



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102000900863410
Data Deposito	19/07/2000
Data Pubblicazione	19/01/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K		

Titolo

COMPOSIZIONI DI PVC STABILI AL CALORE.
--

VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

GR

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

19 LUG. 2000

" Composizioni di PVC stabili al calore."

Titolare : LAMBERTI S.p.A.

con sede in : Albizzate (VA)

Inventori designati : G. Norcini, G. Allieri, A. Casiraghi, M. Ferracini

M. Visconti, G. Li Bassi

Depositata il 19 LUG. 2000 il n°

VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

Campo dell'invenzione.

La presente invenzione riguarda composizioni di PVC, e in particolare composizioni di PVC flessibile, contenenti amminouracili oligomeric e/o polimerici e aventi un elevato grado di stabilità al calore.

Descrizione.

E' un oggetto fondamentale della presente invenzione una nuova famiglia di 6-amminouracili oligomeric e/o polimerici in grado di esplicare un'attività stabilizzante nella degradazione termica e ossidativa dei polimeri clorurati e in particolare del PVC.

Tali oligomeri e/o polimeri si sono dimostrati idonei ad essere utilizzati come stabilizzanti in composizioni per PVC flessibile, permettendo l'ottenimento di manufatti perfettamente trasparenti e che non presentano fenomeni di essudazione.

VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

19 LUG. 2000

G/B

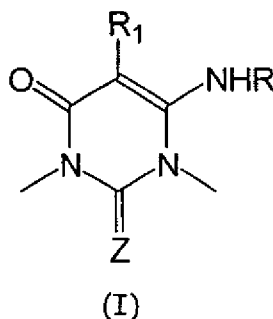
Per PVC flessibile si intende una composizione contenente PVC (PVC-S, PVC-E, PVC-M) ed almeno 5 parti per cento parti di resina di un plastificante scelto tra quelli comunemente utilizzati.

Questo comportamento delle composizioni di PVC flessibile contenenti gli amminouracili oligomerici e/o polimerici della presente invenzione è tanto più sorprendente in quanto i composti finora noti aventi una struttura analoga a quelli della presente invenzione non manifestano lo stesso comportamento e sono indicati per la stabilizzazione del PVC rigido e/o semi-rigido.

Nella tecnica nota, ad es. nei brevetti DE 1694873, US 4,656,209, US 5,925,696, GB (A) 2,318,188A, EP (A1) 967 209, EP (A1) 967 245, EP (A1) 967208 si trovano descritti amminouracili e amminotiouracili monomerici e il loro uso come stabilizzanti del PVC; nessuno di questi brevetti tuttavia descrive l'uso di amminouracili o amminotiouracili di tipo dimerico o polimerico o comunque i prodotti nuovi della presente invenzione.

Secondo la presente invenzione le composizioni di PVC flessibile aventi un elevato grado di stabilità al calore contengono amminouracili oligomerici e/o polimerici strutturalmente costituiti da:

- un'unità ripetitiva rappresentata dalla formula (I):



VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

19 LUG. 2000

G/B

dove

- R è uguale a H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalchile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile;
  - R<sub>1</sub> è uguale a H, -(C=O)-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare o ramificato, -(C=O)-O- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare o ramificato, -(C=O) fenile, non sostituito o sostituito con -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcossi;
  - Z può essere O o S;
- gruppi di collegamento tra le unità ripetitive di formula (I) uguali o diversi tra loro di tipo: -(CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>- dove R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, possono essere uguali o diversi e, indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere -H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare, ramificato o ciclico e n è un numero intero uguale o maggiore di 2; oppure 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesan-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-metilenebis(cicloesil), 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-difenilenmetano;
- gruppi terminatori di tipo: H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalchile, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> alchenile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> idrossialchile, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alcossi alchile, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> cicloalcossialchile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> alcossiarile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> arilossialchile, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alchiltioalchile, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> cicloalchiltioalchile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> alchiltioarile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> ariltioalchile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchilamina disostituita con C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato.

Particolarmente preferiti come stabilizzanti in composizioni di PVC flessibile avente un elevato grado di stabilità al calore sono amminouracili oligomerici

VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

19 LUG. 2000

e/o polimerici strutturalmente costituiti da unità ripetitive di formula (I) in

cui:

- R è H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ciclo alchile, arile, arile

sostituito;

- R<sub>1</sub> è H;

- Z può essere O o S;

- gruppi di collegamento tra le unità ripetitive di formula (I) uguali o diversi

tra loro di tipo: -(CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>- dove R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> possono essere uguali o diversi e,

indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare,

ramificato o ciclico e n è un numero intero uguale o maggiore di 2; oppure 3-

metilen-3,5,5-trimetilcicloesan-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-

metilenebis(cicloesil), 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-

difenilenmetano;

- gruppi terminatori di tipo: H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ciclo

alchile, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> alchenile, arile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchilammina disostituita con C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>

alchile lineare o ramificato.

Gli amminouracili oligomerici e/o polimerici secondo la presente invenzione

hanno peso molecolare medio compreso tra 280 e 5000.

Gli amminouracili oligomerici o polimerici secondo la presente invenzione sono

normalmente ottenuti mediante ciclizzazione di un'urea oligomerica e/o

polimerica con acido cianoacetico o suoi derivati. Il prodotto ottenuto può

essere ulteriormente derivatizzato per ottenere i composti in cui R e R<sub>1</sub> sono

diversi da H.

VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

LAMBERTI S.p.A.

19 LUG. 2000

GLB

In particolare la ciclizzazione viene effettuata su una poliurea preparata per oligomerizzazione e/o polimerizzazione mediante opportune combinazioni di:

1. un diisocianato (DD) avente formula  $OCN-Y-NCO$ , dove  $Y$  può essere uguale a:  $-(CR_2R_3)_n-$ , dove  $R_2, R_3$ , possono essere uguali o diversi e, indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere  $-H, C_1-C_{12}$  alchile lineare, ramificato o ciclico e  $n$  è un numero intero uguale o maggiore di due; oppure 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesano-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-metilenebis(cicloesil), 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-difenilenmetano;
2. un'ammina (A) avente formula  $X-NH_2$ , dove  $X$  può essere uguale a:  $-H, C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato,  $C_5-C_8$  ciclo alchile,  $C_3-C_{18}$  alchenile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile,  $C_1-C_{18}$  idrossialchile,  $C_2-C_{18}$  alcossi alchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalcossialchile,  $C_7-C_{14}$  alcossiarile,  $C_7-C_{14}$  arilossialchile,  $C_2-C_8$  alchiltioalchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalchiltioalchile,  $C_7-C_{14}$  alchiltioarile,  $C_7-C_{14}$  ariltioalchile,  $C_1-C_{18}$  alchilammina disostituita con  $C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato.
3. una di-ammina (AA) avente formula  $H_2N-K-NH_2$  dove  $K$  può essere uguale a:  $-(CR_2R_3)_n-$  dove  $R_2, R_3$ , possono essere uguali o diversi e, indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere  $H, C_1-C_{12}$  alchile lineare, ramificato o ciclico e  $n$  è un numero intero uguale o maggiore di 2; oppure 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesano-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-metilenebis(cicloesil); oppure 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-difenilenmetano.

VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

19 LUG. 2000

GLB

4. un isocianato (D) avente formula  $W-NCO$ , dove  $W$  può essere uguale a:

$C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato,  $C_5-C_8$  ciclo alchile,  $C_3-C_{18}$  alchenile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile,  $C_1-C_{18}$  idrossialchile,  $C_2-C_{18}$  alcossi alchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalcossialchile,  $C_7-C_{14}$  alcossiarile,  $C_7-C_{14}$  arilossialchile,  $C_2-C_8$  alchiltioalchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalchiltioalchile,  $C_7-C_{14}$  alchiltioarile,  $C_7-C_{14}$  ariltioalchile,  $C_1-C_{18}$  alchilamina disostituita con  $C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato.

Nella preparazione della poliurea secondo la presente invenzione,  $A$ ,  $AA$ ,  $D$ ,

$DD$  possono essere utilizzati i tutti i possibili rapporti.

Nelle forme di realizzazione preferite della presente invenzione, nel caso in cui  $AA$  e  $D$  sono entrambi uguali a zero, il rapporto molare  $DD/A$  è compreso tra 0,3 e 0,6; nel caso in cui  $DD$  e  $A$  sono entrambi uguali a zero, il rapporto molare  $AA/D$  è compreso tra 0,3 e 0,6.

Secondo la presente invenzione nella composizioni di PVC flessibile avente un elevato grado di stabilità al calore, la percentuale in peso di amminouracili oligomerici e/o polimerici deve essere compresa tra 0,01 e il 10%, preferibilmente tra 0,05 e 5%, o meglio ancora tra lo 0,1 e il 3% sulla composizione completa.

Le composizioni di PVC stabilizzate secondo la presente invenzione possono anche contenere gli altri additivi comunemente utilizzati quali per esempio, ma non esclusivamente, stabilizzanti, ausiliari e ausiliari di processo, composti a base di metalli alcalini e alcalino-terrosi, lubrificanti, plastificanti, pigmenti, riempitivi, fosfiti, tiofosfiti, tiofosfati, mercaptocarbossilati,

GMB

esteri epossidati di acidi grassi, antiossidanti, assorbitori di UV e stabilizzanti nei confronti della luce, agenti sbiancanti fluorescenti, modificatori di impatto, agenti chelanti e antistatici, biocidi, disattivatori di metalli, ritardanti di fiamma, rigonfianti, antinebbia.

Esempi di plastificanti utilizzabili secondo la presente invenzione sono:

esteri di alcoli C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> (adipati, ftalati, trimellitati, adipati, azelati, sebacati, benzoati, fosfati), composti epossidici (tipicamente l'olio di soia epossidato), plastificanti polimerici di tipo poliesteri, poliadipati, polifosfati, ecc.

I composti secondo l'invenzione sono utili se utilizzati come stabilizzanti di polimeri del cloruro di vinile, resine viniliche contenenti unità di vinil cloruro nella struttura, come copolimeri di vinil cloruro e vinil esteri di acidi alifatici, in particolare vinil acetato, copolimeri di vinil cloruro con esteri dell'acido acrilico e metacrilico e con acrilonitrile, copolimeri del cloruro di vinile con dieni e acidi dicarbossilici insaturi o con le loro anidridi, come copolimeri del vinil cloruro con dietil maleato, dietil fumarato o con l'anidride dell'acido maleico, polimeri postclorurati e copolimeri del cloruro di vinile e del vinilidene cloruro con aldeidi e chetoni insaturi, come acroleina, crotonaldeide, vinil metilchetone, vinil metiletere, vinil isobutil etere e simili; polimeri del cloruro di vinilidene e copolimeri dello stesso con vinil cloruro o altri composti polimerizzabili; polimeri del cloroacetato di vinile e dell'etere diclorovinilico; polimeri clorurati del vinil acetato, esteri polimerici clorurati dell'acido acrilico e dell'acido acrilico  $\alpha$ -sostituito; polimeri clorurati dello stirene; gomme clorurate; polimeri clorurati dell'etilene; polimeri e polimeri

19 LUG. 2000

GLB

postclorurati del clorobutadiene e loro copolimeri con vinil cloruro, gomma clorurata; miscele dei citati polimeri tra loro e con altri composti polimerizzabili.

Questi composti comprendono anche polimeri graffati del PVC con EVA, ABS e MBS. Substrati preferiti sono anche miscele degli omo e copolimeri sopracitati, preferibilmente omopolimeri del cloruro di vinile con altri polimeri termoplastici o elastomerici, in particolare con miscele con ABS, MBS, NBS, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM e polilattoni.

Altri composti stabilizzabili, che rientrano nello scopo dell'invenzione, sono preferenzialmente polimeri clorurati riciclati, che sono i polimeri sopra descritti danneggiati dall'uso, dalla conservazione o durante il processo. Particolarmente preferito è il PVC riciclato. I prodotti riciclati possono anche contenere quantità minori di materiale estraneo quale carta, pigmenti, adesivi, difficili da rimuovere.

Come già detto precedentemente, una proprietà fondamentale dei prodotti ottenuti secondo l'invenzione è costituita dall'impartire al PVC al quale vengono aggiunti stabilità al calore, permettendo al contempo di ottenere manufatti perfettamente trasparenti e che non presentano fenomeni di essudazione.

Queste proprietà rendono molto diverso il manufatto ottenuto con le composizioni di PVC secondo l'invenzione rispetto a quelle sinora note, e ciò è evidenziato dalle prove applicative riportate, eseguite su composizioni di PVC

19 LUG. 2000

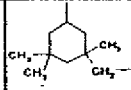
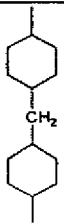
GMB

al quale vengono incorporati gli amminouracili oligomerici e/o polimerici della presente invenzione.

Alcune preparazioni di amminouracili oligomerici e/o polimerici secondo la presente invenzione vengono riportate a titolo esemplificativo qui di seguito.

### Esempi

Tab. I

Esempio	Sostituenti formula (I)			Reagenti						
	R	R <sub>1</sub>	Z	X-NH <sub>2</sub>	W-NCO	OCN-Y-NCO	H <sub>2</sub> N-K <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Rapporti molari /		
				X	W	Y	K	DD/AA	DD/A	AA/D
1	H	H	O	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-	-	0,40	-
2	H	H	O	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	1,50	1,32	-
3	H	H	O	-	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub>	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-	-	0,50
4	H	H	O	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	2,00	0,84	-
5	H	H	O	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-	-	0,42	-
6	H	H	O	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	-		-	-	0,46	-
7	H	H	O	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	-		-	-	0,45	-

### Esempio 1

Si descrive la preparazione di un diuracile.

Ad una soluzione di 10 g (60 mmoli) di 1,6-esametilene di-isocianato in 100 ml di THF sotto agitazione, si gocciola senza superare i 15°C una soluzione di 19,2 g (150 mmoli) di n-ottilammina in 22 ml di THF. Al termine si lascia



VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

19 LUG. 2000

Gloß

reagire per 30 minuti lasciando salire spontaneamente la temperatura. La miscela di reazione si versa in 400 ml di acetone e si recupera il precipitato per filtrazione. Il precipitato si lava con acetone e si essicca sotto vuoto ottenendo 25.2 g di solido bianco (IR: ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3333, 2955, 2929, 2853, 1616, 1577).

5 g (11.7 mmoli) di solido vengono trattati sotto agitazione con 2.87 g (28.1 mmoli) di anidride acetica e 2.2 g (25.9 mmoli) di acido cianoacetico. Si scalda a  $90^{\circ}\text{C}$  quindi si controlla la temperatura mantenendola tra gli  $80$  e i  $90^{\circ}\text{C}$  per 2 ore. Quindi si aggiungono 10 ml di acqua e soda al 15% in acqua fino a  $\text{pH} > 9$  quindi si scalda a riflusso per 1 ora. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si diluisce con cloruro di metilene, si separano le fasi e la fase organica si lava con acqua fino a  $\text{pH}$  neutro. La fase organica si anidrifca su sodio solfato e si elimina il solvente sotto vuoto.

Si ottengono 4.87 g di solido bruno.

IR: ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3349, 3207, 2926, 2855, 1623.

MS: 561 (M+1)

$^{13}\text{CNMR}$ : ( $\text{DMSO } d_6$ ):  $\delta$  (ppm): 13.5, 21.6, 25.4, 26.0, 27.2, 28.5, 31.0, 41.4, 75.0, 151.0, 154.0, 161.0.

$^1\text{HNMR}$ .( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 0.85 (t, 6H); 1.25 (m, 24 H); 1.61 (m, 8H); 3.88 (m, 8H); 5.02 (bs, 2H).

### Esempio 2

Si descrive la preparazione di un poliuracile.

VA/ 2000/VA/ 0023 19 LUG. 2000

GAB

Ad una soluzione di 5 g (29.8 mmoli) di 1,6-esametilendiisocianato in 50 ml di THF mantenuta a 5°C si gocciolano 2.3 g (19.8 mmoli) di esametildiammina sciolti in 30 ml di THF. Al termine si lascia salire la temperatura spontaneamente e si gocciola una soluzione di 2.9 g (22.5 mmoli) di n-ottilammina in 30 ml di THF. Dopo 30 minuti a temperatura ambiente si versa in acetone e si evapora a secco sotto vuoto ottenendo 9.5 g di prodotto solido. IR (cm<sup>-1</sup>): 3329, 2929, 2854, 1616, 1579.

4 g del solido così ottenuto si miscelano con 5 g (58.8 mmoli) di acido cianoacetico e 10 g (98 mmoli) di anidride acetica, quindi si scalda a 90°C sotto agitazione per 4.5 ore. Al termine si aggiungono 10 ml di acqua ed una soluzione di NaOH al 20% fino a pH > 9. Si porta a riflusso per 1.5 ore, quindi si lascia raffreddare e si separa il solido per decantazione. Questo viene sciolto in cloruro di metilene / metanolo 1/1 e l'insolubile viene filtrato via. La rimanente soluzione viene evaporata sotto vuoto ottenendo 5.14 g di solido bruno.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3419, 3252, 2927, 2855, 1628, 1575.

<sup>13</sup>CNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 13.5, 21.5, 25.5, 26.0, 27.0, 27.2, 28.5, 29.6, 31.0, 41.5, 75.0, 151.0, 154.0, 161.0.

<sup>1</sup>HNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 0.82 (m, 6H); 1.20 (m, 37 H); 1.44 (m, 17 H); 3.50 - 3.90 (m, 23H); 4.66 (bs, 3.75 H).

### Esempio 3

Si descrive la preparazione di un diuracile lipofilo.

G/B

Ad una soluzione di 10 g (33.84 mmoli) di ottadecil-isocianato in 100ml di THF sotto agitazione si gocciolano 1.96 g ( 16.9 mmoli) di esametilendiammina sciolta in 50 ml di THF senza che la temperatura superi 10°C. Al termine si lascia salire spontaneamente la temperatura, quindi dopo 0.5 ore a temperatura ambiente si recupera il prodotto di reazione mediante filtrazione, ottenendo 10.97 g di solido bianco. IR (cm<sup>-1</sup>): 3336, 2920, 2849, 1615, 1575.

5 g (7.08 mmoli) del solido e 1.32 g (15.58 mmoli) di acido cianoacetico si sospendono in 1.73 g (17 mmoli) di anidride acetica, si agita a 95°C per 3 ore. Poi si aggiungono 10ml di acqua e sodio idrossido al 20 % fino a pH > 9, quindi si porta all'ebollizione per 1 ora. Si lascia raffreddare, si filtra via l'insolubile e si riprende con acetato d'etile. La fase organica si lava con acqua e si secca su sodio solfato, il solvente si elimina a pressione ridotta ottenendo 4.45 g di solido bruno.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3353, 3206, 2921, 2851, 1697, 1623.

<sup>13</sup>CNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 13.4, 21.8, 25.7, 27.2, 28.7, 31.0, 41.3, 75.0, 151.0, 153.9, 161.0.

<sup>1</sup>HNMR: δ (ppm): 0.87 (m, 6H); 1.25 (m, 64 H); 1.63 (m, 8 H); 3.76 (m, 8 H); 5.00 (bs, 2 H).

#### Esempio 4

Si descrive la preparazione di un poliuracile.

Ad una soluzione di 7 g (41.67 mmoli) di esametilen di-isocianato in 100 ml di THF mantenuta a 5°C si gocciolano sotto agitazione 2.42 g (20.86 mmoli) di

GMB

esametildiammina sciolta in 30 ml di THF. Al termine si lascia salire spontaneamente la temperatura a 15°C poi si gocciolano 6.38 g (49.46 mmoli) di n-ottilammina sciolti in 40 ml di THF. Dopo 30' a temperatura ambiente la miscela viene filtrata ed il solido lavato con acetone ottenendo 13.72 g di grezzo. IR (cm<sup>-1</sup>): 3337, 2928, 2854, 1620, 1576.

5 g del solido vengono miscelati con 2.51g (29.58 mmoli) di acido cianoacetico e 3.23 g (31.69 mmoli) di anidride acetica, quindi si scalda a 100°C sotto agitazione per 3.5 ore.

Al termine si aggiungono 10 ml di acqua ed una soluzione di NaOH al 15% fino a pH 9, poi si porta a riflusso per 2.5 ore. Dopo raffreddamento si separa un solido che viene separato e sciolto in cloruro di metilene/ metanolo 1/1, si filtra via l'insolubile e la soluzione limpida si evapora a secco sotto vuoto ottenendo 6.74 g di solido giallo.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3414, 2927, 2854, 1631, 1574.

<sup>13</sup>CNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 13.4, 21.8, 25.8, 27.3, 28.4, 29.8, 31.0, 41.5, 75.0, 151.0, 154.1, 161.2.

<sup>1</sup>HNMR: δ (ppm): 0.86 (m, 6H); 1.27 (m, 32 H); 1.47 (m, 16 H); 3.25 (m, 16 H); 4.67 (bs, 4 H).

### Esempio 5

Si descrive la preparazione di un diuracile con catene laterali insature.

Seguendo la metodica descritta nell'Esempio 1 e partendo da 2 g (11,9 mmoli) di esameten diisocianato in 50 ml di THF e 7.64 g (28,57 mmoli) di oleilammina in 30 ml di THF si sono ottenuti 8.38 g di solido bianco.

VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

19 LUG. 2000

GB

5 g (7,12 mmoli) di solido in miscela con 1,33 g (1,33 mmoli) di acido

cianoacetico e 1,67 g (16,4 mmoli) di anidride acetica sono stati lavorati come descritto ottenendo 4,06 g di solido giallo chiaro.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3386, 3214, 2924, 2853, 1696, 1620, 966.

<sup>13</sup>CNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 13,8, 21,9, 25,5, 26,6, 27,6, 28,5, 29,0, 31,1, 41,6, 75,0, 129,2, 151,0, 154,0, 161,0.

<sup>1</sup>HNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 0,84 (t, 6H); 1,24 (m, 48H); 1,50 (m, 8H); 1,96 (m, 8H); 3,63-3,83 (m, 8H); 4,65 (s, 2H); 5,32 (m, 4H).

#### Esempio 6

Si descrive la preparazione di un diuracile.

Seguendo la metodica descritta nell'esempio 1 e partendo da 10 g (45 mmoli) di 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesan-1-il diisocianato in 200 ml di THF e 12,77 g (99 mmoli) di ottilamina in 100 ml di THF si sono ottenuti 16,35 g di solido bianco.

5 g (10,42 mmoli) di solido in miscela con 1,96 g (23,06 mmoli) di acido cianoacetico e 2,45 g (24,10 mmoli) di anidride acetica sono stati lavorati come descritto ottenendo 5,51 g di solido giallo chiaro.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3359, 3261, 3213, 2955, 2926, 2855, 1699, 1623.

<sup>13</sup>CNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 13,5, 21,7, 26,0, 27,2, 28,4, 29,7, 30,9, 35,0, 42,1, 46,4, 52,3, 75,2, 151,9, 154,6, 155,0, 160,9.

<sup>1</sup>HNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 0,75 - 1,70 (m, 45H); 3,50 - 3,90 (m, 7H); 4,60 - 4,85 (m, 2H).



GAB

VA/ 2000 JA/ 0 0 2 3

19 LUG. 2000

Esempio 7

Si descrive la preparazione di un diuracile.

Seguendo la metodica descritta nell'esempio 1 e partendo da 10 g (38,12 mmoli) di 4,4'-metilene-bis(cicloesilisocianato) in 200 ml di THF e 10.82 g (83,86 mmoli) di ottilamina in 100 ml di THF si sono ottenuti 16.30 g di solido bianco.

5 g (19,62 mmoli) di solido in miscela con 1.80 g (21,15 mmoli) di acido cianoacetico e 2.26 g (22,11 mmoli) di anidride acetica sono stati lavorati come descritto ottenendo 5.97 g di solido giallo.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3384, 3212, 2925, 2853, 1694, 1631, 1560.

<sup>13</sup>CNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 13.5, 21.7, 26.1, 28.3, 29.7, 30.9, 33.1, 44.5, 48.3, 55.2, 76.2, 150.7, 154.6, 157.3, 161.1.

<sup>1</sup>HNMR: (DMSO d<sub>6</sub>): δ (ppm): 0.70 - 1.95 (m, 50H); 3.50 - 3.82 (m, 4H); 3.85 - 4.15 (m, 2H); 4.60 - 4.75 (m, 2H).

Prove Applicative.Valutazione stabilità al calore.

La stabilità al calore del PVC stabilizzato con i prodotti preparati secondo la presente invenzione viene misurata come segue.

Una miscela secca dei prodotti riportati nella tabella seguente, è laminata su una due cilindri per 1 min a 190°C. Dal foglio ottenuto si ritaglia un campione 20 x 220 mm. Il campione viene posto in un forno Wherner Mhatis equipaggiato con un sistema termotester. La temperatura del forno è mantenuta a 190°C e il sistema termotester è programmato in modo che 20



VAI 2000/IA/ 0 0 23 19 LUG. 2000

mm di campione escano dal forno ad intervalli regolari. In questo modo il campione è soggetto a uno stress termico statico. Alla fine della prova la valutazione del campione è fatta misurando l'indice di giallo (Yellow Index) secondo la norma ASTM D-1925-70.

Qui di seguito vengono riportati i risultati ottenuti nelle prove applicative eseguite su PVC rigido (Composizioni 1 e 2 - Tab. II) e su PVC flessibile (Composizioni 3 e 4 - Tab. III).

Bassi valori di Yellow Index (Y.I.) indicano un buon effetto stabilizzante

**Composizioni 1 e 2** (i numeri si intendono parti in peso):

	Composizione 1	Composizione 2
S-PVC k value 64	100	100
Olio di soia epossidato*	2	2
Composto esempio 1	-	0.4

\*ossigeno ossiratico > 6g (O<sub>2</sub>)/100g

## Tabella II

### Stabilità statica al calore

Durata dell'esposizione allo stress termico (min.)	Y.I. Composizione 1	Y.I. Composizione 2
3'	11.5	5.1
6'	29.3	5.9
9'	41.3	13
12'	> 100 (bruciatura)	22.4
15'		38.5
18'		55.6
21'		73.3
24'		> 100 (bruciatura)

VA/ 2000/A/ 0 0 23

19 LUG. 2000

Composizioni 3 e 4 (i numeri si intendono parti in peso).

	Composizione 3	Composizione 4
S-PVC k value 70	100	100
DOP	60	60
Acido stearico	0.2	0.2
Olio di soia epossidato*	2	2
Composto esempio 1	-	0.4

\*ossigeno ossirano > 6g (O<sub>2</sub>)/100g

## Tabella III

Stabilità statica al calore

Durata dell'esposizione allo stress termico (min.)	Y.I. Composizione 3	Y.I. Composizione 4
4'	5,5	3
8'	8,3	4,9
12'	25,8	10,9
16'	44,7	20,7
20'	62,5	33,5
24'	70,7	45,5
28'	74,1	59,7
32'	> 100 (bruciatura)	70,8
36		77,3
40'		> 100 (bruciatura)

Valutazione essudazione e trasparenza.

La valutazione di essudazione e trasparenza viene fatta su campioni ottenuti dalla laminazione delle composizioni attraverso una due cilindri per 1 minuto a 190°.

La presenza di essudazione è valutata con test organolettico.

In presenza di essudazione il campione appare infatti appiccicoso al tatto.

E' stata definita una scala di valori da 0 a 3, secondo quanto riportato nella

Tabella IV.



VA/ 2000/A/ 0 0 2 3

Tabella IV

19 LUG. 2000

G/108

Valore Essudazione	Appiccicosità al tatto del campione
0	Per niente appiccicoso
1	Lievemente appiccicoso
2	Moderatamente appiccicoso
3	Fortemente appiccicoso

La trasparenza è misurata mediante colorimetro BYK Color Guide 45/0 utilizzando la modalità per la misura dell'opacità. Si sovrappone il campione da esaminare a un cartoncino bicolore bianco e nero e si effettuano due misure, una sullo sfondo nero e una sullo sfondo bianco: l'opacità è il rapporto percentuale tra la lettura effettuata sullo sfondo nero e quella sullo sfondo bianco. Più alta è la percentuale, più elevata è l'opacità e minore è la trasparenza.

Vengono riportati qui di seguito i risultati ottenuti nelle prove applicative di trasparenza e essudazione eseguite su PVC flessibile (Tabella V).

Si è effettuato il confronto tra le Composizioni 3 e 4, nuovamente riportate per chiarezza qui di seguito, e una analoga composizione di PVC flessibile contenente il prodotto monomero 1,3-dimetil-6-ammino uracile (Composizione 5)

**Composizioni 3, 4, 5 (i numeri si intendono parti in peso):**

	Composizione 3	Composizione 4	Composizione 5
S-PVC k value 70	100	100	100
DOP	60	60	60
Acido stearico	0,2	0,2	0,2
Olio di soia epossidato*	2	2	2
Composto esempio 1	-	0,4	-
1,3-dimetil-6-ammino uracile	-	-	0,4

\*ossigeno ossirano > 6g (O<sub>2</sub>)/100g

VA/ 2000/A/ 0 0 23

19 LUG. 2000

Tabella V

GLB

Essudazione e trasparenza

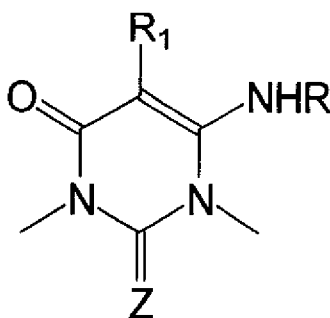
Composizione	Valore Essudazione	Trasparenza %
3	0	16,0
4	0	16,9
5	3	21,2



 VA/ 2000 /A/ 0 0 23  
 19 LUG. 2000

Rivendicazioni.

1. Composizioni di PVC flessibile aventi un elevato grado di stabilità al calore caratterizzate dal fatto di contenere amminouracili oligomerici e/o polimerici strutturalmente costituiti da
- unità ripetitive rappresentate dalla formula (I):



(I)

dove

- R è uguale a H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalchile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile;
  - R<sub>1</sub> è uguale a H, -(C=O)-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare o ramificato, -(C=O)-O- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare o ramificato, -(C=O) fenile, non sostituito o sostituito con -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcossi;
  - Z può essere O o S;
- gruppi di collegamento tra le unità ripetitive di formula (I) uguali o diversi tra loro di tipo: -(CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>- dove R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, possono essere uguali o diversi e, indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere -H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare, ramificato o ciclico e n è un numero intero uguale o

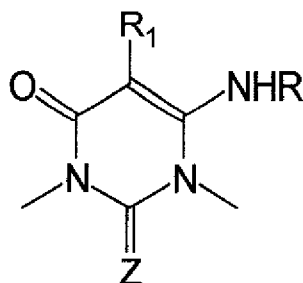


maggiore di 2; oppure 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesano-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-metilenebis(cicloesil), 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-difenilenmetano;

- gruppi terminatori di tipo: H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ciclo alchile, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> alchenile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> idrossialchile, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alcossi alchile, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> cicloalcossialchile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> alcossiarile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> arilossialchile, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alchiltioalchile, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> cicloalchiltioalchile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> alchiltioarile, C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> ariltioalchile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchilammina disostituita con C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato.

2. Composizioni di PVC flessibile aventi un elevato grado di stabilità al calore secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che in esse la percentuale in peso di amminouracili oligomerici e/o polimerici è compresa tra 0,01 e 10.
3. Composizioni di PVC flessibile aventi un elevato grado di stabilità al calore secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che in esse la percentuale in peso di amminouracili oligomerici e/o polimerici è compresa tra 0,05 e 5.
4. Composizioni di PVC flessibile aventi un elevato grado di stabilità al calore secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che in esse la percentuale in peso di amminouracili oligomerici e/o polimerici è compresa tra 0,1 e 3.

5. Amminouracili oligomerici e/o polimerici utili nella stabilizzazione del PVC  
 flessibile strutturalmente costituiti da unità ripetitive di formula (I):



(I)

dove

- R è uguale a H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalchile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile;
  - R<sub>1</sub> è uguale a H, -(C=O)-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare o ramificato, -(C=O)-O- C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare o ramificato, -(C=O) fenile, non sostituito o sostituito con -OH, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcossi;
  - Z può essere O o S;
- gruppi di collegamento tra le unità ripetitive di formula (I) uguali o diversi tra loro di tipo: -(CR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>- dove R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, possono essere uguali o diversi e, indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere -H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alchile lineare, ramificato o ciclico e n è un numero intero uguale o maggiore di 2; oppure 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesil-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-metilenebis(cicloesil), 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-difenilenmetano;
- gruppi terminatori di tipo: H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alchile lineare o ramificato, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ciclo alchile, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> alchenile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile,

$C_1-C_{18}$  idrossialchile,  $C_2-C_{18}$  alcossi alchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalcossialchile,  $C_7-C_{14}$  alcossiarile,  $C_7-C_{14}$  arilossialchile,  $C_2-C_8$  alchiltioalchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalchiltioalchile,  $C_7-C_{14}$  alchiltioarile,  $C_7-C_{14}$  ariltioalchile,  $C_1-C_{18}$  alchilammina disostituita con  $C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato.

6. Amminouracili oligomerici e/o polimerici secondo la rivendicazione 5, caratterizzati dal fatto di essere ottenute mediante ciclizzazione con acido cianoacetico o suoi derivati di un'urea oligomerica e/o polimerica preparata per oligomerizzazione e/o polimerizzazione di opportune combinazioni di

- un diisocianato (DD) avente formula  $OCN-Y-NCO$ , dove Y può essere uguale a  $(CR_2R_3)_n$  dove  $R_2, R_3$ , possono essere uguali o diversi e, indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere -H,  $C_1-C_{12}$  alchile lineare, ramificato o ciclico e n è un numero intero uguale o maggiore di 2; oppure 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesan-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-metilenebis(cicloesil), 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-difenilenmetano;
- un'ammina (A) avente formula  $X-NH_2$ , dove X può essere uguale a: -H,  $C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato,  $C_5-C_8$  ciclo alchile,  $C_3-C_{18}$  alchenile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile,  $C_1-C_{18}$  idrossialchile,  $C_2-C_{18}$  alcossi alchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalcossialchile,  $C_7-C_{14}$  alcossiarile,  $C_7-C_{14}$  arilossialchile,  $C_2-C_8$  alchiltioalchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalchiltioalchile,  $C_7-C_{14}$  alchiltioarile,  $C_7-C_{14}$  ariltioalchile,  $C_1-C_{18}$  alchilammina disostituita con  $C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato.

VV/ 2000/A 0 0 2 3

19 LUG. 2000

- una di-ammina (AA) avente formula  $H_2N-K-NH_2$  dove K può essere uguale a:  $-(CR_2R_3)_n-$  dove  $R_2, R_3$ , possono essere uguali o diversi e, indipendentemente l'uno dall'altro, possono essere H,  $C_1-C_{12}$  alchile lineare, ramificato o ciclico, e n è un numero intero uguale o maggiore di 2; oppure 3-metilen-3,5,5-trimetilcicloesano-1-il, 4,4'-metilenebis(cicloesil), 3,3'-metilenebis(cicloesil); oppure 1,4-fenilene, 1-metil-2,4-fenilene, 4,4'-difenilenmetano.
  - un isocianato (D) avente formula  $W-NCO$ , dove W può essere uguale a:  $C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato,  $C_5-C_8$  ciclo alchile,  $C_3-C_{18}$  alchenile, arile, arile sostituito, arilalchile, alchilarile,  $C_1-C_{18}$  idrossialchile,  $C_2-C_{18}$  alcossi alchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalcossialchile,  $C_7-C_{14}$  alcossiarile,  $C_7-C_{14}$  arilossialchile,  $C_2-C_8$  alchiltioalchile,  $C_6-C_{10}$  cicloalchiltioalchile,  $C_7-C_{14}$  alchiltioarile,  $C_7-C_{14}$  ariltioalchile,  $C_1-C_{18}$  alchilammina disostituita con  $C_1-C_{18}$  alchile lineare o ramificato.
7. Amminouracili oligomerici e/o polimerici secondo la rivendicazione 6, caratterizzati dal fatto che nella preparazione della poliurea nel caso in cui AA e D sono entrambi uguali a zero, il rapporto molare DD/A è compreso tra 0,3 e 0,6 e nel caso in cui DD e A sono entrambi uguali a zero, il rapporto molare AA/D è compreso tra 0,3 e 0,6.

Albizzate,

Lamberti S.p.A.

Dr. Giuseppe Li Bassi



*Giuseppe Li Bassi*