottoposto a stampaggio mediante iniezione ottenendo lastre da 5,08 cm x 5,08 cm x 3,175 mm a 282°C con una temperatura dello stampo di 100°C in un apparecchio per stampaggio BOY 30M. Si determinano le viscosità intrinseche del prodotto di estrusione di secondo passaggio e delle lastre ottenute mediante stampaggio ad iniezione. Il PBT contenente il composto dell'Esempio 14 della presente invenzione mostra una migliore ritenzione del valore della viscosità intrinseca rispetto al PBT che non contiene stabilizzante.

Le lastre vengono misurate per l'indice di giallo (colore) secondo ASTM D1925-70. Le lastre contenenti il composto della presente invenzione dell'Esempio 14 hanno valori YI inferiori (minore

scolorimento) rispetto alle lastre preparate dal PBT di controllo non stabilizzato.

Esempio 24: Stabilizzazione di nailon-6,6.

Nailon-6,6 (ZYTEL® 101, DuPont) viene essiccato accuratamente in un forno sotto vuoto e viene mescolato, in un mescolatore a tamburo, con 0,5% in peso del composto dell'Esempio 14 della presente invenzione. La poliammide viene sottoposta a estrusione usando un apparecchio per estrusione MPM da 2,54 cm a 302°C. I granuli raccolti vengono sottoposti a stampaggio mediante iniezione a 302°C con lo stampo a 150°C in un apparecchio per stampaggio ad iniezione BOY 30M. Le lastre ottenute vengono misurate per ciò che riguarda i valori dell'indice di giallo (YI) secondo ASTM D1925-70. Le lastre contenenti il composto dell'Esempio 14 della presente invenzione presentano valori YI inferiori (minore scolorimento) rispetto alle lastre di controllo non stabilizzate.

Esempio 25: Stabilizzazione di ABS.

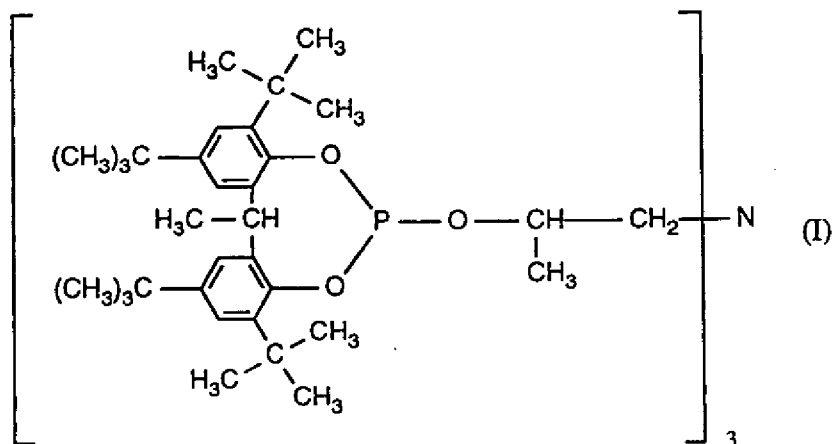
Si aggiunge una soluzione di 0,25 g del composto dell'Esempio 14 della presente invenzione, in 40 ml di esano/metanolo, ad una sospensione sottoposta a rapida agitazione di 100 g di ABS (terpolimero acrilonitrile/butadiene/stirene) in 600 g di acqua.

La sospensione viene filtrata ed essiccata sotto vuoto a 40°C per 40 ore. Alla polvere essiccata si aggiunge 2% in peso di biossido di titanio e 1% in peso di N,N'-etilenbisstearammide in un miscelatore a due rulli a 180°C nel corso di quattro minuti. Si preparano lastre ottenute mediante stampaggio a compressione (0,8 mm) a 175°C che vengono poste in un forno ad aria a 180°C per 45 minuti. Si determina il colore di dette lastre come valori dell'indice di giallo secondo ASTM D1925-70. Le lastre contenenti il composto dell'Esempio 14 della presente invenzione presentano valori dell'indice di giallo inferiori (minore scolorimento) rispetto alle lastre di controllo ottenute da resina ABS non stabilizzata.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Una modificazione amorfa e una modificazione cristallina di un composto di formula I



in cui la modificazione amorfa è caratterizzata da una temperatura di transizione allo stato vetroso (T_g) compresa tra 137°C e 142°C (DSC) e da un diagramma di diffrazione ai raggi-X che è atipico; e la modificazione cristallina è caratterizzata da un punto di fusione nell'intervallo di $254\text{--}274^{\circ}\text{C}$; e da un diagramma di diffrazione ai raggi-X ottenuto usando Cu-K α che presenta angoli di diffrazione (2θ) di intensità molto elevata a 7,9 e 15,6; linee di elevata intensità a 7,3, 8,9, 14,7, 16,8, 18,3, 18,9, 19,8 e 20,6; linee di media intensità a 13,9, 22,6 e 24,0; una linea di debole intensità a 21,4.

2. Un procedimento per la preparazione della modificazione amorfa del composto di formula I secondo la rivendicazione 1 che consiste nel fare

fondere detto composto di formula I e raffreddare rapidamente la massa fusa.

3. Un procedimento secondo la rivendicazione 2 che consiste nel colare il materiale fuso su una superficie di raffreddamento mantenuta ad una temperatura inferiore a 100°C.

4. Un procedimento secondo la rivendicazione 3 in cui la superficie di raffreddamento ha una temperatura prossima a 25°C.

5. Un procedimento per la preparazione della modificazione cristallina del composto di formula I secondo la rivendicazione 1, che consiste nel riscaldare una massa fusa di detto composto di formula I ad una temperatura nell'intervallo di 170-200°C e fare cristallizzare la nuova modificazione cristallina.

6. Un procedimento secondo la rivendicazione 5 che consiste nel "seminare" la massa fusa con la nuova modificazione cristallina allo scopo di fare aumentare la velocità e l'efficienza della cristallizzazione della massa fusa.

7. Un procedimento secondo la rivendicazione 5 in cui la massa fusa viene riscaldata a pressione ridotta compresa tra 400 mm Hg e 0,1 mm Hg.

8. Un procedimento secondo la rivendicazione 5 in cui si effettua la cristallizzazione allo stato

fuso in un apparecchio di estrusione oppure in un'impastatrice.

9. Una composizione costituita da

- (a) una sostanza organica soggetta a degradazione ossidativa, termica e/o provocata dalla luce, e
- (b) una quantità stabilizzante efficace di una modificazione amorfa oppure di una modificazione cristallina di un composto di formula I secondo la rivendicazione 1.

10. Una composizione secondo la rivendicazione 9 in cui la sostanza organica è un lubrificante, un olio lubrificante, un grasso o una cera naturale, oppure un grasso o una cera a base di un estere sintetico.

11. Una composizione secondo la rivendicazione 9 in cui la sostanza organica è un polimero naturale, semi-sintetico oppure sintetico.

12. Una composizione secondo la rivendicazione 9 in cui la sostanza organica è un polimero termoplastico.

13. Una composizione secondo la rivendicazione 9 in cui la sostanza organica è una poliolefina.

14. Una composizione secondo la rivendicazione 9 in cui il polimero organico è polietilene oppure polipropilene.

15. Una composizione secondo la rivendicazione 9 in cui la sostanza organica è polipropilene.

16. Una composizione secondo la rivendicazione 9 che contiene inoltre un antiossidante fenolico, un fotostabilizzante oppure uno stabilizzante di processo.

17. Una composizione secondo la rivendicazione 9 che contiene inoltre, come coadditivo, almeno un composto del tipo benzofuran-2-one.

18. Un procedimento per stabilizzare una sostanza organica contro una degradazione ossidativa, termica oppure provocata dalla luce, che consiste nell'incorporare in essa oppure nell'applicare ad essa una modificazione amorfa oppure una modificazione cristallina di un composto di formula I secondo la rivendicazione 1.

19. Impiego di una modificazione amorfa oppure di una modificazione cristallina di un composto di formula I secondo la rivendicazione 1 per stabilizzare una sostanza organica contro una degradazione ossidativa, una degradazione termica e/o una degradazione provocata dalla luce.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

Tr. 882/C/vf

I MANDATARI
(firma)

(per sé e per gli altri)

