



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

UTBM

DOMANDA NUMERO	101996900512425
Data Deposito	18/04/1996
Data Pubblicazione	18/10/1997

Priorità	08/424843
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	03	C		

Titolo

RIVESTIMENTI E MATERIALI DI REGISTRAZIONE STABILIZZATI CON SOSTANZE CHE ASSORBONO I RAGGI ULTRAVIOLETTI A BASE DI BENZOTRAIZOLI
--

D E S C R I Z I O N E

dell'invenzione industriale a nome: CIBA-GEIGY AG
di nazionalità: svizzera
con sede in: BASILEA - SVIZZERA -

La presente invenzione riguarda composizioni di rivestimento o composizioni di registrazione di pellicole polimere protette contro un danno grave per effetto della presenza di assorbenti UV a base di benzotriazoli, scelti.

Il brevetto U.S. N° 4,278,589 descrive la preparazione di 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo e di 2-(2-idrossi-3-ter.-ottil-5- α -cumilfenil)-2H-benzotriazolo. Il brevetto U.S. N° 4,278,589 descrive anch'esso la preparazione di 2-(2-idrossi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazolo. Quest'ultimo composto è una sostanza che assorbe UV molto efficace, ma, purtroppo, è relativamente insolubile, essendo solubile soltanto in misura di circa 14% (in peso) in xilene. Poichè tali solventi aromatici vengono minacciati di essere messi al bando a causa dei problemi ambientali, è necessario effettuare una diligente ricerca per ottenere un benzotriazolo efficace che abbia l'efficacia di foto-stabilizzazione generale del 2-(2-

idrossi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazolo e che sia solubile nei solventi approvati dal punto di vista ambientale.

Il brevetto giapponese Kokai 75/158588 descrive la preparazione del 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-metil-fenil)-2H-benzotriazolo e del 2-(2-idrossi-3-metil-5- α -cumilfenil)-2H-benzotriazolo come efficaci prodotti che assorbono i raggi ultravioletti.

Il brevetto U.S. N° 4,283,327 descrive la preparazione del 2-(2-idrossi-3,5-di-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo e del 5-cloro-2-(2-idrossi-3,5-di-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo. I brevetti U.S. N° 4,587,346; 4,675,352; 4,973,701; 5,095,062 e 5,240.975 descrivono la preparazione di miscele di benzotriazoli liquidi mediante post-alchilazione di benzotriazoli preformati usando alcheni superiori ed un catalizzatore acido. Tali prodotti sono miscele liquide complesse di diversi benzotriazoli correlati e sono solubili nei solventi accettabili dal punto di vista ambientale.

Tuttavia, mentre questi prodotti che assorbono i raggi ultravioletti sono abbastanza solubili in solventi accettabili dal punto di vista ambientale, essi non hanno la stabilità termica dei composti del benzotriazolo che sono sostituiti nella posi-

zione-3 da una porzione α -cumile.

I composti di benzotriazoli della presente invenzione sono sostituiti nella posizione-3 con un gruppo α -cumile e nella posizione-5 con un gruppo alchile oppure con un gruppo alchile sostituito con un gruppo carbossialchile. Questi prodotti sono più solubili in comuni solventi di rivestimento rispetto alle tris-aril-s-triazine che sono funzionalizzate con semplici gruppi alchilici. Tra i solventi di rivestimento comuni sono compresi xilene, metilamfetone, butilcellosolve, butilcarbitolo e metilisobutilchetone. Questa funzionalità, in combinazione con l'elevato peso molecolare dei composti, mette a disposizione i composti della presente invenzione con una scarsa tendenza alla migrazione quando vengono incorporati nel rivestimento di base di un sistema rivestimento chiaro/rivestimento di base.

Lo scopo di questa invenzione è mettere a disposizione un metodo per proteggere un sistema di rivestimento costituito da elettro-rivestimento/rivestimento di base/rivestimento chiaro contro una separazione degli strati da un substrato incorporando in essi un benzotriazolo solubile scelto, sostituito nella posizione-3 dell'anello fenilico con una porzione α -cumile.

Tali solventi accettabili per l'ambiente sono, per esempio, etil acetato, isopropil acetato, butil acetato, isobutil acetato, amil acetato, propil acetato, ossoesil acetato, osso-ottil acetato, propilenglicol monometil etero, dipropilenglicol monometil etero, propilenglicol monometil etero acetato, dipropilenglicol monometil etero acetato, propilenglicolfenil etero, propilenglicol n-propil etero, propilenglicol t-butil etero, n-amilpropionato, diisobutilchetone, cicloesanone, metilisoamilchetone, metilamilchetone, diisoamilchetone, metilesilchetone, etanolo, 2-etilesanolo, diacetonalcol, alcol etilamilico, propanolo, isobutanolo, alcol isotridecilico, butossietossipropanolo, isobutilisobutirato, estere dimetilico dell'acido pentandioico, 3-metossi-n-butylacetato, n-amilpropionato.

Le composizioni della presente invenzione inoltre riguardano una composizione che contiene inoltre una quantità stabilizzante efficace di una tris-aril-s-triazina, di una ammina dotata di impedimenti sterici oppure di uno stabilizzante nei confronti della luce costituito da benzofuran-2-one, oppure una loro miscela.

Preferibilmente, tali composizioni contengono inoltre una quantità stabilizzante efficace di 2,4-

Ancora un altro scopo di questa invenzione è mettere a disposizione materiali di registrazione stabilizzati contro gli effetti dannosi della luce attinica usando i benzotriazoli solubili scelti, sostituiti nella posizione-3 dell'anello fenilico con una porzione α -cumile.

Si deve notare che i requisiti relativi a vernici e a rivestimenti per autoveicoli hanno subito un notevole cambiamento in anni recenti. Questo cambiamento, associato con un aumento dei problemi ambientali per ciò che riguarda l'impiego di alcuni solventi costituiti da idrocarburi aromatici ha esercitato una notevole pressione sull'industria per venire a capo di nuove soluzioni verso problemi molto difficili da superare.

I prodotti che assorbono i raggi ultravioletti a base di benzotriazoli hanno costituito un sostegno in questo settore, e il 2-[2-idrossi-3,5-di(α -cumil)fenil]-2H-benzotriazolo costituisce la risorsa e il compendio di quello che i prodotti assorbitivi UV a base di benzotriazoli possono dare. Purtroppo, questo composto ha una solubilità soltanto limitata (circa 14% in peso) in toluene oppure in xilene ed è scarsamente solubile in solventi più adatti dal punto di vista ambientale. Ciò sta di-

ventando una notevole limitazione, poichè i solventi aromatici sono sul punto di venire eliminati a causa dei problemi ambientali. Inoltre, la solubilità relativamente scarsa di detto composto anche in solventi aromatici limita la concentrazione totale del prodotto che assorbe raggi ultravioletti a base di benzotriazolo che può venire aggiunto al sistema di rivestimento. Poichè i requisiti di durata per una finitura per autoveicoli sono in fase di raddoppio, la scarsa solubilità di detto benzotriazolo costituisce un reale ostacolo.

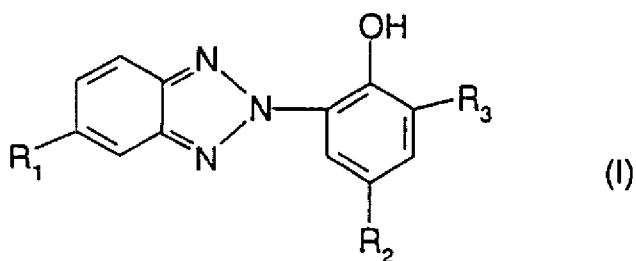
Fortunatamente, esistono sostanze che assorbono i raggi ultravioletti a base di benzotriazoli solubili e termicamente stabili, principalmente - - la nuova modificazione cristallina del 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo, che ha la medesima bassa volatilità e una superiore efficacia di foto-stabilizzazione del 2-[2-idrossi-3,5-di(α -cumil)fenil]-2H-benzotriazolo, ma sono solubili in solventi accettabili dal punto di vista ambientale e che ~~possono venire aggiunte~~ alle finiture per autoveicoli ad una concentrazione sufficientemente elevata per soddisfare i nuovi ampi requisiti di durata per tali finiture. Ciò viene dimostrato negli esempi di realizzazione.

bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-s-triazina; 2,4-bis-(2,4-dimetilfenil)-6-(2-idrossi-4-[3-(pentadecilossi)-2-idrossipropossi]-s-triazina; bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato; bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)sebacato; N-1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il-n-dodecilsuccinimide; oppure N-1-acetil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-n-dodecilsuccinimide.

Il prodotto organico stabilizzato in tali sistemi di rivestimento è una pellicola polimerica che è, per esempio, una resina acrilica/melamminica, una resina poliestere/melamina, una resina acrilica/uretana, una resina poliestere/uretano, una resina epossidi/acido oppure una resina acrilica modificata con un silossano.

La presente invenzione riguarda una composizione di una pellicola di un polimero che è costituita da (a) un fondo di ~~elettro-rivestimento~~ ~~adere-~~mente ad un substrato di un metallo; (b) un rivestimento di base oppure un rivestimento colorato che aderisce all'elettro-rivestimento e che è costituito da un legante che forma pellicola e da un pigmento organico oppure da un pigmento inorganico oppure da una loro miscela; (c) un rivestimento chiaro che aderisce al rivestimento di base e che comprende un

legante che forma pellicola; e (d) tra 1% e 20% in peso del legante che forma pellicola del rivestimento contenente il benzotriazolo, costituito da almeno una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti costituita da un benzotriazolo di formula I



in cui

R_1 è idrogeno oppure cloro,

R_2 è alchile avente da 4 a 28 atomi di carbonio

oppure è $-C_m H_{2m} COOR_4$ in cui m è 1 fino a 4 e R_4 è

idrogeno oppure alchile avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e

R_3 è α -cumile,

contenuta nel rivestimento base oppure nel rivestimento chiaro, oppure sia nel rivestimento base che nel rivestimento chiaro, preferibilmente nel rivestimento chiaro.

Preferibilmente, R_1 è idrogeno, R_2 è alchile avente da 8 a 12 atomi di carbonio oppure è $-C_m H_{2m} COOR_4$ in cui m è 2 e R_4 è alchile avente 1 fino a 12 ato-

mi di carbonio e R_3 è α -cumile.

Nel modo più preferibile, R_1 è idrogeno, R_2 è tert.-ottile, nonile oppure ~~dodecile~~ e R_3 è α -cumile; e nel modo più particolare R_1 è idrogeno, R_2 è tert.-ottile e R_3 è α -cumile.

Alchili aventi da 1 a 18 atomi di carbonio sono, per esempio, metile, etile, propile, butile, pentile, esile, eptile, ottile, nonile, decile, undecile, dodecile, tetradecile, esadecile ed ottadecile e i corrispondenti isomeri ramificati.

La composizione di pellicola di polimero descritta sopra può anche contenere un ulteriore strato tra il fondo di elettro-rivestimento e il rivestimento di base oppure rivestimento colorato, detto ulteriore strato essendo costituito da (i) un legante che forma pellicola e un pigmento organico oppure un pigmento inorganico oppure una loro miscela; e da (ii) almeno una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti di formula I a base di un benzotriazolo solubile e termicamente stabile. Inoltre, questo ulteriore strato può anche contenere una quantità stabilizzante efficace di un foto-stabilizzante costituito da un'ammina dotata di impedimenti sterici.

I rivestimenti che possono venire stabilizzati

contro l'azione della luce e dell'umidità secondo la presente invenzione sono, per esempio, le lacche ~~a fuoco~~ costituite da resine alchidiche tradizionali che vengono usate, in particolare, per il rivestimento di autoveicoli (lacche per la finitura di autoveicoli), per esempio lacche a base di resine alchilidiche/melamminiche e di resine alchidiche/acriliche/melamminiche (vedi H. Wagner e H.F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), pag.99-123). Tra gli altri agenti reticolanti sono comprese resine glicuriliche, isocianati bloccati oppure resine epossidiche.

Le lacche stabilizzate secondo l'invenzione sono adatte per rivestimenti di finiture metalliche e per finiture di ombreggiatura solide, in particolare nel caso di finiture di ritocco e anche diverse applicazioni di rivestimenti a spirale "(coil)". Le lacche stabilizzate secondo l'invenzione, preferibilmente, vengono applicate nel modo tradizionale adottando due metodi, o mediante il metodo del rivestimento singolo, oppure mediante il metodo del doppio rivestimento. In quest'ultimo metodo, il rivestimento di base contenente il pigmento viene applicato dapprima e, successivamente, su di esso si applica un rivestimento di copertura di lacca chiara.

Inoltre, si deve notare che i rivestimenti della presente invenzione possono essere resine termoidurenti non catalizzate da acidi, per esempio, resine epossidiche, resine epossipoliesteri, resine viniliche, alchidiche, acriliche e resine poliesteri, eventualmente modificate con silicone, isocianati oppure isocianurati. Le resine epossidiche e le resine epossipoliesteri vengono reticolate usando agenti di reticolazione tradizionali per esempio acidi, anidridi di acidi, ammine e simili. Corrispondentemente, si può impiegare l'epossido come agente di reticolazione per diversi sistemi di resine acriliche oppure di resine poliesteri che sono state modificate dalla presenza di gruppi reattivi sulla struttura dello scheletro.

I composti della presente invenzione, quando vengono usati in finiture a due rivestimenti, possono venire incorporati nel rivestimento chiaro oppure sia nel rivestimento chiaro che nel rivestimento di base colorato.

Per ottenere una foto-stabilizzazione massima, può essere vantaggioso il contemporaneo impiego di altri foto-stabilizzanti tradizionali. Esempi di tali stabilizzanti sono sostanze che assorbono i raggi ultravioletti del tipo benzofenone, benzotriazolo,

cianacrilato oppure del tipo ossanilide, oppure agenti fotostabilizzanti contenenti metalli, per esempio, composti organici del nichel, oppure agenti fotostabilizzanti costituiti da ammine dotate di impedimenti sterici. In sistemi a due rivestimenti, questi ulteriori agenti fotostabilizzanti possono venire aggiunti al rivestimento chiaro oppure sia al rivestimento chiaro che al rivestimento base colorato.

In generale, i composti della presente invenzione vengono impiegati in quantità comprese tra circa 1% e circa 20% in peso riferito al legante che forma pellicola. Un intervallo vantaggioso è compreso tra 1% e 5%; preferibilmente tra 1,5% e 5%.

Le composizioni stabilizzate della presente invenzione così ottenute, eventualmente, possono anche contenere da circa 0,01% fino a circa 5%, preferibilmente da circa 0,025% fino a circa 2% e in particolare da circa 0,1% fino a circa 1% in peso, di diversi additivi tradizionali, per esempio le sostanze elencate qui di seguito, oppure loro miscele.

Tra le altre composizioni particolarmente interessanti sono comprese quelle che contengono inoltre

una sostanza che
assorbe i raggi ultravioletti scelta dal gruppo co-
stituito dai benzofenoni, benzotriazoli, derivati
dell'acido cianacrilico, idrossiaril-s-triazine,
composti organici del nichel e ossanilidi.

Sostanze che assorbono i raggi ultravioletti
preferite sono scelte dal gruppo costituito da
2-[2-idrossi-3,5-di-(*o,o*-dimetilbenzil)fenil]-2H-ben-
zotriazolo, 2-(2-idrossi-3,5-di-ter.-amilfenil)-2H-
benzotriazolo, 2-[2-idrossi-3-ter.-butil-5-(*o*-idrossi-
otta(etilenossi)carbonil)etilfenil]-2H-benzotria-
zolo, 2-[2-idrossi-3-ter.-butil-5-(2-ottilossicarbonil-
etil)fenil]-2H-benzotriazolo, 4,4'-diottilossi~~ossanili-~~
de, 2,2'-diottilossi-5,5'-di-ter.-butilossanilide,
2,2'-didodecilossi-5,5'-di-ter.-butilossanilide, 2-
etossi-2'-etilossanilide, 2,6-bis(2,4-dimetilfenil)-4-
(2-idrossi-4-ottilossifenil-s-triazina, 2,6-bis(2,4-
dimetilfenil)-4-(2,4-diidrossifenil)-s-triazina,
2,4-bis(2,4-diidrossifenil)-6-(4-clorofenil)-, 2,6-
bis(2,4-dimetilfenil)-4-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-
dodecilossipropanossi)fenil]-s-triazina e 2,2'-dii-
drossi-4,4'-dimetossibenzofenone.

Tra le ulteriori composizioni interessanti
sono comprese quelle che contengono inoltre una
quantità stabilizzante efficace di un antiossidante

fenolico, quelle che contengono inoltre un derivato di un'ammina dotata di impedimenti sterici; oppure che contengono inoltre uno stabilizzante costituito da un fosfito oppure da un fosfonito.

Tra le composizioni particolarmente interessanti sono comprese inoltre quelle nelle quali il prodotto organico è uno smalto avente un'elevato contenuto di sostanze solide usato per una finitura industriale; esso viene usato come rivestimento a spirale; viene usato come finitura per legno penetrante oppure viene usato come finitura per legno che forma pellicola.

Quando i composti della presente invenzione contengono un gruppo funzionale reattivo, detti composti possono venire chimicamente legati mediante condensazione oppure mediante una reazione di addizione di radicali liberi al substrato di polimero. Ciò realizza un agente stabilizzante che assorbe i raggi ultravioletti non sublimabile, che non migra. Tra tali gruppi funzionali reattivi sono compresi gruppi ossidrilici, carbossilici e gruppi etilenicamente insaturi.

Le composizioni polimere stabilizzate dell'invenzione così ottenute possono contenere eventualmente anche da circa 0,01% fino a circa 5%,

preferibilmente da circa 0,025% a circa 2% e in particolare da circa 0,1% a circa 1% in peso di diversi additivi tradizionali, per esempio i prodotti elencati qui di seguito, oppure loro miscele.

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-i-butilfenolo, 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenolo, 2-(*d*-metil-cicloesil)-4,6-dimetilfenolo, 2,6-di-ottadecil-4-metilfenolo, 2,4,6-tri-cicloesilfenolo, 2,6-di-terz.butil-4-metossimetilfenolo.

1.2. Idrochinoni alchilati, per esempio 2,6-di-terz.butil-4-metossifenolo, 2,5-di-terz.butil-idrochinone, 2,5-di-terz.amil-idrochinone, 2,6-difenil-4-ottadecilossifenolo.

1.3. 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-metilfenolo), 4,4'-tio-bis-(6-terz.butil-2-metilfenolo).

1.4. 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-nonil-4-metilfenolo), 2,2'-metilen-bis-[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenolo], 2,2'-metilen-bis[6-(α,α -dimetilbenzil)-4-nonilfenolo], 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terz.butilfenolo), 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terz.-butilfenolo), 2,2'-etiliden-bis-(6-terz-butil-4-iso-butilfenolo), 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)-, 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, di-[2-(3'-terz.butil-2'-idrossi-5'-metilbenzil)-6-terz.butil-4-metilfenil]-tereftalato.

1.5. Benzilcomposti, per esempio 1,3,5-tris-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)-2,4,6-trimetilbenzene, di-(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)solfuro, estere isoottilico dell'acido 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzilmercaptoacetico, bis-(4-terz.butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)ditioltereftalato, 1,3,5-tris-

(3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil)isocianurato,
1,3,5-tris-(4-terz.butil-3-idrossi-2,6-dimetilben-
zil)isocianurato, estere diottadecilico dell'acido
3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzil-fosfonico, sale di
calcio del monoetilestere dell'acido 3,5-di-terz.bu-
til-4-idrossibenzil-fosfonico.

1.6. Acilamminofenoli, per esempio 4-idrossi-ani-
lide dell'acido laurico, 4-idrossi-anilide dell'aci-
do stearico, 2,4-bis-(ottilmercapto)-6-(3,5-di-terz.bu-
til-4-idrossianilino-s-triazina, ottil N-(3,5-di-terz.
butil-4-idrossifenil)-carbammato.

1.7. Esteri dell'acido β -(3,5-di-terz.butil-4-idros-
sifenil)-propionico

con alcoli monoossidrilici o poliossidrilici come
per esempio con

metanolo	dietilenglicol
ottadecanolo	trietilenglicol
1,6-esandiolo	pentaeritrite
neopentilglicol	tris-idrossietil-isocianu- rato
tiodietilenglicol	diidrossietildiammide dell'acido ossalico

1.8. Esteri dell'acido β -(5-terz.butil-4-idrossi-3-
metilfenil)-propionico

con alcoli monoossidrilici o poliossidrici come per
esempio con

metanolo	dietilenglicol
ottadecanolo	trietilenglicol
1,6-esandiolo	pentaeritrite
neopentilglicol	tris-idrossietil-isocianurato
tiodietilenglicol	diidrossietildiammide dell'acido ossalico.

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

2. Agenti che assorbono la luce UV e agenti fotostabilizzanti

2.1. 2-(2'-idrossifenil)-benzotriazoli, come per esempio il 5'-metil-, 3',5'-di-terz.butil-, 5'-terz.butil-, 5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-, 5-cloro-3',5'-di-terz.butil-, 5-cloro-3'-terz.butil-5'-metil-, 3'-sec.butil-5'-terz.butil-, 4'-ottossi-, 3',5'-di-terz.amil-, 3',5'-bis-(α,α -dimetil-benzil); 3'-terz.butil-5'-(2-(omega-idrossi-otta(etilenossi)-carbonilettil)-, 3'-dodecil-5'-metil-, e 3'-terz-butil-5'(2-ottilossicarbonil)etil- e 5'-metil-dodecilato-derivati.

2.2. 2-idrossibenzofenoni, come per esempio il 4-

idrossi-, 4-metossi-, 4-ottossi-, 4-decilossi-, 4-dodecilossi-, 4-benzilossi-, 4,2',4'-triidrossi-, e 2'-idrossi-4,4'-dimetossi-derivato.

2.3. Esteri di acidi benzoici eventualmente sostituiti,
per esempio fenilsalicilato, 4-terz.butil-fenilsalicilato, ottilfenil-salicilato, dibenzoilresorcinolo, bis-(4-terz.butilbenzoil)-resorcinolo, benzoilresorcinolo, estere 2,4-di-terz.butilfenilico dell'acido 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoico, estere esadecilico dell'acido 3,5-di-terz.butil-4-idrossibenzoico.

2.4. Acrilati, come per esempio estere etilico oppure estere isoottilico dell'acido α -ciano- β , β -difenil-acrilico, estere metilico dell'acido α -carbometossi cinnamico, estere metilico oppure estere butilico dell'acido α -ciano- β -metil-p-metossi-cinnamico, estere metilico dell'acido α -carbometossi-p-metossi-cinnamico, N-(β -carbometossi- β -cianovinil)-2-metil-indolina.

2.5. Composti del nichel, come per esempio complessi del 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-cicloesil-dietanolammina, dibutilditiocarbammato di nichel,

sali del nichel di esteri monoalchilici dell'acido 4-idrossi-3,5-di-terz.butilbenzilfosfonico, come dell'estere metilico, etilico, oppure butilico complessi con il nichel di chetossime, come della 2-idrossi-4-metilfenil-undecilchetossima, complessi con il nichel dell'1-fenil-4-lauroil-5-idrossipirazolo eventualmente con ulteriori ligandi.

2.6. Ammine dotate di impedimento sterico, per

esempio bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-sebacato, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-estere dell'acido n-butil-3,5-di-terz-butil-4-idrossibenzil malonico, prodotto di condensazione ottenuto da 1-idrossietil-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipiperidina e dall'acido succinico, prodotto di condensazione ottenuto da N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e dalla 4-terz-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitriлотriacetato, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetracarbossilato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinone).

2.7. Diammidi dell'acido ossalico, come per esempio

4,4'-di-ottilossi-ossanilide, 2,2'-di-ottilossi-5,5'-di-terz-butil-ossanilide, 2,2'-di-dodecilossi-5,5'-di-terz-butil-ossanilide, 2-etossi-2'-etil-ossanilide,

N,N'-bis-(3-dimetilamminopropil)-ossalamide, 2-etossi-5-terz-butyl-2'-etilossanilide e una sua miscela con 2-etossi-2'-etil-5,4'-di-terz-butyl-ossanilide, miscele di ossanilidi orto- e para-metossi e anche o- e p-etossi-di-sostituite.

2.8. Idrossifenil-s-triazine, per esempio, 2,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-4-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-s-triazina, 2,6-bis(2,4-dimetilfenil)-4-(2,4-diidrossifenil)-; 2,4-bis(2,4-diidrossifenil)-6-(4-clorofenil)-; 2,4-bis-[2-idrossi-4-(2-idrossietossi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis[2-idrossi-4-(2-idrossi-4-(2-idrossietossi)fenil)]-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triazina; 2,4-bis-[2-idrossi-4-(2-idrossietossi)fenil]-6-(4-bromofenil)-s-triazina; 2,4-bis-[2-idrossi-4-(2-acetossietossi)fenil]-6-(4-clorofenil)-s-triazina, 2,4-bis-(2,4-diidrossifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-; 2,4-bis-(2,4-dimetilfenil)-6- $\left\{2\text{-idrossi-4-[3-(2-etilesilossi)-2-idrossipropossi]fenil}\right\}$ -s-triazina; 2,4-bis-(2,4-dimetilfenil)-6- $\left\{2\text{-idrossi-4-[3-pentadecilossi)-2-idrossipropossi]fenil}\right\}$ -s-triazina.

3. Disattivatori di metalli, come per esempio N,N'-difetil-diammide dell'acido ossalico, N-salicilal-N'-saliciloil-idrazina, N,N'-bis-(saliciloil)-idrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terz-butyl-4-idrossifenilpropionil)-idrazina, 3-saliciloilammino-1,2,4-tria-

zolo, diidrazide dell'acido bis-(benziliden)-ossalico.

4. Fosfiti e fosfoniti, come per esempio trifenilfosfito, difenilalchilfosfiti, fenildialchilfosfiti, tris-(nonilfenil)-fosfito, trilaurilfosfito, triottadecilfosfito, distearil-pentaeritrite difosfito, tris-(2,4-di-terz-butilfenil)-fosfito, diisodecile-pentaeritrite-difosfito, bis-(2,4-di-terz-butilfenil)-pentaeritritolo difosfito, tristearil-sorbitolo-trifosfito, tetrakis-(2,4-di-terz-butilfenil)-4,4'-bifenilen-difosfonito.

5. 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, diottadecil-disolfuro, pentaeritritolo-tetrakis-(β -dodecilmercapto)-propionato.

6. Idrossilammine, 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-ottadecil-idrossilammina, N-eptadecil-N-ottadecilidrossilammina, N,N-dialchilidrossilammina ottenuta da

ammina grassa del sego idrogenata.

7. Nitroni, 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, nitrone derivato da N,N-dialchilidrossilammine preparate da ammina grassa del sego idrogenata.

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

9. Agenti co-stabilizzanti basici, per esempio melamina, polivinilpirrolidone, diciandiamide, triallilcianurato, derivati dell'urea, derivati della 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, stearato di magnesio, ricinoleato di sodio, palmitato di potassio, pirocatechinato di antimonio oppure pirocatechinato di stagno.

10. Agenti di nucleazione, per esempio acido 4-tert-butilbenzoico, acido adipico, acido difenilacetico.

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

12. Altri additivi, come per esempio plastificanti, lubrificanti, emulsionanti, pigmenti, agenti sbiancanti ottici, agenti di protezione nei confronti della fiamma, antistatici, agenti di rigonfiamento, e composti tiosinergici come dilauriltiodipropionato oppure disteariltiodipropionato.

L'antiossidante fenolico di particolare interesse è scelto dal gruppo costituito da n-ottadecil 3,5-di-ter-butil-4-idrossiidrocinnamato, neopentantetraile tetrakis(3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamato), di-n-ottadecil 3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzilfosfonato, 1,3,5-tris(3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzil)isocianurato, tiodietilene bis(3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamato), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzil)benzene, 3,6-diossaottametilene bis(3-metil-5-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamato), 2,6-di-ter.-butil-p-cresolo, 2,2'-etilidene-bis(4,6-di-ter.-butilfenolo), 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-ter.-butil-3-idrossibenzil)isocianurato, 1,1,3-tris(2-metil-4-idrossi-5-ter.-butilfenil)butano, 1,3,5-tris[2-(3,5-di-ter.-butil-4-

idrossiidrocinnamoilossi)etil]isocianurato, 3,5-di-(3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzil)mesitolo, esametilene bis(3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamato), 1-(3,5-di-ter.-butil-4-idrossianilino)-3,5-di(ottilio)-s-triazina, N,N'-esametilene-bis(3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnammide), calcio bis(etil 3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzilfosfonato), etilene bis[3,3-di(3-ter.-butil-4-idrossifenil)butirrato], ottil 3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzilmercaptoacetato, bis(3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamoil)idrazide, e N,N'-bis[2-(3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamoilossi)-etil]-ossammide.

Un antiossidante fenolico più preferito è neopentantetraile tetrachis(3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamato), n-ottadecil 3,5-di-ter.-butil-4-idrossiidrocinnamato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzil)benzene, 1,3,5-tris(3,5-di-ter.-butil-4-idrossibenzil)-isocianurato, 2,6-di-ter.-butil-p-cresolo oppure 2,2'-etilidene-bis(4,6-di-ter.-butilfenolo).

Il composto ammina con impedimento sterico 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-ter.-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-te-
trametil-1,3,8-triaza-spiro [4.5]decan-2,4-dione,
tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)nitrilotria-
acetato, 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-3-ossopiperazin-4-
il)etano, 2,2,4,4-tetrametil-7-ossa-3,20-diaza-21-
ossodispiro [5.1.11.2]eneicosano, prodotto di poli-
condensazione di 2,4-dicloro-6-ter-ottilammino-s-
triazina e 4,4'-esametenlenbis(ammino-2,2,6,6-tetra-
metilpiperidina), prodotto di policondensazione di
1-(2-idrossietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipi-
peridina e acido succinico, prodotto di policondensa-
zione di 4,4'-esametenlenbis-(ammino-2,2,6,6-tetra-
metilpiperidina) e 1,2-dibromoetano, tetrakis(2,2,6,6-
tetrametilpiperidin-4-il) 1,2,3,4-butantetracarbossilato,
tetrakis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)1,2,3,4-
butantetracarbossilato, prodotto di policondensa-
zione di 2,4-dicloro-6-morfolino-s-triazina e 4,4'-
esametenlenbis(ammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina),
N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butil-2,2,6,6-tetra-
etil-piperidin-4-il)-ammino-s-triazin-2-il]-1,10-
diammino-4,7-di-azadecano, [2,2,6,6-tetrametilpiperidin-
4-il/ β , β , β ', β ' -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraossa-
spiro [5.5]-undecano)diethyl]1,2,3,4-butantetracarbossilato

misto, [1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-il/ β , β , β' , β' -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraossaspiro[5.5]undecano) dietil] 1,2,3,4-butantetracarbossilato misto, ottametilene bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-carbossilato), 4,4'-etilenbis(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-one), N-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-n-dodecilsuccinimide, N-1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il-n-dodecilsuccinimide, N-1-acetil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-n-dodecilsuccinimide, 1-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dione, di-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato, di-(1-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)succinato, 1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossi-piperidina, poli- $\left\{ \left[6\text{-ter-ottilammino-s-triazin-2,4-diil} \right] \left[2\text{-}(1\text{-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il})\text{immino-esametilene-} \right] 4\text{-}(1\text{-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il})\text{immino} \right] , 2,4,6\text{-tris} \left[N\text{-}(1\text{-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il})\text{-n-butylammino} \right]\text{-s-triazina, } 2,4\text{-bis} \left[N\text{-}(1\text{-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il})\text{-n-butylammino} \right]\text{-6-} \left[\text{di-}(2\text{-idrossietil})\text{ammino} \right]\text{-s-triazina, e } 2,4\text{-bis} \left[N\text{-}(1\text{-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il})\text{-n-butylammino} \right]\text{-6-} \left[\text{di-}(2\text{-idrossietil})\text{ammino} \right]\text{-s-triazina.}$

Un composto costituito da un'ammina con impedimenti sterici più preferito è bis(2,2,6,6-tetra-

metilpiperidin-4-il)sebacato, bis(1,2,2,6,6-penta-
metilpiperidin-4-il)sebacato, _____
_____ di(1,2,2,6,6-penta-
metilpiperidin-4-il)(3,5-di-ter-butyl-4-idrossiben-
zil)butilmalonato, il prodotto di policondensazione
di 1-(2-idrossietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipipe-
ridina e acido succinico il prodotto di policonden-
sazione di 2,4-dicloro-6-ter-ottilammino-s-triazina
e di 4,4'-esametenbis(ammino-2,2,6,6-tetrametilpi-
peridina), N,N',N'',N'''-tetrakis[(4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-
tetrametil-piperidin-4-il)ammino)-s-triazina-2-il]-
1,10-diammino-4,7-diazadecano, di-(1-ottilossi-2,2,6,6-
tetrametilpiperidin-4-il)sebacato, di-(1-cicloesilossi-
2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)succinato, 1-ottilossi-
2,2,6,6-tetrametil-4-idrossi-piperidina, poli- $\left\{ \left[6- \right. \right.$
ter-ottilammino-s-triazin-2,4-diil] [2-(1-cicloesilossi-
2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)immino-esameten-
[4-(1-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)
immino], oppure 2,4,6-tris[N-(1-cicloesilossi-2,2,6,6-tetra-
metilpiperidin-4-il)-n-butilammino]-s-triazina.

I benzotriazoli usati nella presente inven-
zione possono venire preparati secondo metodi tra-
dizionali e noti. Esempi di tali metodi sono ri-
portati negli Esempi di Preparazione 1-9. La modi-
ficazione cristallina particolarmente preferita del

2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo che fonde nell'intervallo di 109-111°C e che ha un diagramma di diffrazione di raggi-X ottenuto usando una radiazione Cu-K α (che presenta angoli di diffrazione 2θ) come riportato qui di seguito:

Picco No.	2θ	Picco No.	2θ	Picco No.	2θ	Picco No.	2θ
1	9,6	2	10,2	3	10,4	4	10,8
5	12,8	6	13,8	7	14,2	8	14,8
9	15,0	10	16,4	11	16,8	12	17,8
13	18,0	14	18,6	15	19,0	16	19,4
17	19,8	18	20,2	19	20,6	20	21,2
21	21,4	22	23,0	23	23,4	24	24,6
25	26,0	26	28,0	27	29,0	28	30,4
29	31,0						

può venire ottenuta sciogliendo detto composto in un solvente aromatico e facendo precipitare il composto mediante l'aggiunta di un alcanolo inferiore; oppure cristallizzando o ricristallizzando il composto da un alcanolo inferiore da solo oppure insieme con una minore quantità di un solvente aromatico.

Preferibilmente, il procedimento consiste nel cristallizzare o ricristallizzare detto composto da un alcanolo avente da 1 a 4 atomi di carbonio, da solo oppure insieme con una minore quantità di un

solvente aromatico.

Solventi aromatici che possono venire usati nel procedimento di cui sopra sono, per esempio, toluene oppure xilene. Quando si usa una quantità minore, tale quantità minore può essere per esempio fino a 15% oppure preferibilmente può essere compresa tra 5 e 15% in volume rispetto al volume totale del solvente usato.

Alcuni alcanoli utili nel procedimento della presente invenzione sono, per esempio, metanolo, etanolo, n-propanolo, isopropanolo, 1-butanolo, alcol sec.-butilico oppure alcol isobutilico. Preferibilmente, l'alcanolo è un alcanolo avente 2, 3 oppure 4 atomi di carbonio; nel modo più preferibile, l'alcanolo è isopropanolo oppure 1-butanolo.

Ancora un altro aspetto della presente invenzione è l'impiego dei composti della presente invenzione di formula I in materiali per registrazione. I materiali per registrazione secondo l'invenzione sono adatti per sistemi di copiatura sensibili alla pressione, sistemi di fotocopiatura nei quali si impiegano microcapsule, sistemi di copiatura termosensibili, materiali fotografici e stampa a getto di inchiostro.

I prodotti di registrazione secondo l'inven-

zione sono caratterizzati da un'inaspettato miglioramento di qualità, in particolare per ciò che riguarda la resistenza alla luce.

I materiali di registrazione secondo l'invenzione hanno la struttura nota per il particolare impiego. Essi sono costituiti da un supporto usuale, per esempio carta oppure una pellicola di materia plastica, che è stata rivestita con uno o più strati. A seconda del tipo del materiale, questi strati contengono gli opportuni componenti necessari, nel caso di materiali fotografici, per esempio, emulsioni di alogenuro d'argento, copulanti per coloranti, coloranti e simili. Un materiale particolarmente adatto per la stampa a getto di inchiostro ha uno strato particolarmente assorbente per l'inchiostro su un supporto usuale. Per una stampa a getto di inchiostro si può impiegare anche carta non rivestita. In questo caso, la carta agisce contemporaneamente come materiale di supporto e come strato assorbente dell'inchiostro. Un materiale adatto per la stampa a getto di inchiostro è descritto, per esempio, nel brevetto U.S. N° 5,073,448 (qui riportato come riferimento).

Il materiale di registrazione può anche essere trasparente, per esempio, nel caso di pellicole di

proiezione.

Si possono introdurre i composti di formula I nel materiale di supporto appena inizia la produzione di quest'ultimo, nella produzione della carta, per esempio, mediante aggiunta alla pasta per la produzione della carta. Un secondo metodo di applicazione consiste nel spruzzare il materiale di supporto con una soluzione acquosa di composti di formula I oppure aggiungere i composti di formula I alla composizione di rivestimento.

Composizioni di rivestimento destinate a materiali di registrazione trasparenti, adatte per la proiezione, non possono contenere particelle che diffondano la luce, per esempio pigmenti e cariche.

La composizione di rivestimento che fissa il colorante può contenere numerosi altri additivi, per esempio antiossidanti, fotostabilizzanti (ivi compresi prodotti che assorbono i raggi ultravioletti che non appartengono alle sostanze che assorbono i raggi ultravioletti secondo l'invenzione), sostanze che fanno migliorare la viscosità, brillantanti fluorescenti, biocidi e/o agenti antistatici.

La composizione di rivestimento, usualmente, viene preparata nel modo seguente: i componenti idro-

solubili, per esempio, l'agente legante, vengono sciolti in acqua sotto agitazione. I componenti solidi, per esempio, cariche ed altri additivi già descritti, vengono posti in dispersione in questo mezzo acquoso. Vantaggiosamente, si effettua la dispersione usando dispositivi come per esempio apparecchi ad ultrasuoni, agitatori a turbina, omogeneizzatori, mulini colloidali, mulini a perle, mulini a sabbia, agitatori ad elevata velocità e simili. Un particolare vantaggio dei composti di formula I è costituito dal fatto che essi possono venire introdotti facilmente nella composizione di rivestimento.

Il materiale di registrazione secondo questa invenzione, preferibilmente, contiene da 1 a 5.000 mg/m², in particolare da 50 a 1200 mg/m², di un composto di formula I.

Come già indicato, i materiali di registrazione secondo l'invenzione sono situati in un ampio settore. I composti di formula I, per esempio, possono venire impiegati in sistemi di copiatura sensibili alla pressione. Essi possono venire introdotti nella carta allo scopo di proteggere dalla luce i precursori di coloranti microincapsulati, oppure possono venire introdotti nell'agente legante dello strato sviluppatore allo scopo di proteggere i co-

loranti ivi formati.

Sistemi di fotocopiatura nei quali si usano microcapsule fotosensibili che vengono sviluppate per mezzo di pressione sono descritti nei brevetti U.S. N° 4,416,966; 4,483,912; 4,352,200; 4,535,050; 4,5365,463; 4,551,407; 4,562,137 e 4,608,330, anche in EP-A 139,479; EP-A 162,664; EP-A-164,931; EP-A-237,024; EP-A-237,025 oppure in EP-A 260,129. In tutti questi sistemi, i composti di formula I possono venire introdotti nello strato che riceve il colorante. I composti di formula I, tuttavia, possono anche venire introdotti nello strato donatore allo scopo di proteggere gli agenti di formazione del colore dalla luce.

Materiali fotografici che possono venire stabilizzati sono coloranti fotografici e strati contenenti tali coloranti oppure loro precursori, per esempio, carta fotografica e pellicole. Adatti materiali sono, per esempio, descritti nel brevetto U.S. N° 5,364,749 (qui riportato come riferimento). I composti di formula I agiscono in questo caso come filtro UV contro "flash" elettrostatici. In materiali fotografici colorati, i copulanti e i coloranti vengono protetti anche contro una decomposizione fotochimica.

I composti aventi la formula I possono venire

usati per tutti i tipi di materiali fotografici a colori. Per esempio, essi possono venire impiegati per carta colorata, carta ad inversione di colore, materiale colorato positivo-diretto, pellicola negativa colorata, pellicola positiva colorata, pellicola inversa colorata, ecc. Preferibilmente, essi vengono impiegati, tra l'altro, per un materiale colorato fotografico che contiene un substrato inverso oppure che forma positive.

I materiali di registrazione fotografica a colori, usualmente, contengono, su un supporto, uno strato di emulsione di alogenuro d'argento sensibile al blu e/o sensibile al verde e/o sensibile al rosso e, se si desidera, uno strato di protezione, i composti di formula I, preferibilmente, essendo situati nello strato sensibile al verde oppure nello strato sensibile al rosso oppure in uno strato situato tra lo strato sensibile al verde e lo strato sensibile al rosso oppure in uno strato situato sulla parte superiore degli strati di emulsione di alogenuro d'argento.

I composti di formula I possono anche venire impiegati in materiali di registrazione sulla base dei principi di fotopolimerizzazione, fotoplastificazione oppure rottura di microcapsule, oppure in casi nei

quali si usano sali di diazonio termo-sensibili e foto-sensibili, leuco-coloranti aventi un agente ossidante oppure lattoni di coloranti contenenti acidi di Lewis.

Inoltre, essi possono venire impiegati in materiali di registrazione per la stampa di trasferimento a diffusione di colorante, per la stampa di trasferimento di cera termica e per la stampa di matrice "dot" e per l'impiego con stampanti elettrostatiche, elettrografiche, elettroforetiche, magnetografiche e stampanti laser-elettrofotografiche e registratori di grafici a penna. Tra i materiali di registrazione di cui sopra, si preferiscono materiali di registrazione per stampa di trasferimento di diffusione di colorante, come descritto per esempio in EP-A-507,734.

I composti di formula I possono anche venire impiegati in inchiostri, preferibilmente per la stampa a getto di inchiostro, per esempio, come descritto ulteriormente nel brevetto U.S. N°5,098,477 (qui riportato come riferimento). Un ulteriore oggetto della presente invenzione è, pertanto, un inchiostro contenente almeno un composto avente la formula I, come stabilizzante. L'inchiostro, in particolare per la stampa a getto di inchiostro,

preferibilmente, contiene acqua. Inoltre, si preferiscono inchiostri contenenti lo stabilizzante di formula I in una concentrazione di 0,01-20% in peso, in particolare di 0,5-10% in peso.

I diagrammi di diffrazione dei raggi-X vengono registrati su un apparecchio diffrattometro dei raggi-X Philips Norelco usando radiazione Cu-K α con un filtro di nichel. Tutti i campioni hanno particelle aventi un diametro uniforme compreso tra 40 micron e 75 micron. Questa è la medesima distribuzione di diametri delle particelle ottenuta con il composto delle tecniche precedenti dell'Esempio 2.

Gli esempi che seguono vengono presentati a scopo unicamente illustrativo e non devono venire intesi nel senso di limitare la natura oppure l'ambito della presente invenzione in qualsiasi modo.

Esempi di Preparazione 1-9

Esempio 1: 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo.

In un pallone a 3 colli da 5 litri dotato di agitatore, termometro, condensatore a riflusso e tubo di ingresso di azoto si introducono 380 g (0,8 moli) di 2-nitro-2'-idrossi-3'- α , α -dimetilbenzil-5'-ter.-ottilazobenzene e 1200 ml di toluene. Alla soluzione ottenuta si aggiungono 240 ml di

isopropanolo e 240 ml di acqua. Si applica un'atmosfera di azoto e si aggiungono 160 ml di soluzione acquosa di idrossido di sodio al 50,1%. Un matraccio contenente 158,2 g (2,42 grammoatomi) di zinco viene collegato al pallone di reazione e la polvere di zinco viene aggiunta a porzioni alla miscela di reazione in un periodo di 90 minuti. Si mantiene la temperatura interna tra 40°C e 45°C durante l'aggiunta e ancora per 1 ora e quindi si riscalda la miscela per 3 ore a 70°C. Si raffredda la miscela a temperatura ambiente e la si acidifica con 600 ml di acido cloridrico concentrato. Si separa la sospensione di zinco mediante filtrazione. Il prodotto è contenuto nello stato organico che viene lavato con 4 porzioni da 340 ml di acido cloridrico diluito e quindi viene anidrificato su solfato di sodio anidro. Il solvente organico viene allontanato sotto vuoto ottenendo così un prodotto grezzo sotto forma di uno sciroppo viscoso.

Si scioglie un campione da 300 g del prodotto grezzo in 300 ml di xilene. A questa soluzione si aggiungono quindi sotto agitazione 600 ml di etanolo ottenendo così 254 g della nuova modificazione cristallina solubile del composto di formula I avente un punto di fusione di 109-111°C; e che presenta

soltanto una macchia nella cromatografia su strato sottile.

Analisi:

Calc. per $C_{29}H_{35}N_3O$: C, 78,9; H, 8,0; N, 9,5.

Trovato: C, 78,7; H, 8,1; N, 9,6.

Questo prodotto ha un diagramma di diffrazione ai raggi-X ottenuto usando la radiazione Cu-K α che presenta angoli di diffrazione (2θ) come riportati qui di seguito:

Picco No.	2θ	Picco No.	2θ	Picco No.	2θ	Picco No.	2θ
1	9,6	2	10,2	3	10,4	4	10,8
5	12,8	6	13,8	7	14,2	8	14,8
9	15,0	10	16,4	11	16,8	12	17,8
13	18,0	14	18,6	15	19,0	16	19,4
17	19,8	18	20,2	19	20,6	20	21,2
21	21,4	22	23,0	23	23,4	24	24,6
25	26,0	26	28,0	27	29,0	28	30,4
29	31,0						

Esempio 2: Forma amorfa di 2-(2-idrossi-3-(4-cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo).

Si riscalda un composto preparato nell'Esempio 1 fino a fusione e quindi si lascia risolidificare. Il prodotto amorfo ottenuto ha un punto di fusione di 59-74°C. La cromatografia in strato sottile presenta una macchia identica a quella ottenuta

dal prodotto dell'Esempio 1.

La diffrazione dei raggi-X mostra un diagramma atipico che conferma la natura amorfa del composto ottenuto in questo esempio.

Esempio 3: 2-(2-idrossi-3-~~o~~-cumil-5-nonilfenil)-2H-benzotriazolo.

Si prepara il composto del titolo secondo il procedimento generale dell'Esempio 1, sotto forma di una resina di colore ambra, però nella quale si effettua la riduzione del corrispondente intermedio o-nitroazobenzene effettuando un'idrogenazione catalitica.

Analisi:

Calc. per $C_{30}H_{37}N_3O$: C, 79,1; H, 8,2; N, 9,2.

Trovato: C, 79,5; H, 8,5; N, 9,0.

Esempio 4: 2-(2-idrossi-3-~~o~~-cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo.

Si prepara il composto del titolo mediante idrogenazione catalitica del composto o-nitroazobenzene usato nell'Esempio 1 sotto forma di un solido di colore biancastro. Si ricristallizza un campione da 100 g di detto solido da 100 ml di isopropanolo, nuovamente da 100 ml di isopropanolo:toluene 19:1 e, alla fine, da 100 ml di isopropanolo:toluene 9:1 ottenendo così 78 g del composto del titolo che fonde

a 109-111°C e che ha la medesima modificazione cristallina e il medesimo diagramma di diffrazione dei raggi-X del composto preparato nell'Esempio 1.

Esempio 5: 2-(2-idrossi-3-*q*-cumil-5-nonilfenil)-2H-benzotriazolo.

Si prepara il composto del titolo secondo il procedimento generale dell'Esempio 1, sotto forma di una resina di colore ambra.

Esempio 6: 2-(2-idrossi-3-*q*-cumil-5-dodecilfenil)-2H-benzotriazolo.

Si prepara il composto del titolo secondo il procedimento generale dell'Esempio 1 sotto forma di una resina di colore ambra.

H-NMR dati in CDCl_3 [ppm]: 0,8-0,9 tripletti; 1,3-1,42 singoletti; 1,9 singoletti; 7,14-7,30 complesso; 7,44 complesso; 7,48-7,64 doppietti meta; 7,86 complesso; 8,20-8,34 doppietti meta; 11,38-11,46 singoletto; i dati concordano con il composto del titolo.

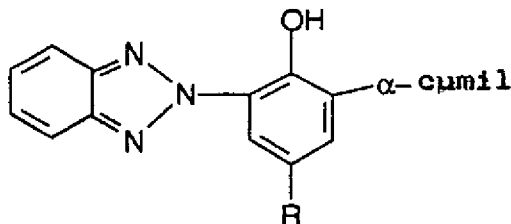
Esempio 7: 2-(2-idrossi-3-*q*-cumil-5-dodecilfenil)-2H-benzotriazolo.

Si prepara il composto del titolo secondo il procedimento generale dell'Esempio 1 sotto forma di una resina di colore ambra, però nella quale si effettua la riduzione del corrispondente composto

o-nitroazobenzene effettuando un'idrogenazione catalitica.

Esempi 8 e 9:

Seguendo il procedimento generale degli Esempi 1 e 4, si preparano i seguenti composti di formula



<u>Esempio</u>	; R
8	; -CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
9	; -CH ₂ CH ₂ COOC ₈ H ₁₇

Esempio 10: Solubilità in solventi organici

Allo scopo di introdurre un agente stabilizzante che assorbe i raggi ultravioletti nei sistemi di resina acrilica termoinduriti aventi un elevato contenuto di sostanze solide, la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti deve essere solubile in un opportuno solvente organico. Solventi attualmente impiegati per esempio gli idrocarburi aromatici, toluene oppure xilene, hanno realizzato un'ampia solubilità per tali sostanze che assorbono i raggi ultravioletti, persino il 2-(2-idrossi-3,5-di- α -cu-

milfenil)-2H-benzotriazolo scarsamente solubile.

Tuttavia, la possibile eliminazione di tali solventi costituiti da idrocarburi aromatici per ragioni ambientali, la tendenza verso rivestimenti aventi un elevato contenuto di sostanze solide e i crescenti requisiti dell'industria automobilistica per realizzare rivestimenti per autoveicoli che durino fino a 10 anni, significa che verrà richiesto un prodotto assorbente dei raggi ultravioletti più solubile, non volatile, però altrettanto efficace. Inoltre, il prodotto che assorbe i raggi ultravioletti deve essere solubile in un solvente compatibile con l'ambiente.

Si misura la solubilità relativa di cinque differenti sostanze che assorbono raggi ultravioletti costituite da benzotriazoli in sette tipici solventi organici sciogliendo la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti benzotriazolo in 50-100 ml di sette differenti solventi fino a che le soluzioni diventano sovrasature. Si mette in evidenza ciò quando il benzotriazolo incomincia a sedimentare sul fondo del matraccio usato per la prova. Si lasciano a sé le soluzioni sovrasature durante la notte. Quindi, si decanta lo strato superiore e lo si filtra. Si esamina il filtrato ottenuto che

contiene il benzotriazolo sciolto nel solvente in un'analisi effettuata in triplo per determinare la percentuale di sostanze solide adottando il metodo di prova ASTM D 2369-81. Una percentuale di prodotti solidi più elevata trovata indica un benzotriazolo più solubile. I risultati sono riportati nella Tabella che segue.

Solubilità in grammi/100 di solvente*

Solvente	A	B	C	D
xilene	14	76	> 50	> 50
butil acetato	6	33	> 50	> 50
metil amil chetone	4	33	> 50	> 50
acetone	n.d.	n.d.	> 50	> 50
EXXATE [®] 600	4	22	> 50	> 50
PM acetato	3	14	> 50	> 50
PM solvente	n.d.	4	n.d.	n.d.

* A è il 2-(2-idrossi-3,5-di-*o*-cumilfenil)-2H-benzotriazolo (per confronto)

B è il composto dell'Esempio 4.

C è il composto dell'Esempio 3.

D è il composto dell'Esempio 7.

EXXATE[®] 600 è esil-acetato acquistato dalla Exxon.

PM acetato è 1-metossi-2-propil acetato

PM solvente è 1-metossi-2-propanolo.

Lo xilene è attualmente un solvente soggetto a regolazioni e è elencato come solvente del gruppo dei solventi HAP (Hazardous Air Pollutant).

Come tale, lo xilene sta uscendo rapidamente dall'uso come solvente per tutti i tipi di rivestimenti e un opportuno prodotto sostitutivo del solvente sta diventando prescritto.

Gli altri solventi elencati nella tabella di cui sopra non costituiscono usualmente un obiettivo per la regolazione o la rimozione e stanno diventando più comuni nell'industria dei rivestimenti.

La recente tendenza nell'industria dei rivestimenti è verso rivestimenti aventi un elevato contenuto di sostanze solide, e ciò significa anche una minore quantità di solvente per sciogliere la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti. La necessità di una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti non volatile, più solubile, è evidente al massimo grado.

Un esame dei dati nella tabella mostra che la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti A è chiaramente meno solubile, in ciascuno dei solventi, rispetto alle sostanze che assorbono i raggi ultravioletti B-D. In effetti, la solubilità della sostanza che assorbe i raggi ultravioletti A in qual-

siasi solvente diverso da xilene essenzialmente lo rende un prodotto da non considerare come stabilizzante per l'uso pratico nei nuovi rivestimenti per autoveicoli di lunga durata, tenuto conto delle limitazioni indicate sopra.

Le sostanze che assorbono i raggi ultravioletti B-D hanno anch'esse l'eccellente proprietà di non essere volatili presentata dalla sostanza che ~~as-~~ ~~sorte~~ i raggi ultravioletti A. Questa combinazione di caratteristiche rende le sostanze che assorbono i raggi ultravioletti B-D primi prodotti candidati per un impiego in rivestimenti aventi un elevato contenuto in sostanze solide, per autoveicoli, a lungo termine.

Esempio 11

La modificazione amorfa del 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo preparata nell'Esempio 2 presenta essenzialmente i medesimi parametri di solubilità nei diversi solventi indicati nell'Esempio 10 per la nuova modificazione cristallina del 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo preparato nell'Esempio 1 oppure nell'Esempio 4, tranne che la forma amorfa del 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo si scioglie molto più facilmente e

meter (Atlas Electric Devices) secondo ASTM G 26-90.

Si misura la lucentezza dei pannelli esposti ad intervalli di 300 ore. Una lucentezza più elevata indica una maggiore protezione realizzata al rivestimento per effetto della sostanza che assorbe i raggi ultravioletti benzotriazolo solubile.

I composti di formula I solubili della presente invenzione mettono a disposizione i rivestimenti dotati di una buona conservazione della lucentezza.

In effetti, poichè nel rivestimento si può incorporare opportunamente una concentrazione molto più elevata di benzotriazolo solubile, i benzotriazoli solubili mettono a disposizione una ritenzione della lucentezza, per il sistema di rivestimento acrilico termoindurente ad elevato contenuto in sostanze solide, molto superiore a quella ottenuta nel caso in cui sia possibile soltanto una quantità limitata di benzotriazolo, a causa delle limitazioni di solubilità.

Esempio 13

Ritenzione di lucentezza di rivestimenti chiari acrilici termoindurenti aventi un elevato contenuto di sostanze solide che contengono sostanze che assorbono raggi ultravioletti applicati direttamente

3000 ore nel dispositivo di esposizione QUV.

Esempio 14

Ritenzione di lucentezza di rivestimenti chiari uretan-acrilici contenenti sostanze che assorbono i raggi ultravioletti applicati direttamente su un rivestimento base metallico d'argento e su un fondo di elettro-rivestimento.

Si preparano panelli rivestiti applicando a spruzzo una pellicola avente uno spessore di 0,036-0,051 mm (1,8-2,0 mil) di un rivestimento chiaro uretan-acrilico avente un elevato contenuto di sostanze solide che corrisponde a HAPS, contenente uno stabilizzante di prova su un rivestimento base metallico d'argento reperibile in commercio, umido-su-umido, direttamente su panelli di UNIPRIME[®] da 10,16 cm x 30,48 cm (4" x 12") ottenuti dalla Advanced Coating Technology, Inc., contenenti un fondo di elettro-rivestimento. I panelli rivestiti vengono quindi sottoposti a cottura a 121°C (250°F) per 30 minuti. I panelli rivestiti vengono quindi esposti in un Ci-65 Weather-O-meter (Atlas Electric Devices) secondo ASTM G 26-90. La lucentezza dei panelli esposti viene misurata ad intervalli di 300 ore. Una lucentezza più elevata indica una maggiore protezione per il rivestimento provocata dalla sostanza che assorbe i raggi ultra-

violetti benzotriazolo solubile.

I composti di formula I solubili della presente invenzione mettono a disposizione i rivestimenti con una buona ritenzione di lucentezza.

In effetti, poichè una quantità molto più elevata di benzotriazolo solubile può venire opportunamente incorporata nel rivestimento, i benzotriazoli solubili realizzano una ritenzione di lucentezza per il sistema di rivestimento acrilico termoindurente ad elevato contenuto di sostanze solide ben superiore a quella ottenuta nel caso in cui sia possibile soltanto una limitata quantità di benzotriazolo a causa delle limitazioni di solubilità.

Esempio 15

Ritenzione di lucentezza di rivestimenti chiari uretan-acrilici che contengono sostanze che assorbono i raggi ultravioletti applicate direttamente al di sopra di un rivestimento di base metallica d'argento e di un fondo di elettro-rivestimento.

Panelli rivestiti preparati come nell'Esempio 14 vengono esposti anch'essi in un dispositivo di esposizione QUV (Q Panel Co.) secondo ASTM G 53. Anche in questo caso, la lucentezza 20° è una misura che si effettua ad intervalli di tempo di 300 ore,

e i valori di lucentezza più elevati indicano una maggiore protezione del rivestimento.

I composti solubili della presente invenzione di formula I mettono a disposizione rivestimenti aventi una buona ritenzione della lucentezza.

In effetti, poichè una quantità molto maggiore di benzotriazolo solubile può venire opportunamente introdotta nel rivestimento, i benzotriazoli solubili danno una ritenzione di lucentezza per il sistema di rivestimento acrilico termoindurente ad elevato contenuto di sostanze solide ben superiore a quella ottenuta nel caso in cui sia possibile soltanto una limitata quantità di benzotriazolo a causa delle limitazioni di solubilità.

Esempio 16

Ritenzione UVA in rivestimenti chiari acrilici termoinduriti ad elevato contenuto di sostanze solide applicati direttamente su un vetrino da microscopio di quarzo.

Si preparano vetrini da microscopio di quarzo rivestiti mediante applicazione a spruzzo di una pellicola avente uno spessore di 0,018-0,026 mm (0,9-1,0 mil) di un rivestimento chiaro di melamina acrilica termoindurito ad elevato contenuto di sostanze solide che corrisponde al modello HAPS con-

tenente una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti di prova. I vetrini da microscopio di quarzo rivestiti vengono quindi sottoposti a ~~colture~~ a 121°C (250°F) per 30 minuti. Quindi, si misura la densità ottica delle pellicole a 345 nm.

I vetrini per microscopio di quarzo rivestiti vengono quindi esposti in un dispositivo di esposizione QUV (Q Panel Co.) secondo ASTM G 53. Quindi, si misura la densità ottica anche in questo caso in corrispondenza di intervalli di 1000 ore, i valori di densità ottica più elevati indicando una maggiore protezione del rivestimento.

I composti solubili della presente invenzione di formula I mettono a disposizione rivestimenti aventi valori di densità ottica più elevati in corrispondenza di tutti gli intervalli di tempo.

In effetti, poichè si può introdurre nel rivestimento una quantità molto più elevata di benzotriazolo solubile, i benzotriazoli solubili realizzano una ritenzione UVA per il sistema di rivestimento acrilico termoindurente ad elevato contenuto di sostanze solide ben superiore a quella che si ottiene nel caso in cui sia possibile soltanto una limitata quantità di benzotriazolo a causa delle limitazioni di solubilità.

Esempio 17

Ritenzione UVA in rivestimenti chiari acrilici termoindurenti ad elevato contenuto di sostanze solide applicati direttamente su un vetrino per microscopio di quarzo.

Si preparano vetrini per microscopio di quarzo rivestiti secondo le indicazioni dell'Esempio 16. Anche questi vetrini rivestiti vengono esposti in un Ci-65 Weather-Ometer (Atlas Electric Devices) secondo ASTM G-26-90. Si misura la densità ottica in corrispondenza di intervalli di 1000 ore, i valori di densità ottica più elevati indicando una maggiore protezione del rivestimento.

I composti solubili della presente invenzione di formula I danno rivestimenti aventi valori di densità ottica più elevati in corrispondenza di tutti gli intervalli di tempo.

In effetti, poichè una quantità molto più elevata di benzotriazolo solubile può venire introdotta opportunamente nel rivestimento, i benzotriazoli solubili realizzano una ritenzione UVA per il sistema di rivestimento acrilico termoindurente ad elevato contenuto in sostanze solide ben superiore a quella che si ottiene nel caso in cui sia possibile soltanto una limitata quantità di benzotriazolo a

causa delle limitazioni di solubilità.

Esempio 18

La quantità di sostanza che assorbe i raggi ultravioletti indicata nella Tabella che segue viene sciolta in 2 ml di etilacetato. Si mescola 1 ml di questa soluzione con 9 ml di una soluzione acquosa di gelatina [che contiene 27,6 g/litro di gelatina e 6,8 g/litro di una soluzione acquosa all'8% di acido 4,8-diisobutilnaftalen-2-solfonico (sale sodico) come tensioattivo]. Questa miscela viene emulsionata per 3 minuti usando ultrasuoni. Si mescolano 7,5 ml di questa emulsione di sostanza che assorbe i raggi ultravioletti con 4,5 ml di una soluzione acquosa di un agente di indurimento (che contiene 0,24% di 2-idrossi-4,6-dicloro-s-triazina, sale di potassio), si versano 8 ml di questa emulsione su una base di poliestere (13 x 18 cm). Si fa indurire la miscela versata per 7 giorni a temperatura ambiente. Quindi, si usa uno spettrometro UV per determinare i valori per la densità massima nell'intervallo compreso tra 330 e 380 nm. Quindi, si introduce il campione in un apparecchio di esposizione Atlas con un totale di 30, 60, 90 e 120 kJ/cm², si misura nuovamente la densità massima e si calcola la differenza (-ΔD in %) tra i corrispondenti valori. Quanto

più piccolo è il valore ΔD , tanto più stabile è la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti.

ΔD in %						
Composto*	D_{max}	mg/m ²	30 KJ	60 KJ	90 KJ	120 KJ
A	2,0	492	4	8	16	25
B	2,1	640	5	10	17	25
C	2,1	560	4	7	12	24
D	2,0	660	3	4	5	7
E	1,9	726	2	4	5	8

*A è il 2-(2-idrossi-3-sec.-butil-5-ter.-butilfenil)-2H-benzotriazolo (prodotto di confronto)

B è 2-(2-idrossi-3-dodecil-5-metilfenil)-2H-benzotriazolo (composto di confronto)

C è 2-(2-idrossi-3,5-di-ter.-amilfenil)-2H-benzotriazolo (prodotto di confronto).

D è 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo (secondo l'Esempio 1).

E è 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-dodecilfenil)-2H-benzotriazolo (secondo l'Esempio 7).

E' chiaro che le sostanze che assorbono i raggi ultravioletti A, B e C non sono così fotostabili come le sostanze che assorbono i raggi ultravioletti D ed E.

Esempi 19-21

Composti usati:

- A. 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-ter.-ottilfenil)-2H-benzotriazolo, composto dell'Esempio 4;
- B. 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-nonilfenil)-2H-benzotriazolo, composto dell'Esempio 3;
- C. 2-(2-idrossi-3- α -cumil-5-dodecilfenil)-2H-benzotriazolo, composto dell'Esempio 7;
- D. 2-(2-idrossi-3,5-di- α -cumilfenil)-2H-benzotriazolo, reperibile in commercio come Tinuvin ^(R) 900 dalla Ciba-Geigy Corporation (per confronto); e
- E. bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato, reperibile in commercio come Tinuvin ^(R) 123 dalla Ciba-Geigy Corporation.

Metodo di Prova 1 - Si prepara il rivestimento chiaro mescolando 60 parti di poliolo acrilico con 40 parti di Resimene ^(R) 747 (esametossimetilmelamina, Monsanto) insieme con un catalizzatore acido e con sostanze ausiliarie dello scorrimento. Il rivestimento base è una melamina acrilica. Il rivestimento base nero viene applicato a spruzzo fino ad uno spessore di circa 0,6 mil. Il rivestimento chiaro viene applicato a spruzzo sul rivestimento base nero mentre il rivestimento base è ancora umido ottenendo così un rivestimento chiaro avente uno spessore di 2 mil.

Il rivestimento base non contiene una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti o un'ammina dotata di impedimenti sterici. La solubilità del Composto D e del Composto A viene resa massima aggiungendo il Composto di prova che assorbe i raggi ultravioletti al rivestimento chiaro contenente solvente butilacetato in quantità sufficiente, tale che il rivestimento chiaro abbia una viscosità che consente di applicarlo a spruzzo.

A scopo di confronto, si esaminano anche una formulazione non stabilizzata e una formulazione contenente il Composto A in corrispondenza della normale concentrazione 3% oppure 4%, con oppure senza ammina dotata di impedimenti sterici.

Metodo di Prova 2 - In questa prova, si usa un rivestimento di base di melammina acrilica metallico argento che non contiene agenti fotostabilizzanti.

Si aggiungono i composti di prova A-D ad una resina melamminica acrilica termoindurente ad elevato contenuto di solidi di modello oppure ad una resina uretan-acrilica usata come rivestimento chiaro, usando butilacetato (un solvente non-HAPS).

19. Usando il metodo di prova 1 in un rivestimento chiaro/rivestimento base nero termoindurente ad elevato contenuto di solidi di modello, si ottengono i

seguenti valori per una ritenzione di lucentezza
20° dopo esposizione dei campioni in un apparecchio
QUV (bulbi FS40) per le ore indicate nella tabella
che segue.

Ritenzione di lucentezza 20°								
Sam*	Ore di esposizione							
	0	1300	1908	2898	3162	3471	4041	4602
I	93	88	73**					
II	90	91	89	85	84	77 ^a	61**	
III	92	91	89	86	87	92	82	84
IV	92	91	89	87	87	85	83	85
V	93	91	88	82	65	42**		
VI	92	90	87	81	81	79	72	70

*I è un "bianco" non stabilizzato

II contiene il 4% in peso di Composto A;

III contiene 3% in peso di Composto A più 1% in peso
di Composto E;

IV contiene il 4% in peso del Composto A più 1% in
peso del Composto E;

V contiene 2,27% in peso del Composto D; e

VI contiene 2,27% in peso del Composto D più 1%
in peso di Composto E.

** Il rivestimento, a questo punto, si è rotto.

^a Il valore per il Campione II era ancora 65 dopo

3770 ore.

La quantità massima di Composto A che può venire sciolta nella resina è 4% in peso e la quantità massima di Composto D che può venire sciolta nella resina è 2,27% in peso.

Da questi dati risulta chiaro che il Composto A è più solubile nel sistema di resina e che è nettamente superiore rispetto al Composto D delle tecniche precedenti, che ha una solubilità limitata nel sistema di resina, nel mantenere un grado di lucentezza a 20° del sistema di resina quando viene usato da solo oppure in particolare quando viene usato insieme con un agente stabilizzante costituito da un'ammina con impedimenti sterici.

In effetti, il Composto A può proteggere il rivestimento per almeno 3770 ore mentre il massimo che il Composto D può dare come protezione è 3162 ore. Ciò costituisce una ritenzione di lucentezza 20° superiore del 20% realizzata dal Composto A.

Il Composto A, quando viene usato insieme con il Composto E, anche in questo caso realizza una ritenzione di lucentezza a 20° superiore del 21% dopo una esposizione di 4602 ore rispetto al Composto D con il Composto E.

20. Adottando il Metodo di Prova 2 in un rivesti-

mento chiaro/base nera acrilico termoindurente ad elevato contenuto di sostanze solide, di modello, si ottengono i seguenti valori per ritenzione di lucentezza a 60° e 20° e per nettezza di immagine dopo esposizione dei campioni ad un arco di Xenon (CAM 180) per le ore indicate nelle Tabelle che seguono.

Ritenzione di lucentezza 60°							
	Ore di esposizione						
Sam*	0	961	1512	1811	2089	2375	2704
I	96	96	92	88	81	66**	
II	95	95	86	79	71	57**	
III	96	96	95	92	88	90	81**
IV	96	96	95	92	90	88	83**
V	96	96	95	94	90	89	86**

Ritenzione di lucentezza 20°							
	Ore di esposizione						
Sam*	0	961	1512	1811	2089	2375	2704
I	93	85	60	56	46	24**	
II	93	86	50	41	35	22**	
III	93	92	85	79	66	68	55**
IV	92	91	85	79	73	69	62**
V	92	88	85	83	73	70	66**

Nettezza di immagine							
	Ore di Esposizione						
Sam*	0	961	1512	1811	2089	2375	2704
I	60	42	15	15	12	5**	
II	71	60	16	13	10	4**	
III	78	77	77	66	47	45	20**
IV	78	62	65	65	64	65	58**
V	68	55	59	59	58	60	60**

*I è il "bianco" non stabilizzato;

II contiene 0,24% in peso di Composto D;

III contiene 1,2% in peso di Composto A;

IV contiene 3% in peso di Composto C; e

V contiene 3% in peso di Composto B.

**A questo punto il rivestimento si è rotto.

In questo metodo di prova, la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti viene sciolta in un solvente butilacetato non-HAPS e quindi viene aggiunta al sistema di resina come normalmente si effettua nell'industria. La limitata solubilità del Composto D in butilacetato consente che nel rivestimento sia presente soltanto 0,24% in peso di Composto D, riferito ai prodotti solidi costituiti da resina. La maggiore solubilità del Composto A in butilacetato consente che nel rivestimento sia presente 1,2% in peso di Composto A, riferito alle sostanze solide costituite da resine. La solubilità ancora maggiore dei Composti B e C nel butilacetato consente che nel rivestimento sia presente 3% in peso del Composto B oppure del Composto C, riferito alle sostanze solide costituite da resine.

In ciascun caso, il Composto A, B oppure C più solubile ha dato una ritenzione di lucentezza 60° oppure 20° superiore e una nettezza di immagine nettamente superiore rispetto al Composto D meno solubile.

21. Adottando il Metodo di Prova 2 in una finitura

In questo metodo di prova, si scioglie la sostanza che assorbe i raggi ultravioletti in solvente butil-acetato non-HAPS e quindi si aggiunge al sistema di resina, come si effettua normalmente nell'industria. La limitata solubilità del Composto D in butilacetato consente che nel rivestimento sia presente soltanto 0,24% in peso del Composto D, riferito ai prodotti solidi costituiti da resine. La maggiore solubilità del Composto A in butilacetato consente che nel rivestimento sia presente 1,2% in peso del Composto A, riferito ai prodotti solidi costituiti da resine. La solubilità ancora maggiore dei composti B e C in butilacetato consente che 3% in peso del Composto B oppure del Composto C sia presente nel rivestimento, riferito ai prodotti solidi costituiti da resine.

In ciascun caso, il Composto A, B oppure C più solubile realizza una ritenzione di lucentezza a 20° maggiore e una nettezza di immagine nettamente maggiore rispetto al Composto D meno solubile.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

uretan-acrilica modello 2K, si ottengono i seguenti valori per la ritenzione di lucentezza 20° e la nettezza di immagine dopo esposizione dei campioni in un arco di Xenon (CAM 180) per le ore indicate nelle tabelle che seguono.

Ritenzione di lucentezza 20°								
	Ore di esposizione							
Sam*	0	603	1235	2115	2692	2958	3287	3589
I	90	37	19	34	33	38	35**	
II	89	85	48	47	53	78	76	62**
III	89	89	83	73	65	84	87	73
IV	90	89	84	72	69	83	89	73
V	99	90	88	82	68	82	84	75

Nettezza di immagine								
	Ore di esposizione							
Sam*	0	603	1235	2115	2692	2958	3287	3589
I	93	4	1	4	4	2	2**	
II	93	70	9	6	14	36	24	27**
III	94	94	82	36	25	38	37	20
IV	91	94	84	43	32	45	45	24
V	94	95	93	82	59	66	63	44

*I è un "bianco" non stabilizzato;

II contiene 0,24% in peso di composto D;

III contiene 1,2% in peso di Composto A;

IV contiene 3% in peso di Composto C; e

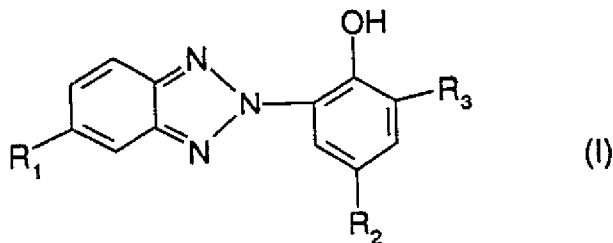
V contiene 3% in peso di Composto B.

**A questo punto il rivestimento si è rotto.

RIVENDICAZIONI

1. Una composizione di una pellicola di polimero che è costituita da:

- (a) un fondo di un elettrorevestimento aderente ad un substrato di un metallo;
- (b) un rivestimento base o un rivestimento colorato che aderisce all'elettrorevestimento e che comprende un legante che forma pellicola e un pigmento organico oppure un pigmento inorganico oppure una loro miscela;
- (c) un rivestimento chiaro che aderisce al rivestimento base e che comprende un legante che forma pellicola; e
- (d) tra 1% e 20% sul peso del legante che forma pellicola del rivestimento contenente il benzotriazolo, di almeno un prodotto che assorbe i raggi ultravioletti costituito da un benzotriazolo di formula I



in cui

R₁ è idrogeno oppure cloro,

R_2 è alchile avente da 4 a 28 atomi di carbonio oppure $-C_m H_{2m} COOR_4$ in cui m è 1 fino a 4 e R_4 è idrogeno oppure alchile avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e R_3 è α -cumile;
contenuta nel rivestimento base oppure nel rivestimento chiaro oppure sia nel rivestimento base che nel rivestimento chiaro.

2. Una composizione secondo la rivendicazione 1 che contiene un ulteriore strato tra il fondo di elettro-rivestimento e il rivestimento base oppure il rivestimento colorato, detto ulteriore strato essendo costituito da (i) un legante che forma pellicola ed un pigmento organico oppure un pigmento inorganico oppure una loro miscela; e (ii) almeno una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti costituita da un benzotriazolo solubile e termicamente stabile, di formula I, secondo la rivendicazione 1.

3. Una composizione secondo la rivendicazione 2 nella quale l'ulteriore strato contiene inoltre un agente fotostabilizzante costituito da un'ammina con impedimenti sterici.

4. Una composizione secondo la rivendicazione 1 in cui la quantità di componente (d) è compresa tra 1% in peso e 5% in peso riferito al legante che

forma pellicola.

5. Una composizione secondo la rivendicazione 1 in cui nel componente (d), R_1 è idrogeno, R_2 è alchile avente da 8 a 12 atomi di carbonio oppure è $-C_m H_{2m} COOR_4$ in cui m è 2, e R_4 è alchile avente da 1 a 12 atomi di carbonio, e R_3 è α -cumile.

6. Una composizione secondo la rivendicazione 1 in cui nel componente (d), R_1 è idrogeno, R_2 è ter.-ottile, nonile oppure dodecile e R_3 è α -cumile.

7. Una composizione secondo la rivendicazione 1 in cui il componente (d) è incorporato nel rivestimento chiaro.

8. Una composizione secondo la rivendicazione 1 in cui il legante che forma pellicola è una resina acrilica/melamminica oppure acrilica/uretanic term-indurente avente un elevato contenuto di sostanze solide.

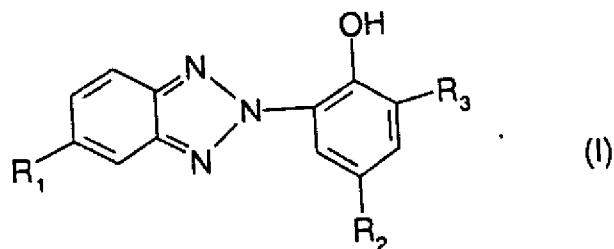
9. Una composizione secondo la rivendicazione 1 che contiene inoltre, nel rivestimento base oppure nel rivestimento chiaro oppure in entrambi il rivestimento base e il rivestimento chiaro, un agente fotostabilizzante costituito da un'ammina con impedimenti sterici.

10. Una composizione stabilizzata che è co-

stituita da

(a) un materiale di registrazione, e

(b) almeno una sostanza che assorbe i raggi ultravioletti costituita da un benzotriazolo di formula I



in cui

R_1 è idrogeno oppure cloro,

R_2 è alchile avente da 4 a 28 atomi di carbonio oppure

$-C_m H_{2m} COOR_4$ in cui m è 1 fino a 4 e R_4 è idrogeno

oppure alchile avente da 1 a 18 atomi di carbonio, e

R_3 è α -cumile.

11. Una composizione secondo la rivendicazione 10

nella quale nel componente (b), R_1 è idrogeno, R_2 è

alchile avente 8 fino a 12 atomi di carbonio oppure

è $-C_m H_{2m} COOR_4$ in cui m è 2 e R_4 è alchile avente

da 1 a 12 atomi di carbonio, e

R_3 è α -cumile.

12. Una composizione secondo la rivendicazione 10

nella quale nel componente (b), R_1 è idrogeno, R_2 è

ter.-ottile, nonile oppure dodecile e R_3 è α -cumile.

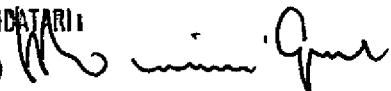
13. Una composizione secondo la rivendicazione 10 in cui il materiale di registrazione è adatto per stampa a getto di inchiostro.

14. Una composizione secondo la rivendicazione 10 in cui il materiale di registrazione è un materiale fotografico.

15. Una composizione secondo la rivendicazione 10 in cui il materiale di registrazione è adatto per una stampa di trasferimento con diffusione di colore.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

I MANDATARI:
(firma)


(per sé o per gli altri)



Tr. 881/C/C/