



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

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101996900542037</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>12/09/1996</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>12/03/1998</b>

<b>Priorità</b>	2616/95
<b>Nazione Priorità</b>	CH
<b>Data Deposito Priorità</b>	

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
C	08	L		

Titolo

<b>STABILIZZAZIONE DI POLIOLEFINE IN CONTATTO DUREVOLE CON MEZZI ESTRAENTI</b>
--

*DESCRIZIONE dell'invenzione industriale*

a nome: CIBA-GEIGY AG.

di nazionalità: svizzera

12 SET. 1996

con sede in: BASILEA (SVIZZERA)

MI 96 A 1874

° = ° = °

La presente invenzione riguarda composizioni contenenti una poliolefina che è in contatto durevole con mezzi estraenti e miscele di stabilizzanti, riguarda il loro impiego per la stabilizzazione di pezzi stampati di poliolefine a strati spessi e riguarda un procedimento per la stabilizzazione di pezzi stampati di poliolefine a strati spessi.

Da R. Gächter e H. Müller, "Plastics Additives Handbook", 3° edizione, pagine 1 fino a 100 (1990) è noto per esempio che poliolefine possono venire protette, con adatte miscele di stabilizzanti, contro un danno ossidativo nel corso della preparazione, del trattamento e dell'impiego. In molti casi, i pezzi stampati di poliolefine stabilizzate, durante il loro impiego, sono in contatto con mezzi liquidi oppure con mezzi gassosi. Pertanto, è necessario che le miscele di stabilizzanti aggiunte al pezzo stampato di poliolefina possiedano una sufficiente resistenza chimica contro i rispettivi mezzi di contatto. Pezzi stampati di poliolefine particolarmente esposti al

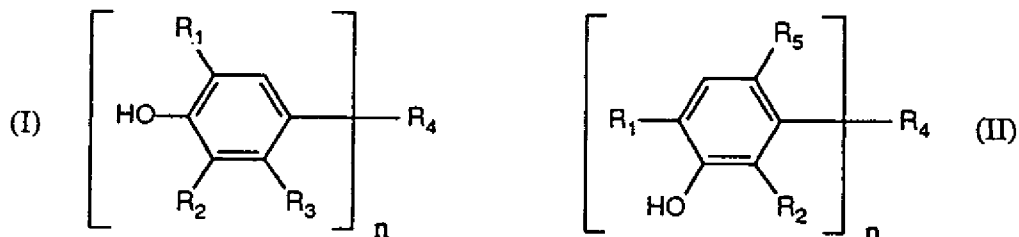
pericolo sono, per esempio, tubi, cavi sottomarini, serbatoi oppure geomembrane che sono in contatto durevole con mezzi estraenti.

EP-A-0.324.106 descrive una composizione per stampaggio poliolefinica che possiede una stabilità particolarmente buona a contatto durevole con mezzi estraenti. Come miscela di stabilizzanti si impiega un triarilfosfite simmetrico ed un estere dell'acido 3,3-bis(3'-tert.-butil-4'-idrossifenil)-butanoico.

Si è ora trovato che una miscela scelta contenente un fosfite o un fosfonite organico e un gruppo particolarmente scelto di fenoli dotati di impedimenti sterici oppure un determinato gruppo di ammine dotate di impedimenti sterici, è adatta particolarmente bene come stabilizzante per pezzi stampati di poliolefine che sono in contatto durevole con mezzi estraenti. Parimenti, si è trovato che una miscela di tre componenti, contenente un fosfite oppure un fosfonite, un antiossidante fenolico ed un determinato gruppo di ammine dotate di impedimenti sterici, è particolarmente ben adatta come stabilizzante per pezzi stampati di poliolefine che sono in contatto durevole con mezzi estraenti.

La presente invenzione, pertanto, riguarda composizioni contenenti

- a) una poliolefina che è in contatto durevole con mezzi estraenti,
- b) almeno un composto del gruppo dei fosfiti o dei fosfoniti organici,
- c) (i) almeno un composto di formula I oppure II



in cui

n indica il numero 1 oppure il numero 3,

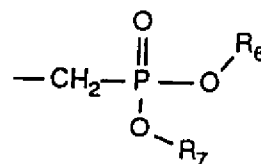
R<sub>1</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenile oppure C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalchile,

R<sub>2</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenile oppure C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalchile,

R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno oppure metile,

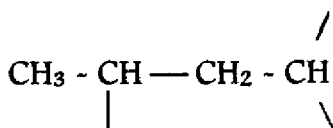
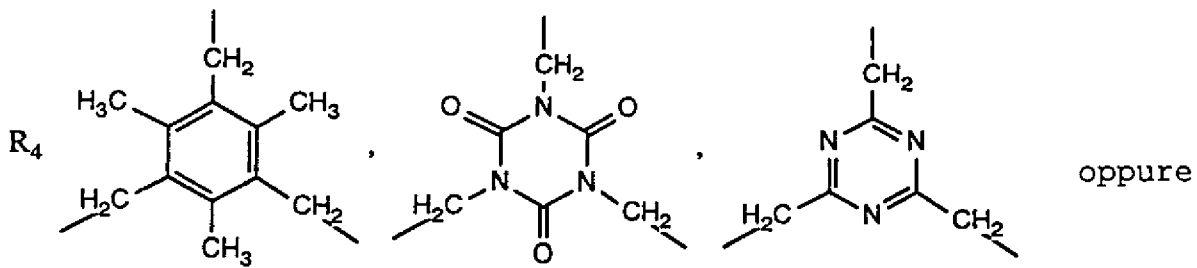
quando n indica 1,

R<sub>4</sub> rappresenta idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile oppure



quando n indica 3

R<sub>4</sub> rappresenta



R<sub>5</sub> indica idrogeno oppure metile,

R<sub>6</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alchile, fenile oppure naftile non sostituito oppure sostituito con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

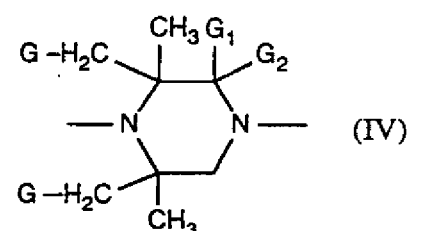
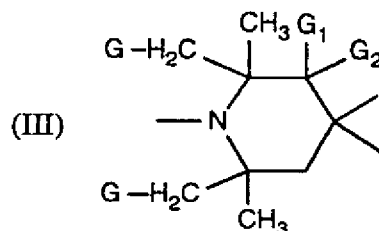
alchile; oppure indica  $\frac{\text{M}^{r+}}{r}$

R<sub>7</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alchile, fenile oppure naftile non sostituito oppure sostituito con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile,

M<sup>r+</sup> è un catione di un metallo r-valente, e

r indica 1, 2 oppure 3; oppure

(ii) almeno un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici con un peso molecolare che è superiore a 500 e almeno un radicale di formula III oppure IV



in cui

G è idrogeno oppure metile,

G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub> indicano idrogeno, metile oppure, insieme, indicano =O; oppure

(iii) (x) almeno un composto di un gruppo degli antiossidanti fenolici e (y) almeno un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici con un peso molecolare superiore a 500 e contiene almeno un radicale di formula III oppure IV.

Alchile con fino a 20 atomi di carbonio indica un radicale ramificato oppure non ramificato, per esempio, metile, etile, propile, isopropile, n-butile, sec.-butile, isobutile, tert.-butile, 2-etilbutile, n-pentile, isopentile, 1-metilpentile, 1,3-dimetilbutile, n-esile, 1-metilesile, n-eptile, isoeptile, 1,1,3,3-tetrametilbutile, 1-metileptile, 3-metileptile, n-ottile, 2-etilesile, 1,1,3-trimetilesile, 1,1,3,3-tetrametilpentile, nonile, decile, undecile, 1-metilundecile, dodecile, 1,1,3,3,5,5-esametilesile, tridecile, tetradecile, pentadecile, esadecile, eptadecile, ottadecile, eicosile oppure docosile. Un significato preferito di R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> è C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile, in particolare C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alchile, per esempio tert.-butile. Un significato particolarmente preferito di R<sub>7</sub> è C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile, in particolare C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alchile, per esempio C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alchile.

C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, in particolare C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalchile, indica per esempio ciclopentile, cicloesile, cicloeptile oppure cicloottile. Si preferisce cicloesile.

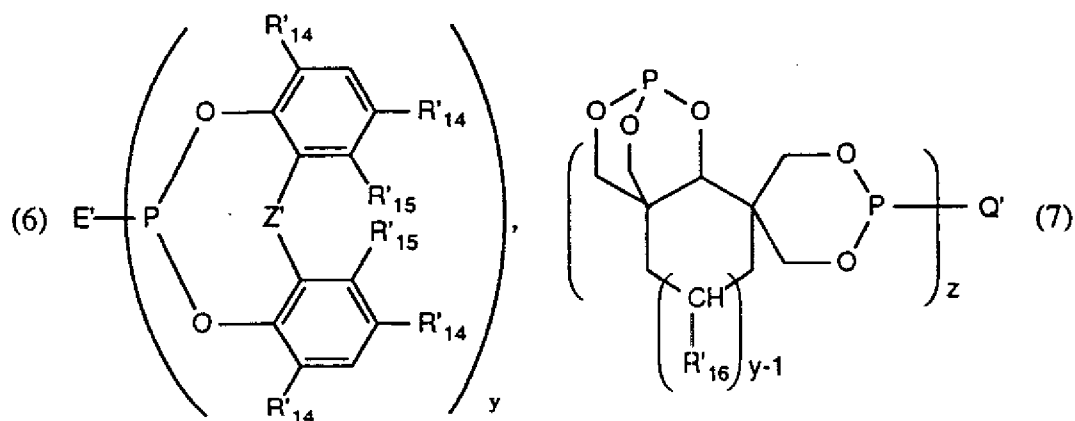
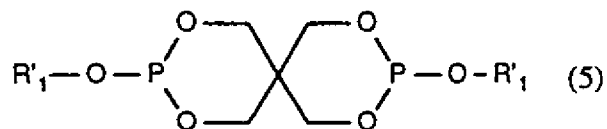
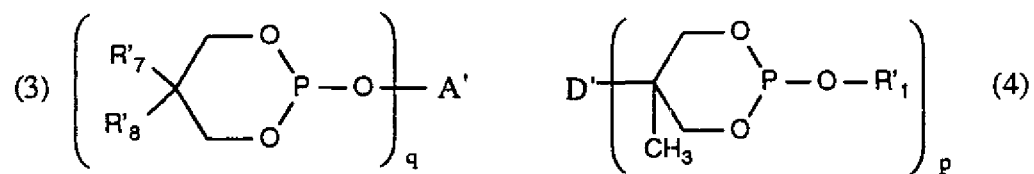
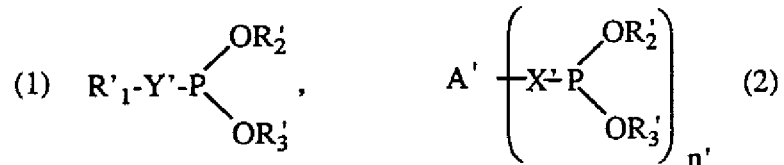
C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalchile indica per esempio benzile,  $\alpha$ -metilbenzile,  $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzile oppure 2-feniletile.

Fenile oppure naftile sostituito con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile, che preferibilmente contiene 1 fino a 3, in particolare 1 oppure 2 gruppi alchilici, indica per esempio o-, m- oppure p-metilfenile, 2,3-dimetilfenile, 2,4-dimetilfenile, 2,5-dimetilfenile, 2,6-dimetilfenile, 3,4-dimetilfenile, 3,5-dimetilfenile, 2-metil-6-etilfenile, 4-tert.-butilfenile, 2-etilfenile, 2,6-dietilfenile, 1-metilnaftile, 2-metilnaftile, 4-metilnaftile, 1,6-dimetilnaftile oppure 4-tert.-butilnaftile.

Un catione di un metallo monovalente, bivalente oppure trivalente è preferibilmente un catione di un metallo alcalino, di un metallo alcalino-terroso, di un metallo pesante oppure di alluminio, per esempio Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup> oppure Al<sup>+++</sup>. Particolarmente preferito è Ca<sup>++</sup>.

Sono interessanti composizioni contenenti, come componente (b), fosfiti oppure fosfoniti organici di

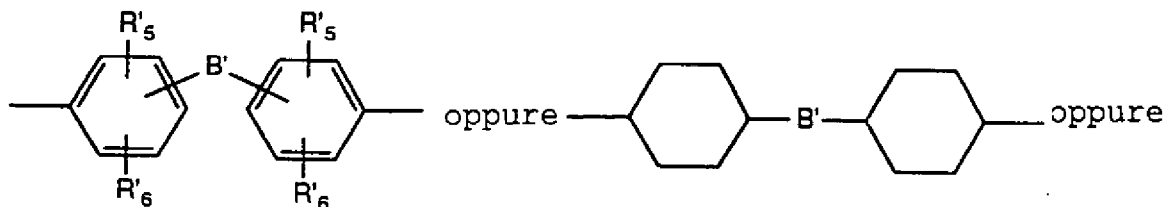
formule (1) fino a (7),



in cui gli indici sono numeri interi e  
 n' indica 2, 3 oppure 4; p indica 1 oppure 2; q  
 indica 2 oppure 3; r indica 4 fino a 12; y indica 1,  
 2 oppure 3; e z indica 1 fino a 6.

A', quando n' è 2, indica alchilene con 2 fino a 18  
 atomi di carbonio, alchilene interrotto con -S-, -O-  
 oppure -NR'\_4-, avente 2 fino a 12 atomi di carbonio;

indica un radicale avente una delle formule



fenilene;

A', quando n' è 3, è un radicale di formula  $-C_nH_{2n-1}-$ ;

A', quando n' è 4, indica il radicale di formula  $C(CH_2)_4$ ;

A'' ha il significato di A', quando n' è 2;

B' rappresenta un radicale di formula  $-CH_2-$ ;  $-CHR'_4-$ ;

$-CR'_1R'_4-$ ;  $-S-$  oppure rappresenta un legame diretto;

oppure indica C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cicloalchilidene; oppure indica cicloesilidene sostituito con 1 fino a 4 radicali alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> in posizione 3, 4 e/o 5;

D', quando p è 1, indica metile e, quando p è 2, indica  $-CH_2OCH_2-$ ;

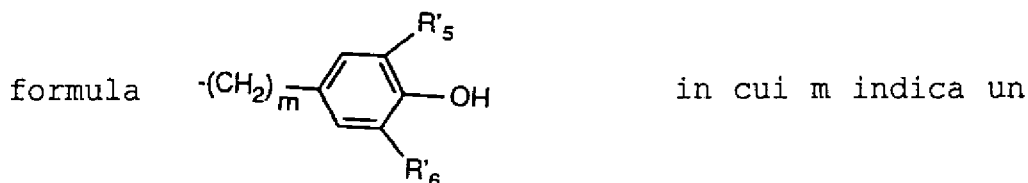
E', quando y è 1, indica alchile con 1 fino a 18 atomi di carbonio, un radicale di formula  $-OR'_1$  oppure alogeno;

E', quando y è 2, indica un radicale di formula  $-O-A''-O-$ ;

E', quando y è 3, è un radicale di formula  $R'_4C(CH_2O)_3$ ;

Q' indica un radicale di un alcol almeno z-valente oppure indica fenolo, questo essendo collegato

all'atomo-P (agli atomi-P) tramite l'atomo (gli atomi)-O alcolico (alcolici) oppure fenolico (fenolici); R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> e R'<sub>3</sub>, indipendentemente l'uno dall'altro, sono alchile con 1 fino a 30 atomi di carbonio; alchile con 1 fino a 18 atomi di carbonio sostituito con alogeno, con -COOR'<sub>4</sub>, con -CN oppure con -CONR'<sub>4</sub>R'<sub>4</sub>; alchile, interrotto da -S-, -O- o -NR'<sub>4</sub>- avente da 2 a 18 atomi di carbonio; fenile-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile; cicloalchile con 5 fino a 12 atomi di carbonio; fenile oppure naftile; fenile oppure naftile sostituito con alogeno, con 1-3 radicali alchilici oppure radicali alcossilici aventi in totale 1 fino a 18 atomi di carbonio oppure con fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile; oppure sono un radicale di



numero intero compreso tra 3 e 6;

R'<sub>4</sub> rispettivamente i radicali R'<sub>4</sub> indipendentemente l'uno dall'altro, indicano idrogeno, alchile con 1 fino a 18 atomi di carbonio; cicloalchile con 5 fino a 12 atomi di carbonio oppure fenilalchile con 1 fino a 4 atomi di carbonio nella porzione alchilica;

R'<sub>5</sub> e R'<sub>6</sub> indipendentemente l'uno dall'altro sono idrogeno; alchile con 1 fino a 8 atomi di carbonio

oppure cicloalchile con 5 oppure 6 atomi di carbonio;  
 $R'_7$  e  $R'_8$ , nel caso in cui  $q = 2$ , indipendentemente  
l'uno dall'altro, rappresentano  $C_1$ - $C_4$ -alchile oppure,  
insieme, rappresentano un radicale 2,3-deidro-penta-  
metilene; e

$R'_7$  e  $R'_8$ , nel caso in cui  $q = 3$ , indicano metile;

i sostituenti  $R'_{14}$  indipendentemente l'uno dall'altro  
sono idrogeno; alchile con 1 fino a 9 atomi di  
carbonio oppure cicloesile;

i sostituenti  $R'_{15}$  indipendentemente l'uno dall'altro  
sono idrogeno oppure metile; e

$R'_{16}$  rappresenta idrogeno oppure  $C_1$ - $C_4$ -alchile e, nel  
caso in cui parecchi radicali  $R'_{16}$  siano presenti, i  
radicali  $R'_{16}$  sono uguali oppure diversi;

$X'$  e  $Y'$  di volta in volta rappresentano un legame  
diretto oppure rappresentano  $-O-$ ; e

$Z'$  è un legame diretto;  $-CH_2-$ ;  $-C(R'_{16})_2-$  oppure  $-S-$ .

Di particolare interesse sono composizioni  
contenenti, come componente (b), un fosfito oppure un  
fosfonito di formula (1), (2), (5) oppure (6), in cui  
 $n'$  indica il numero 2 e  $y$  indica il numero 1 oppure 2;  
 $A'$  è alchilene con 2 fino a 18 atomi di carbonio; p-  
fenilene oppure p-bifenilene;

$E'$  nel caso in cui  $y = 1$ , è  $C_1$ - $C_{18}$ -alchile,  $-OR_1$   
oppure fluoro; e nel caso in cui  $y = 2$ , è p-

bifenilene;

$R'_1$ ,  $R'_2$  e  $R'_3$ , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano alchile con 1 fino a 18 atomi di carbonio;

fenil- $C_1$ - $C_4$ -alchile; cicloesile; fenile; fenile sostituito con 1-3 radicali alchilici aventi in totale 1 fino a 18 atomi di carbonio;

i sostituenti  $R'_{14}$  indipendentemente l'uno dall'altro sono idrogeno oppure alchile avente 1 fino a 9 atomi di carbonio;

$R'_{15}$  è idrogeno oppure metile;

$X'$  è un legame diretto;

$Y'$  è -O-; e

$Z'$  è un legame diretto oppure è  $-CH(R'_{16})-$ .

Parimenti interessanti sono composizioni, contenenti, come componente (b), fosfiti oppure fosfoniti di formula (1), (2), (5) oppure (6), in cui  $n'$  indica il numero 2 e  $y$  indica il numero 1;

$A'$  è p-bifenilene;

$E'$  è  $C_1$ - $C_{18}$ -alcossi oppure fluoro;

$R'_1$ ,  $R'_2$  e  $R'_3$ , indipendentemente l'uno dall'altro sono alchile con 1 fino a 18 atomi di carbonio; fenile sostituito con 2 oppure 3 radicali alchilici aventi in totale 2 fino a 12 atomi di carbonio;

i sostituenti  $R'_{14}$  indipendentemente l'uno dall'altro sono metile oppure tert.-butile;

R'<sub>15</sub> è idrogeno;

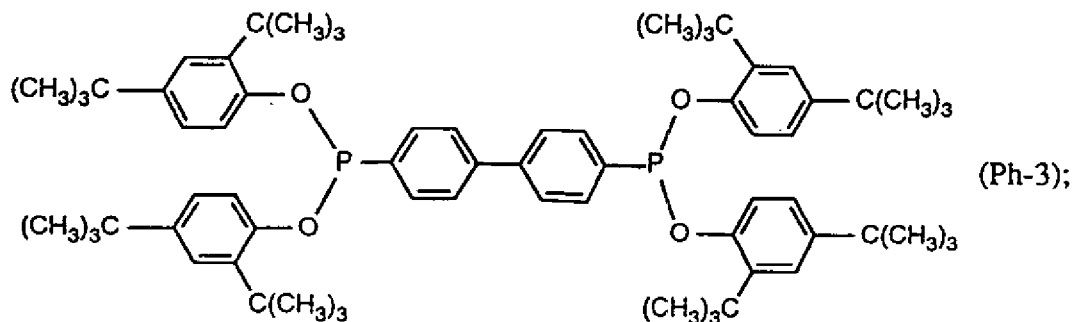
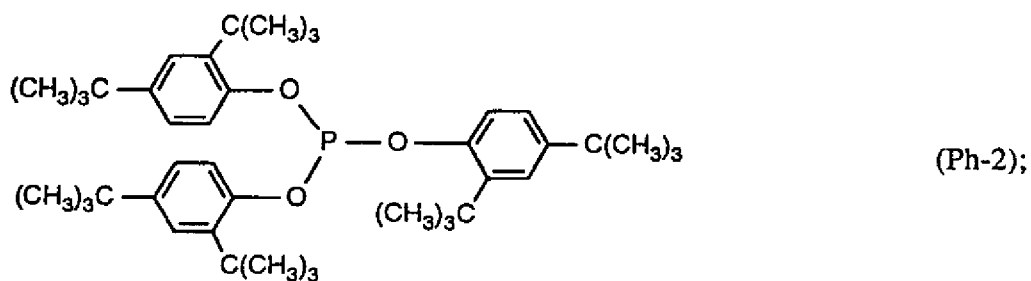
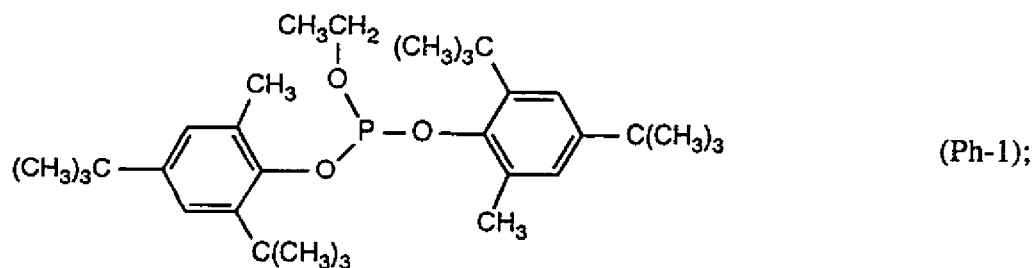
X' è un legame diretto;

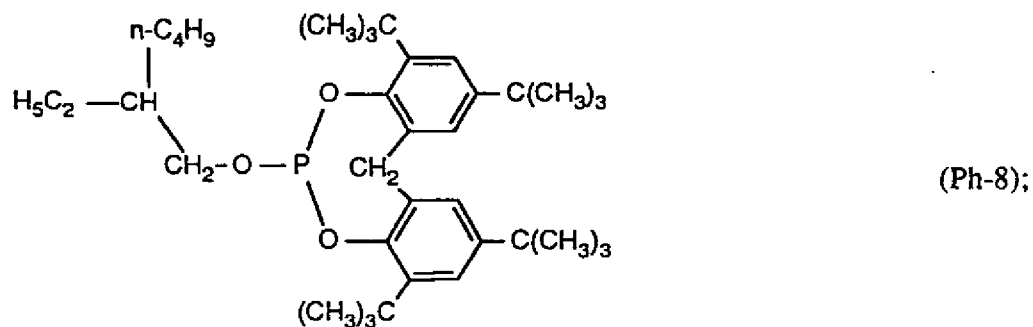
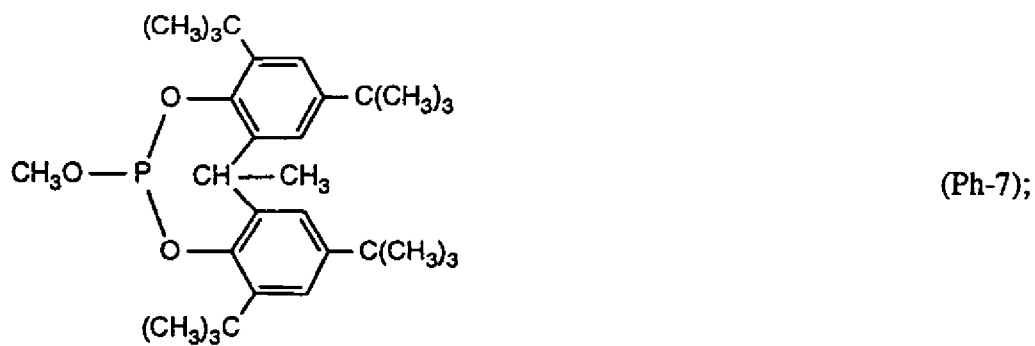
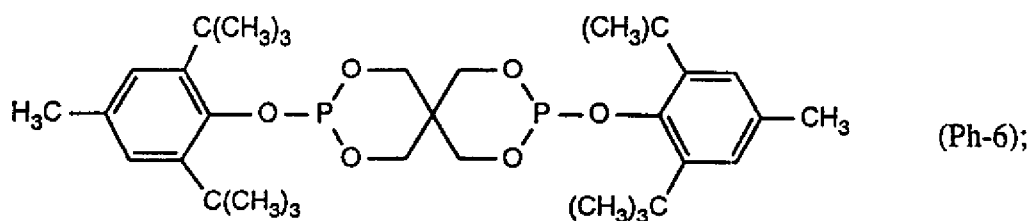
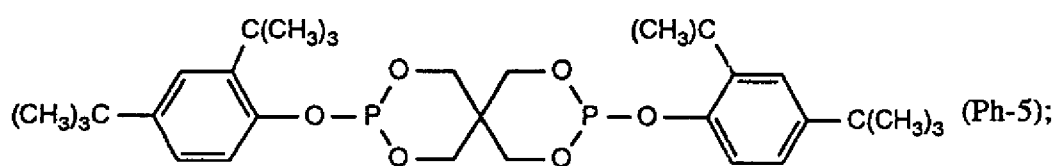
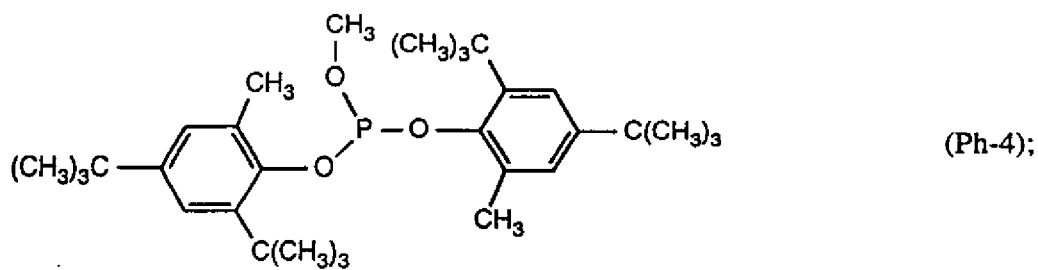
Y' è -O-; e

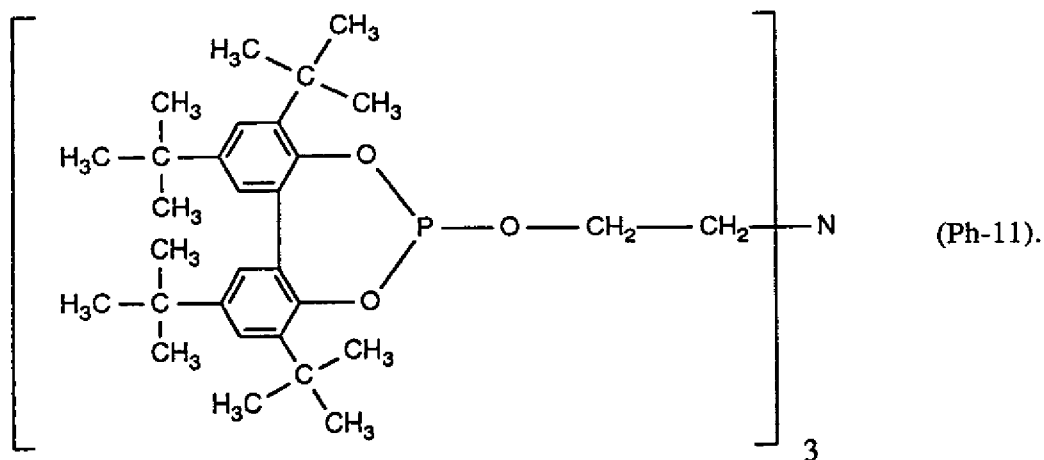
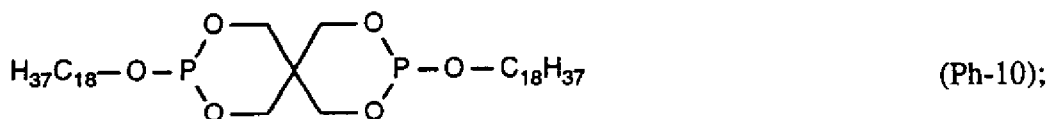
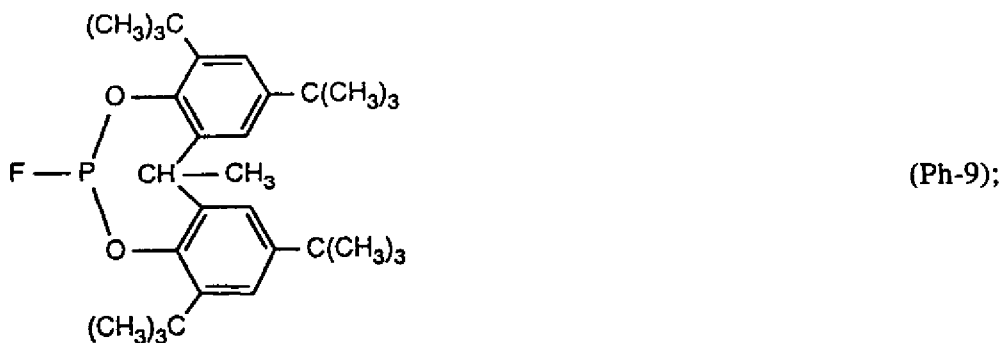
Z' è un legame diretto, -CH<sub>2</sub>- oppure -CH(CH<sub>3</sub>)-.

Particolarmente preferite sono composizioni contenenti, come componente (b) fosfiti, in particolare quelli di formule (1) e (5).

I composti che seguono sono esempi di fosfiti e di fosfoniti che sono particolarmente adatti come componente (b) nella composizione conforme all'invenzione.

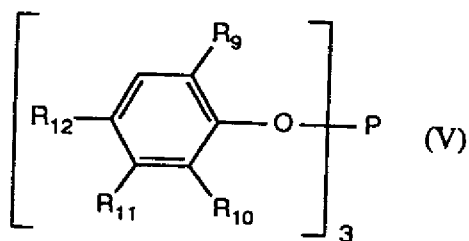


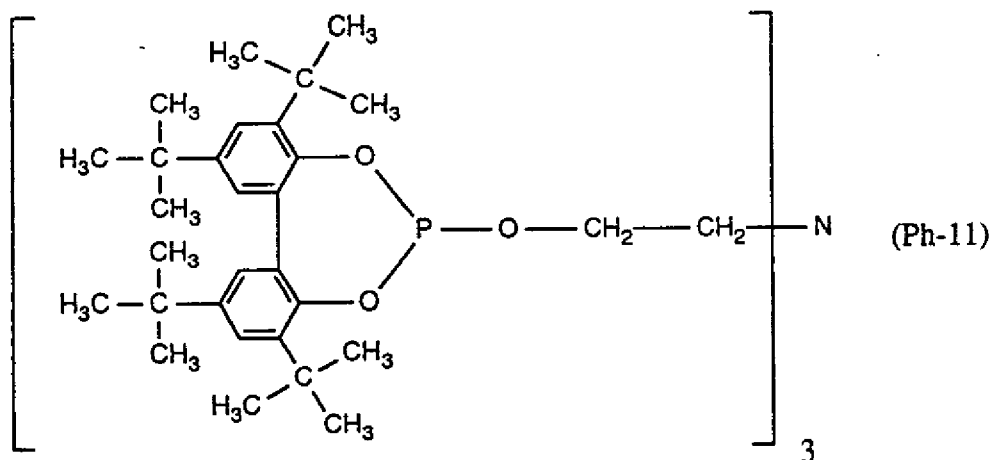
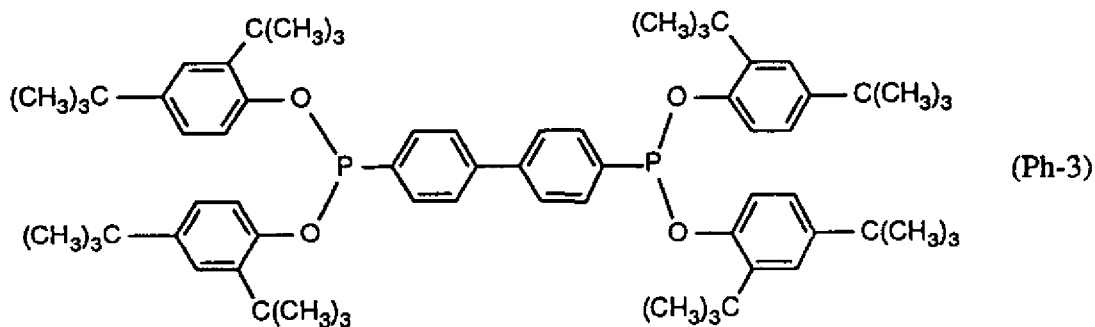
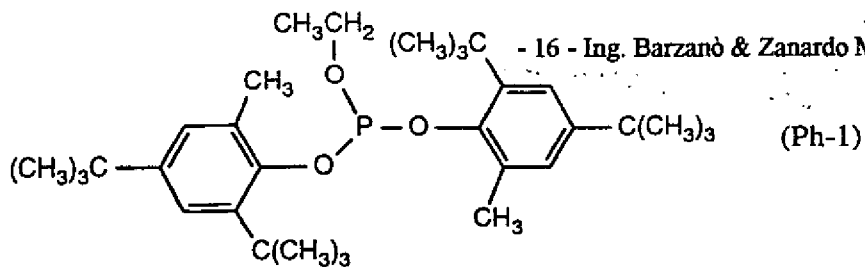




I suddetti fosfiti e fosfoniti sono composti noti; essi in parte sono ottenibili in commercio.

Particolarmente preferite sono composizioni, contenenti, come componente (b), un composto di formule V, Ph-1, Ph-3 oppure Ph-11





in cui

$R_9$  e  $R_{12}$  indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno,  $C_1$ - $C_8$ -alchile, cicloesile oppure fenile, e  $R_{10}$  e  $R_{11}$  indipendentemente l'uno dall'altro rappresentano idrogeno oppure  $C_1$ - $C_4$ -alchile.

Sono interessanti composizioni contenenti, come componente (c) (i), un composto di formula I oppure di formula II, in cui

$n$  indica il numero 1 oppure 3,

$R_1$  rappresenta  $C_1$ - $C_{12}$ -alchile,  $C_5$ - $C_8$ -cicloalchile,

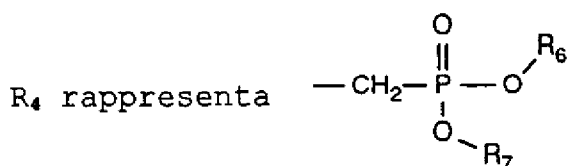
fenile oppure benzile,

R<sub>2</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalchile,

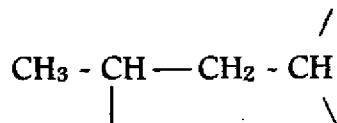
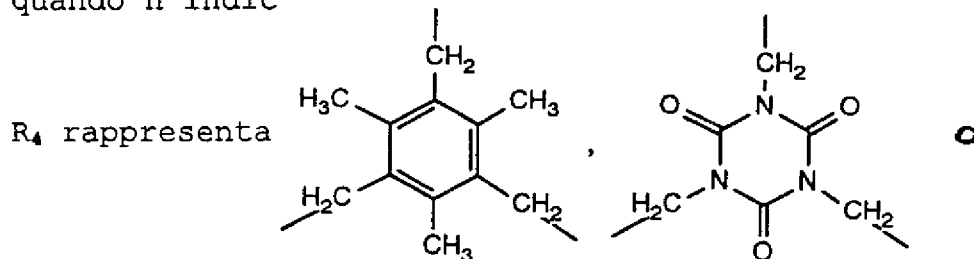
fenile oppure benzile,

• R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno oppure metile,

quando n indica 1,



quando n indic



R<sub>5</sub> indica idrogeno oppure metile,

R<sub>6</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile oppure  $\frac{M^{r+}}{r}$

R<sub>7</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile,

M<sup>r+</sup> è un catione di un metallo r-valente, e

r indica 1, 2 oppure 3.

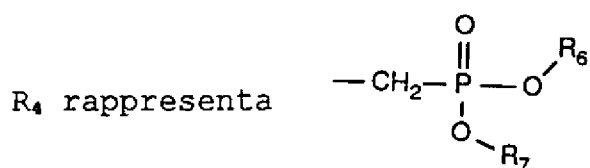
Si preferiscono composizioni contenenti, come componente (c) (i), un composto di formula I, in cui n indica il numero 1 oppure 3,

R<sub>1</sub> rappresenta tert.-butile, cicloesile oppure fenile,

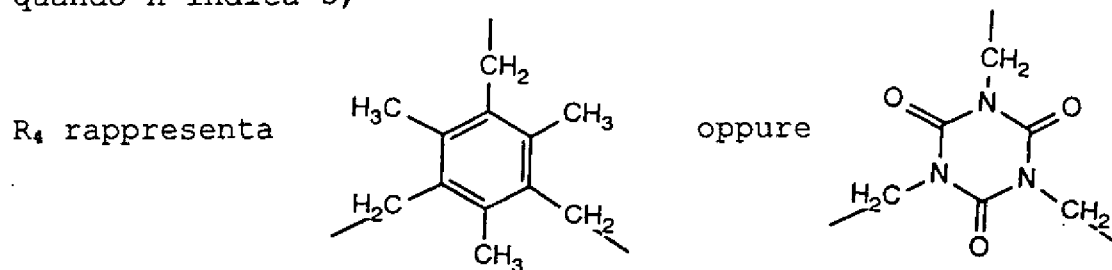
R<sub>2</sub> indica idrogeno, tert.-butile, cicloesile o fenile;

R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno,

quando n indica 1,



quando n indica 3,



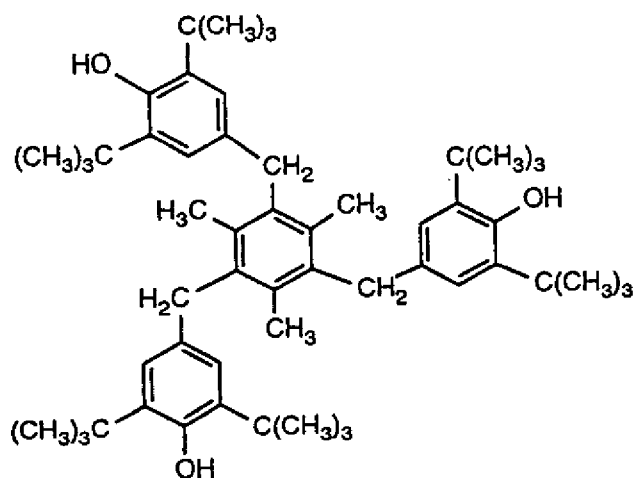
R<sub>6</sub> indica C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile oppure  $\frac{M^{r+}}{r}$

R<sub>7</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile,

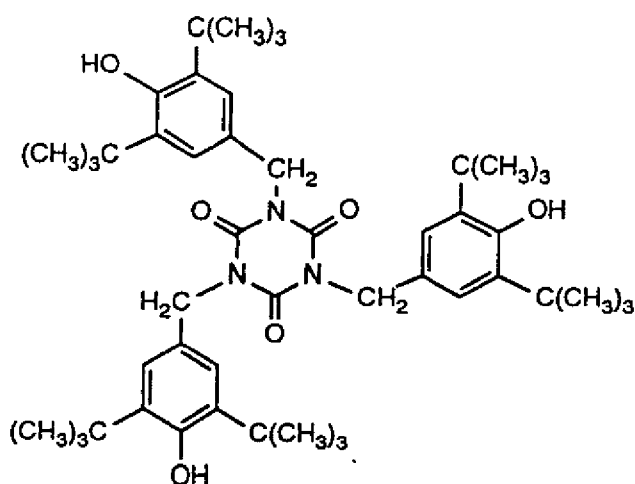
M<sup>r+</sup> è calcio, e

r indica 2.

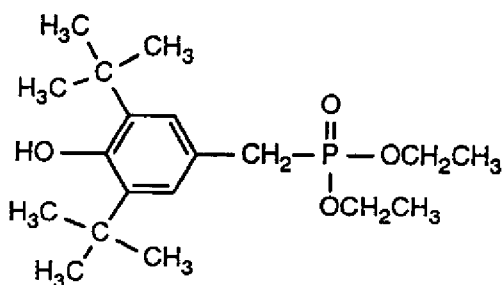
Del tutto particolarmente preferite sono composizioni contenenti, come componente (c)(i), composti di formula



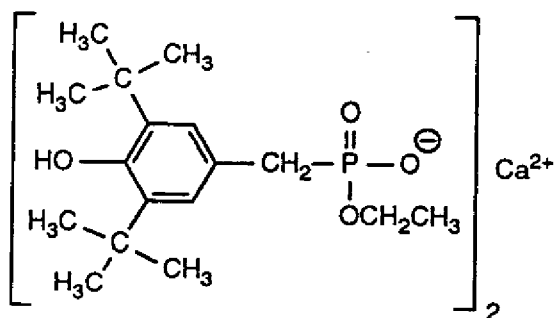
Irganox® 1330 (Ciba-Geigy)



Irganox® 3114 (Ciba-Geigy)



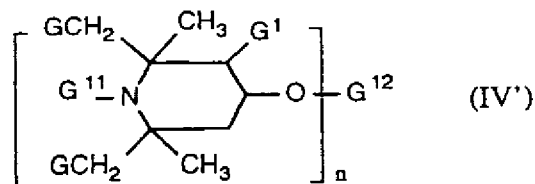
Irganox® 1222 (Ciba-Geigy)



Irganox® 1425 (Ciba-Geigy)

Di particolare interesse sono composizioni contenenti, come componente (c)(ii) oppure come componente (c)(iii)(y), ammine dotate di impedimenti sterici della classe descritta sotto (a') fino a (g') di composti che contengono almeno un radicale di formula III oppure IV.

(a') Composti di formula IV'



in cui n indica un numero compreso tra 1 e 4, G e G<sup>1</sup> indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno oppure metile,

G<sup>11</sup> indica idrogeno, ossile, ossidrile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alchenile, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alchinile, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-aralchile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcossi, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalcossi, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalcossi, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alcanoile, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alchenoile, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcanoilossi, benzilossi, glicidile oppure un gruppo -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z, in cui Z è idrogeno, metile oppure fenile, in cui G<sup>11</sup> è preferibilmente H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile, allile, benzile, acetile oppure acriloloile e

G<sup>12</sup>, quando n è 1, indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile eventualmente interrotto da uno o più atomi di ossigeno, cianetile, benzile, glicidile, un radicale monovalente di un acido carbossilico di un acido carbammico oppure di un acido contenente fosforo alifatico, cicloalifatico, aralifatico, insaturo oppure aromatico, oppure un radicale silile monovalente, preferibilmente un radicale di un acido carbossilico alifatico con 2 fino a 18 atomi di carbonio, di un acido carbossilico cicloalifatico con

7 fino a 15 atomi di carbonio, di un acido carbossilico  $\alpha, \beta$ -insaturo con 3 fino a 5 atomi di carbonio oppure di un acido carbossilico aromatico con 7 fino a 15 atomi di carbonio, l'acido carbossilico di volta in volta potendo essere sostituito, nella parte alifatica, cicloalifatica oppure aromatica, con 1 fino a 3 gruppi  $-\text{COOZ}^{12}$ , in cui  $Z^{12}$  è H,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alchile,  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -alchenile,  $\text{C}_5\text{-C}_7$ -cicloalchile, fenile oppure benzile, quando n è 2, indica  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alchilene,  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -alchenilene, xililene, un radicale bivalente di un acido bicarbossilico di un acido dicarbammico oppure di un acido contenente fosforo alifatico, cicloalifatico, aralifatico oppure aromatico, oppure un radicale silile bivalente, preferibilmente un radicale di un acido bicarbossilico alifatico con 2 fino a 36 atomi di carbonio, di un acido bicarbossilico cicloalifatico oppure aromatico con 8-14 atomi di carbonio, oppure di un acido dicarbammico alifatico, cicloalifatico oppure aromatico con 8-14 atomi di carbonio, l'acido carbossilico potendo essere sostituito di volta in volta nella porzione alifatica, cicloalifatica oppure aromatica, con 1 oppure 2 gruppi  $-\text{COOZ}^{12}$ , quando n è 3 indica un radicale trivalente di un

acido tricarbossilico alifatico, cicloalifatico o aromatico che, nella porzione alifatica, cicloalifatica o aromatica, può essere sostituito con  $-COOZ^{12}$ , di un acido tricarbammico aromatico oppure di un acido contenente fosforo oppure indica un radicale silile trivalente, e quando n è 4, indica un radicale tetraivalente di un acido tetracarbossilico alifatico, cicloalifatico oppure aromatico.

Tra i radicali carbossilici indicati si devono intendere di volta in volta radicali di formula  $(-CO)_nR$ , il significato di n essendo indicato sopra, ed il significato di R derivando dalla definizione indicata sopra.

Se eventuali sostituenti indicano  $C_1-C_{12}$ -alchile, essi rappresentano per esempio metile, etile, n-propile, n-butile, sec.-butile, tert.-butile, n-esile, n-ottile, 2-etil-esile, n-nonile, n-decile, n-undecile oppure n-dodecile.

Nel significato di  $C_1-C_{18}$ -alchile,  $G^{11}$  oppure  $G^{12}$  può rappresentare per esempio i gruppi indicati sopra e anche per esempio n-tridecile, n-tetradecile, n-esadecile oppure n-ottadecile.

Quando  $G^{11}$  indica  $C_3-C_8$ -alchenile, può trattarsi per esempio di 1-propenile, allile, metallile, 2-

butenile, 2-pentenile, 2-esenile, 2-ottenile, 4-tert.-butil-2-butenile.

$G^{11}$ , come  $C_3-C_8$ -alchinile, è preferibilmente propargile.

$G^{11}$  come  $C_7-C_{12}$ -aralchile, è in particolare fenetile e principalmente benzile.

$G^{11}$ , come  $C_1-C_8$ -alcanoile, è per esempio formile, propionile, butirile, ottanoile, ma preferibilmente acetile e, come  $C_3-C_5$ -alchenoile, è in particolare acrilioile.

Se  $G^{12}$  indica un radicale monovalente di un acido carbossilico, esso rappresenta per esempio un radicale dell'acido acetico, dell'acido capronico, dell'acido stearico, dell'acido acrilico, dell'acido metacrilico, dell'acido benzoico oppure dell'acido  $\beta$ -(3,5-di-tert.-butil-4-idrossi-fenil)-propionico.

Se  $G^{12}$  indica un radicale silile monovalente, esso rappresenta per esempio un radicale di formula  $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$ , in cui  $j$  indica un numero intero compreso tra 2 e 5 e  $Z'$  e  $Z''$ , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano  $C_1-C_4$ -alchile oppure  $C_1-C_4$ -alcossi.

Se  $G^{12}$  indica un radicale bivalente di un acido bicarbossilico esso rappresenta per esempio un radicale dell'acido malonico, dell'acido succinico,

dell'acido glutarico, dell'acido adipico, dell'acido suberico, dell'acido sebacico, dell'acido maleico, dell'acido itaconico, dell'acido ftalico, dell'acido dibutilmalonico, dell'acido dibenzilmalonico, dell'acido butil-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossiben-zil)-malonico oppure un radicale dell'acido biciclo-eptenbicarbossilico.

Se  $G^{12}$  rappresenta un radicale trivalente di un acido tricarbossilico, esso indica per esempio un radicale dell'acido trimellitico, dell'acido citrico oppure dell'acido nitrilotriacetico.

Se  $G^{12}$  rappresenta un radicale tetraivalente di un acido tetracarbossilico, allora esso indica per esempio il radicale tetraivalente dell'acido butan-1,2,3,4-tetracarbossilico oppure dell'acido piro-mellitico.

Se  $G^{12}$  rappresenta un radicale bivalente di un acido dicarbammico, esso rappresenta per esempio un radicale dell'acido esametilendicarbammico oppure un radicale dell'acido 2,4-toluilen-dicarbammico.

Si preferiscono composti di formula IV', in cui G è idrogeno,  $G^{11}$  è idrogeno oppure metile, n è 2 e  $G^{12}$  è il radicale diacile di un acido bicarbossilico alifatico con 4-12 atomi di carbonio.

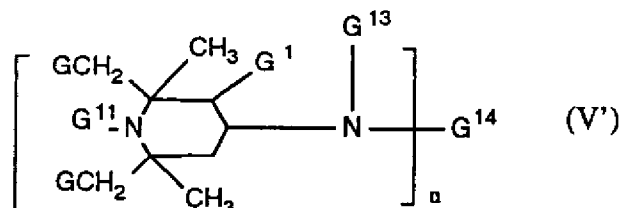
Esempi di composti polialchilpiperidinici di

questa classe sono i seguenti composti:

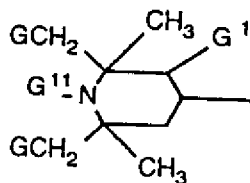
- 1) 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 2) 1-allil-4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 3) 1-benzil-4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 4) 1-(4-tert.-butil-2-butenil)-4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 5) 4-stearoilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 6) 1-etil-4-salicilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 7) 4-metacriloilossi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina
- 8) 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il- $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-idrossifenil)-propionato
- 9) di-(1-benzil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-maleinato
- 10) di-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-succinato
- 11) di-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-glutarato
- 12) di-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-adipato
- 13) di-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-sebacato
- 14) di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-sebacato
- 15) di-(1,2,3,6-tetrametil-2,6-dietil-piperidin-4-il)-sebacato
- 16) di-(1-allil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-ftalato
- 17) 1-idrossi-4- $\beta$ -cianoetossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- 18) 1-acetil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-acetato

- 19) estere tri-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilico)  
dell'acido trimellitico
- 20) 1-acriloil-4-benzilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperi-  
dina
- 21) estere di-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilico)  
dell'acido dietilmalonico
- 22) estere di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilico)  
dell'acido dibutil-malonico
- 23) estere di-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilico)  
dell'acido butil-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossi-  
benzil)malonico
- 24) di-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-  
il)-sebacato
- 25) di-(1-cicloesilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-  
4-il)-sebacato
- 26) esan-1',6'-bis-(4-carbamoilossi-1-n-butil-  
2,2,6,6-tetrametil-piperidina)
- 27) toluol-2',4'-bis-(4-carbamoilossi)-1-n-propil-  
2,2,6,6-tetrametil-piperidina)
- 28) dimetil-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ossi)-  
silano
- 29) fenil-tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ossi)-  
silano
- 30) tris-(1-propil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-  
fosfito

- 31) tris-(1-propil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-  
fosfato
  - 32) fenil-[bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)]-  
fosfonato
  - 33) 4-idrossi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina
  - 34) 4-idrossi-N-idrossietil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
  - 35) 4-idrossi-N-(2-idrossipropil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
  - 36) 1-glicidil-4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
- (b') Composti di formula V'



in cui n indica il numero 1 oppure 2, G, G<sup>1</sup> e G<sup>11</sup> hanno il significato indicato sotto (a'), G<sup>13</sup> è idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-idrossialchile, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cicloalchile, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-aralchile, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alcanoile, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alchenoile, benzoile oppure un gruppo di formula



e

$G^{14}$ , quando  $n$  è 1, indica idrogeno,  $C_1-C_{18}$ -alchile,  $C_3-C_8$ -alchenile,  $C_5-C_7$ -cicloalchile,  $C_1-C_4$ -alchile sostituito con un gruppo ossidrile, un gruppo-CN, un gruppo alcossicarbonile oppure un gruppo carbammidico, indica glicidile, un gruppo di formula  $-CH_2-CH(OH)-Z$  oppure di formula  $-CONH-Z$ , in cui  $Z$  indica idrogeno, metile oppure fenile;

quando  $n$  è 2, indica  $C_2-C_{12}$ -alchilene,  $C_6-C_{12}$ -arilene, xililene, un gruppo  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$  oppure un gruppo  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-$ , in cui  $D$  è  $C_2-C_{10}$ -alchilene,  $C_6-C_{15}$ -arilene,  $C_6-C_{12}$ -cicloalchilene, oppure, se  $G^{13}$  non indica alcanole, alchenole oppure benzoile,  $G^{14}$  può indicare anche 1-osso- $C_2-C_{12}$ -alchilene, un radicale bivalente di un acido bicarbossilico oppure di un acido dicarbammico alifatico, cicloalifatico oppure aromatico oppure può indicare anche il gruppo  $-CO-$ , oppure,

quando  $n$  è 1,  $G^{13}$  e  $G^{14}$ , insieme, possono indicare il radicale bivalente di un acido 1,2- oppure 1,3-bicarbossilico alifatico, cicloalifatico oppure aromatico.

Se eventuali sostituenti rappresentano  $C_1-C_{12}$ - oppure  $C_1-C_{18}$ -alchile, essi hanno il significato già indicato sotto (a').

Se eventuali sostituenti indicano  $C_5-C_7$ -ciclo-

alchile, essi in particolare rappresentano cicloesile.

Come C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-aralchile, G<sup>13</sup> è in particolare feniletile oppure principalmente benzile, come C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-idrossialchile, G<sup>13</sup> è in particolare 2-idrossietile oppure 2-idrossipropile.

G<sup>13</sup>, come C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alcanoile, è per esempio propionile, butirrile, ottanoile, dodecanoile, esadecanoile, ottadecanoile, ma preferibilmente acetile e, come C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alchenoile, è in particolare acrilioile.

Se G<sup>14</sup> indica C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alchenile, si tratta per esempio di allile, metallile, 2-butenile, 2-pentenile, 2-esenile oppure 2-ottenile.

G<sup>14</sup>, come C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile sostituito con un gruppo ossidrilico, un gruppo-CN, un gruppo alcossicarbonile oppure un gruppo carbamidico, può essere per esempio 2-idrossietile, 2-idrossipropile, 2-cianetile, metossicarbonilmetile, 2-etossicarboniletile, 2-amminocarbonilpropile oppure 2-(dimetilamminocarbonil)-etile.

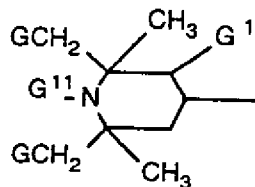
Se eventuali sostituenti rappresentano C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alchilene, si tratta per esempio di etilene, propilene, 2,2-dimetilpropilene, tetrametilene, esametilene, ottametilene, decametilene oppure dodecimetilene.

Se eventuali sostituenti indicano C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-arilene,

essi rappresentano per esempio o-, m- oppure p-fenilene, 1,4-naftilene oppure 4,4'-difenilene.

Come C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchilene si deve citare in particolare cicloesilene.

Si preferiscono composti di formula V' in cui n è 1 oppure 2, G è idrogeno, G<sup>11</sup> è idrogeno oppure metile, G<sup>13</sup> è idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile oppure un gruppo di formula



e G<sup>14</sup>, nel caso di n=1, è idrogeno oppure C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile e, nel caso di n=2, è C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene oppure è 1-osso-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene.

Esempi di composti polialchilpiperidinici di questa classe sono i seguenti composti:

37) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-esametilen-1,6-diammina

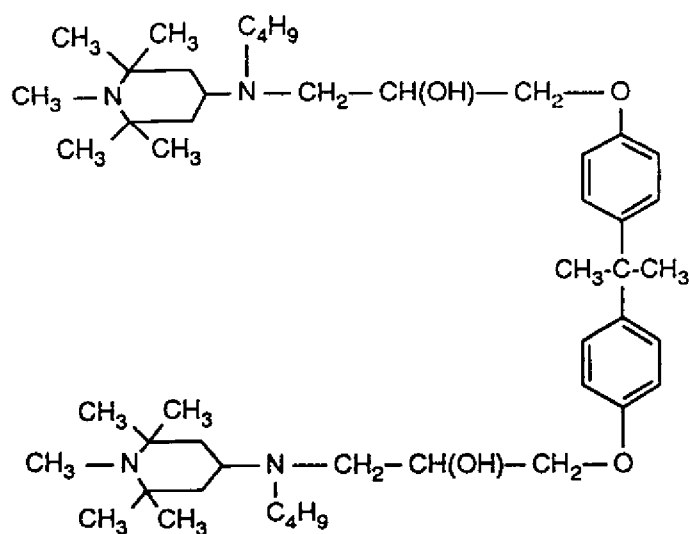
38) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-esametilen-1,6-di-acetammide

39) bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-ammina

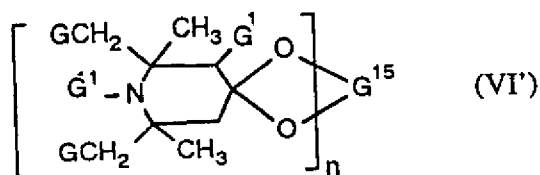
40) 4-benzoilammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

41) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N,N'-dibutil-adipammide

- 42) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N,N'-  
dicicloesil-2-idrossipropilen-1,3-diammina
- 43) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-p-  
xililen-diammina
- 44) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-suc-  
cindiammide
- 45) estere di-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilico)  
dell'acido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-  
 $\beta$ -amminodipropionico
- 46) il composto di formula



- 47) 4-(bis-2-idrossietil-ammino)-1,2,2,6,6-pentame-  
tilpiperidina
- 48) 4-(3-metil-4-idrossi-5-tert.-butil-benzammido)-  
2,2,6,6-tetra-metilpiperidina
- 49) 4-metacrilammido-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina  
(c') Composti di formula VI'



in cui n indica il numero 1 oppure 2, G, G<sup>1</sup> e G<sup>11</sup> hanno il significato indicato sotto (a) e G<sup>15</sup>, quando n è 1, indica C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene oppure -idrossialchilene oppure indica C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-acilossialchilene, quando n è 2, indica il gruppo (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>.

Se G<sup>15</sup> indica C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene oppure C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-idrossialchilene, esso rappresenta per esempio etilene, 1-metil-etilene, propilene, 2-etil-propilene oppure 2-etil-2-idrossimetilpropilene.

Come C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>-acilossialchilene, G<sup>15</sup> indica per esempio 2-etil-2-acetossimetilpropilene.

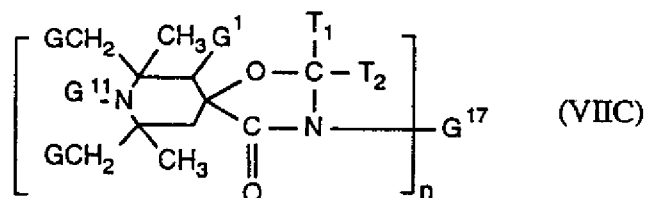
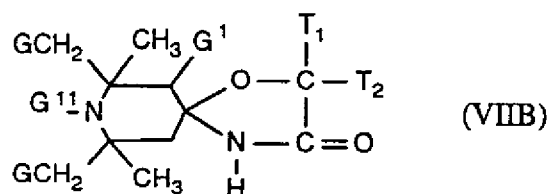
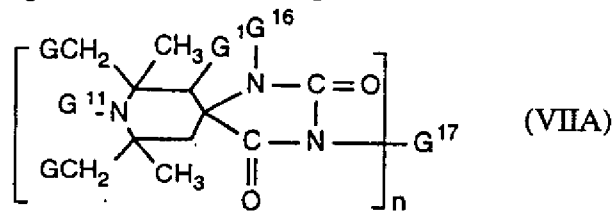
Esempi di composti di polialchilpiperidine di questa classe sono i seguenti composti:

- 50) 9-aza-8,8,10,10-tetrametil-1,5-diossapiro[5.5]  
undecano
- 51) 9-aza-8,8,10,10-tetrametil-3-etil-1,5-diossapiro[5.5]undecano
- 52) 8-aza-2,7,7,8,9,9-esametil-1,4-diossapiro[4.5]  
decano
- 53) 9-aza-3-idrossimetil-3-etil-8,8,9,10,10-pentametil-1,5-diossapiro[5.5]undecano

54) 9-aza-3-etil-3-acetossimetil-9-acetil-8,8,10,10-tetrametil-1,5-diossaspino[5.5]-undecano

55) 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-spiro-2'-(1',3'-diossan)-5'-spiro-5''-(1'',3''-diossan)-2''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetrametilpiperidina);

(d') Composti di formule VIIA, VIIB e VIIC, essendo preferiti i composti di formula VIIC



in cui n indica il numero 1 oppure 2, G, G<sup>1</sup> e G<sup>11</sup> hanno il significato indicato sotto (a'),

G<sup>16</sup> è idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile, allile, benzile, glicidile oppure C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alcossialchile e G<sup>17</sup>, quando n è 1, indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alchenile, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-aralchile, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cicloalchile, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-idrossialchile, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alcossialchile, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arile, glicidile oppure un gruppo di formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COO-Q oppure di

formula  $-(CH_2)_p-O-CO-Q$ , in cui  $p$  è 1 oppure 2 e  $Q$  è  $C_1-C_4$ -alchile oppure fenile, quando  $n$  è 2, indica  $C_2-C_{12}$ -alchilene,  $C_4-C_{12}$ -alchenilene,  $C_6-C_{12}$ -arilene, un gruppo  $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-D-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$  in cui  $D$  è  $C_2-C_{10}$ -alchilene,  $C_6-C_{15}$ -arilene,  $C_6-C_{12}$ -cicloalchilene, oppure indica un gruppo  $-CH_2CH(OZ')CH_2-(OCH_2-CH(OZ')CH_2)_2-$ , in cui  $Z'$  è idrogeno,  $C_1-C_{18}$ -alchile, allile, benzile,  $C_2-C_{12}$ -alcanoile oppure benzoile,  $T_1$  e  $T_2$ , indipendentemente l'uno dall'altro, indicano idrogeno,  $C_1-C_{18}$ -alchile oppure  $C_6-C_{10}$ -arile oppure  $C_7-C_9$ -aralchile eventualmente sostituito con alogeno oppure con  $C_1-C_4$ -alchile, oppure  $T_1$  e  $T_2$ , insieme con l'atomo di carbonio che li lega, formano un anello di un  $C_5-C_{14}$ -cicloalcano.

Se eventuali sostituenti indicano  $C_1-C_{12}$ -alchile, essi rappresentano per esempio metile, etile, n-propile, n-butile, sec.-butile, tert.-butile, n-esile, n-ottile, 2-etil-esile, n-nonile, n-decile, n-undecile oppure n-dodecile.

Eventuali sostituenti nel significato di  $C_1-C_{18}$ -alchile possono rappresentare per esempio i gruppi indicati sopra ed inoltre per esempio n-tridecile, n-tetradecile, n-esadecile oppure n-ottadecile.

Se eventuali sostituenti indicano  $C_2-C_6$ -alcossi-alchile, essi rappresentano per esempio metossi-

metile, etossimetile, propossimetile, tert.-butossi-  
metile, etossietile, etossipropile, n-butossietile,  
tert.-butossietile, isopropossietile oppure propossi-  
propile.

Se  $G^{17}$  rappresenta  $C_3-C_5$ -alchenile, esso indica  
per esempio 1-propenile, allile, metallile, 2-  
butenile oppure 2-pentenile.

$G^{17}$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , come  $C_7-C_9$ -aralchile, sono, in  
particolare fenetile oppure principalmente benzile.  
Se  $T_1$  e  $T_2$ , insieme con l'atomo di carbonio, formano  
un anello di un cicloalcano, questo può essere per  
esempio un anello del ciclopentano, del cicloesano,  
del cicloottano oppure del ciclododecano.

Se  $G^{17}$  indica  $C_2-C_4$ -idrossialchile, esso  
rappresenta per esempio 2-idrossietile, 2-idrossi-  
propile, 2-idrossibutile oppure 4-idrossibutile.

$G^{17}$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , come  $C_6-C_{10}$ -arile, indicano in  
particolare fenile,  $\alpha$ - oppure  $\beta$ -naftile, che  
eventualmente sono sostituiti con alogeno oppure con  
 $C_1-C_4$ -alchile.

Se  $G^{17}$  rappresenta  $C_2-C_{12}$ -alchilene, si tratta per  
esempio di etilene, propilene, 2,2-dimetilpropi-  
lene, tetrametilene, esametilene, ottametilene, deca-  
metilene oppure dodecametilene.

$G^{17}$ , come  $C_4-C_{12}$ -alchilene, indica in particolare

2-butenilene, 2-pentenilene oppure 3-esenilene.

Se G<sup>17</sup> indica C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-arilene, esso rappresenta per esempio o-, m- oppure p-fenilene, 1,4-naftilene oppure 4,4'-difenilene.

Se Z' indica C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alcanoile, esso rappresenta per esempio propionile, butirrile, ottanoile, dodecanoile, ma preferibilmente acetile.

D, come C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alchilene, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-arilene oppure C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchilene, ha il significato indicato sotto (b').

Esempi di composti di polialchilpiperidine di questa classe sono i seguenti composti:

- 56) 3-benzil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametilspiro  
[4.5]decan-2,4-dione
- 57) 3-n-ottil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametilspiro  
[4.5]decan-2,4-dione
- 58) 3-allil-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentametilspiro  
[4.5]decan-2,4-dione
- 59) 3-glicidil-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametilspiro  
[4.5]decan-2,4-dione
- 60) 1,3,7,7,8,9,9-eptametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]  
decan-2,4-dione
- 61) 2-iso-propil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-3,8-diaza-  
4-osso-spiro-[4.5]decano
- 62) 2,2-dibutil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-3,8-diaza-4-

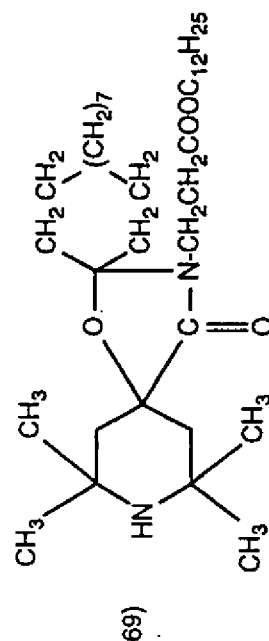
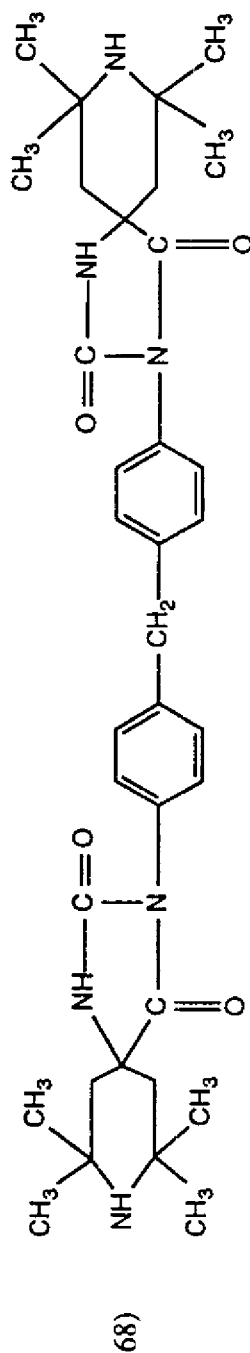
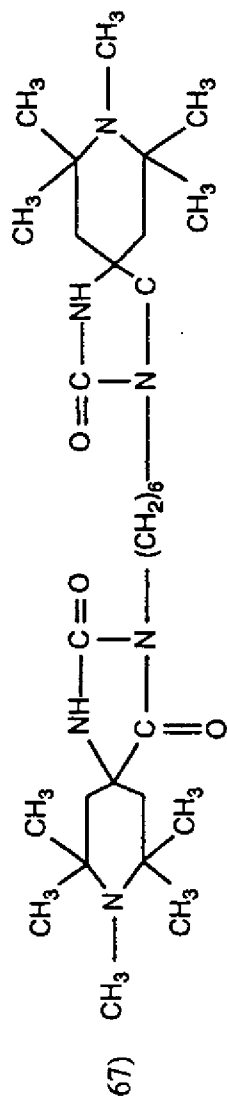
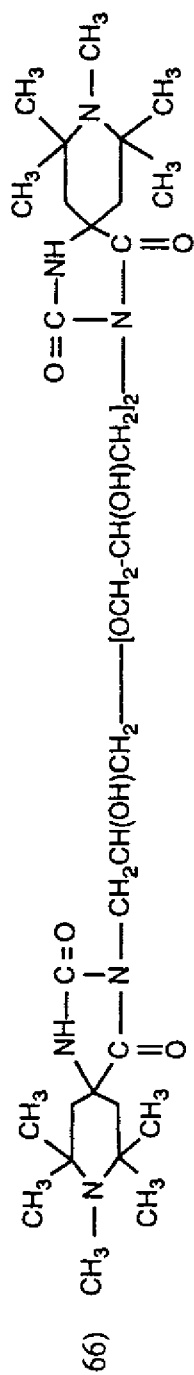
osso-spiro-[4.5]-decano

63) 2,2,4,4-tetrametil-7-ossa-3,20-diaza-21-osso-  
dispiro[5.1.11. 2]-eneicosano

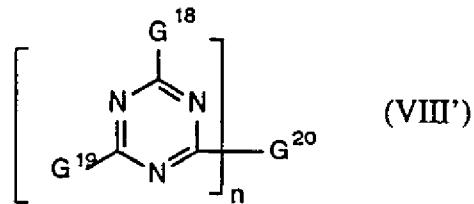
64) 2-butil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-4,8-diaza-3-  
osso-spiro-[4.5]decano e preferibilmente

65) 8-acetil-3-dodecil-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetra-  
metilspiro[4.5]-decan-2,4-dione

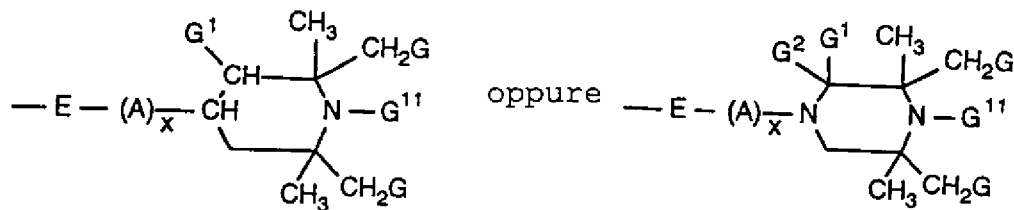
oppure i composti aventi le seguenti formule:



(e') Composti di formula VIII', che a loro volta sono preferiti,



in cui n è il numero 1 oppure 2 e G<sup>18</sup> indica un gruppo avente una delle formule



in cui G e G<sup>11</sup> hanno il significato indicato sotto (a') e G<sup>1</sup> e G<sup>2</sup> indicano idrogeno, metile, oppure, insieme, indicano un sostituente =O,

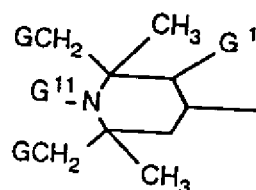
E è -O- oppure -NG<sup>13</sup>-, A indica C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alchilene oppure -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O- e x indica uno dei numeri 0 oppure 1,

G<sup>13</sup> rappresenta idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-idrossialchile oppure C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cicloalchile,

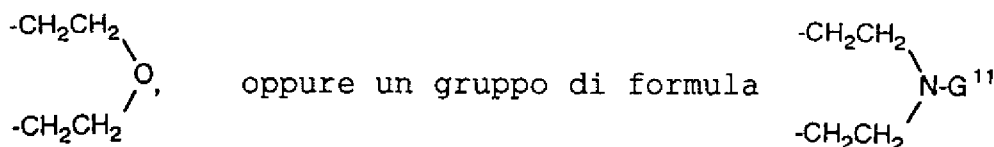
G<sup>19</sup> è uguale a G<sup>18</sup> oppure è uno dei gruppi -NG<sup>21</sup>G<sup>22</sup>, -OG<sup>23</sup>, -NHCH<sub>2</sub>OG<sup>23</sup> oppure -N(CH<sub>2</sub>OG<sup>23</sup>)<sub>2</sub>,

G<sup>20</sup>, quando n è 1, è uguale a G<sup>18</sup> oppure a G<sup>19</sup> e, quando n è 2, è un gruppo -E-B-E-, in cui B indica C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene oppure indica C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene interrotto da 1 oppure 2 gruppi -N(G<sup>21</sup>)-,

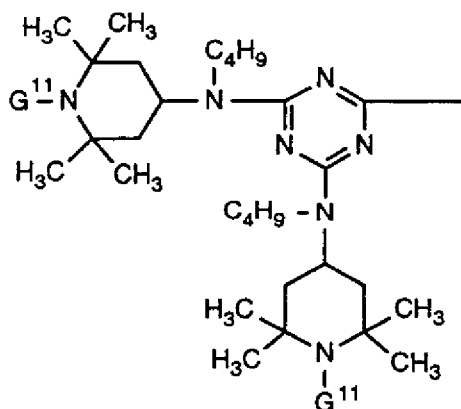
$G^{21}$  è  $C_1$ - $C_{12}$ -alchile, cicloesile, benzile oppure  $C_1$ - $C_4$ -idrossialchile, oppure è un gruppo di formula



$G^{22}$  indica  $C_1$ - $C_{12}$ -alchile, cicloesile, benzile,  $C_1$ - $C_4$ -idrossialchile e  $G^{23}$  indica idrogeno,  $C_1$ - $C_{12}$ -alchile oppure fenile, oppure  $G^{21}$  e  $G^{22}$ , insieme sono  $C_4$ - $C_5$ -alchilene oppure  $C_4$ - $C_5$ -ossaalchilene, per esempio



oppure  $G^{21}$  indica un gruppo di formula



Se alcuni sostituenti indicano  $C_1$ - $C_{12}$ -alchile, essi rappresentano per esempio metile, etile, n-propile, n-butile, sec.-butile, tert.-butile, n-esile, n-ottile, 2-etilesile, n-nonile, n-decile, n-

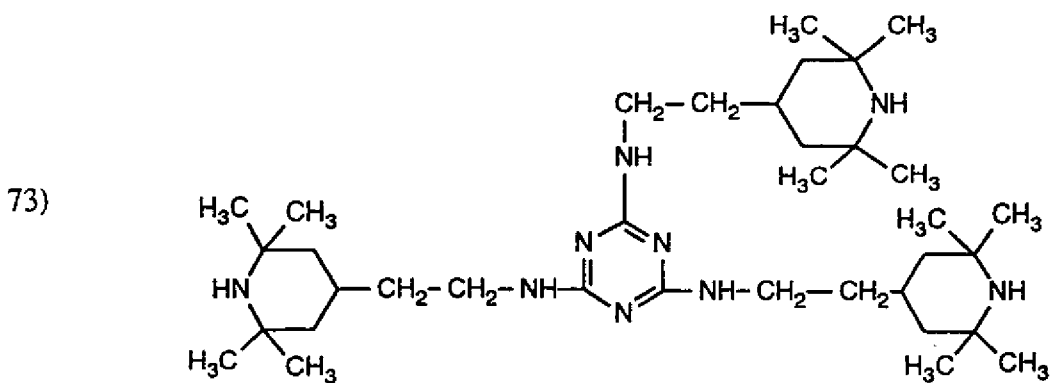
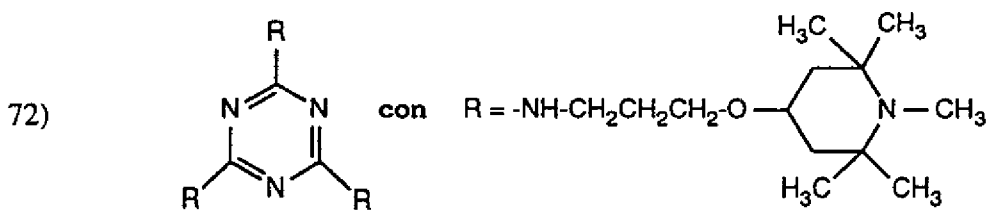
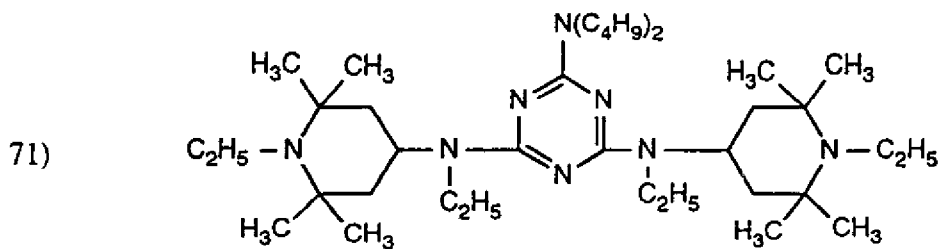
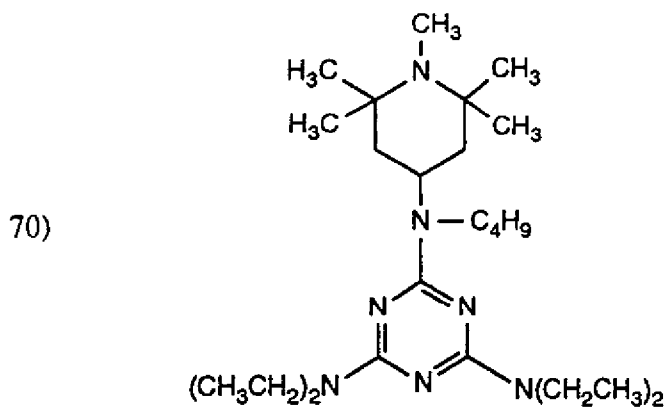
undecile oppure n-dodecile.

Se alcuni sostituenti indicano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-idrossialchile, essi rappresentano per esempio 2-idrossietile, 2-idrossipropile, 3-idrossipropile, 2-idrossibutile oppure 4-idrossibutile.

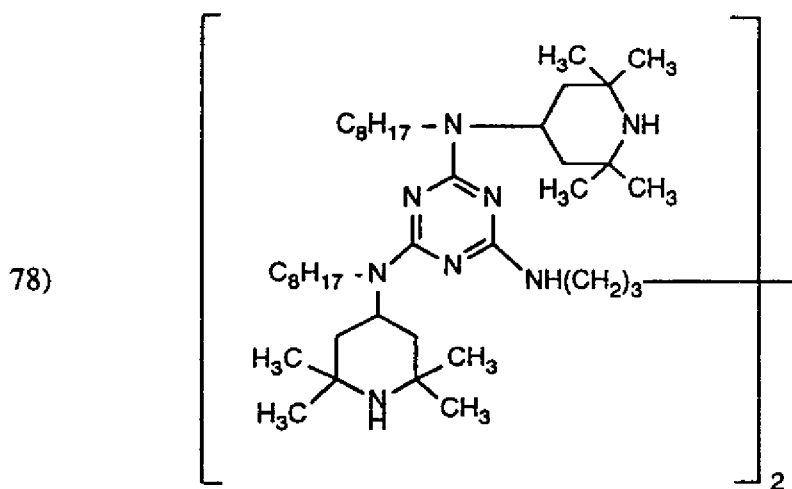
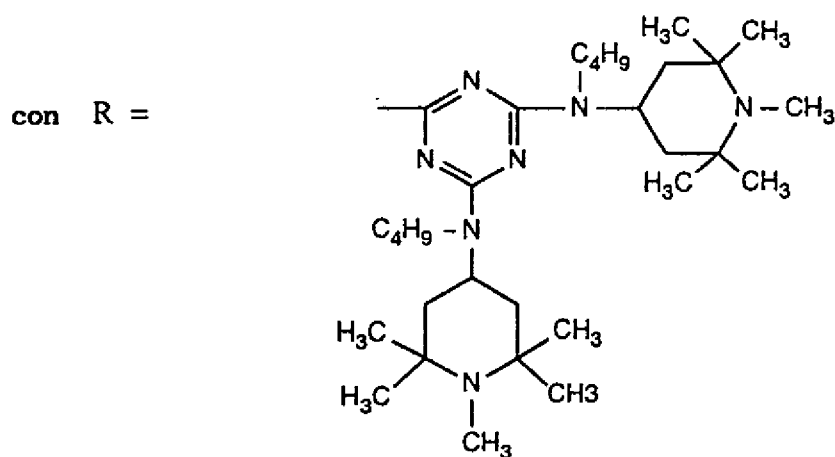
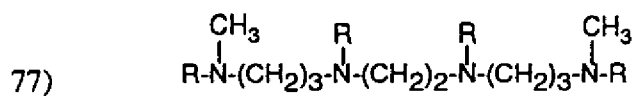
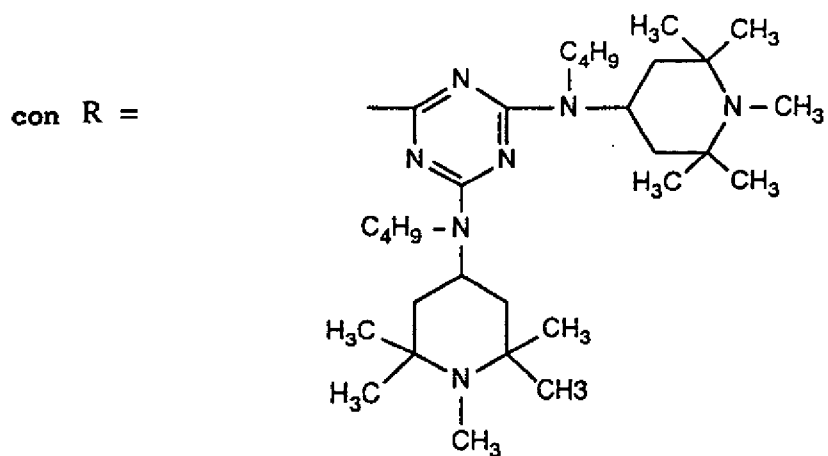
Se A indica C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alchilene, esso rappresenta per esempio etilene, propilene, 2,2-dimetilpropilene, tetrametilene oppure esametilene.

Se G<sup>21</sup> e G<sup>22</sup> insieme rappresentano C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-alchilene oppure ossaalchilene, questo indica per esempio tetrametilene, pentametilene oppure 3-ossapentametilene.

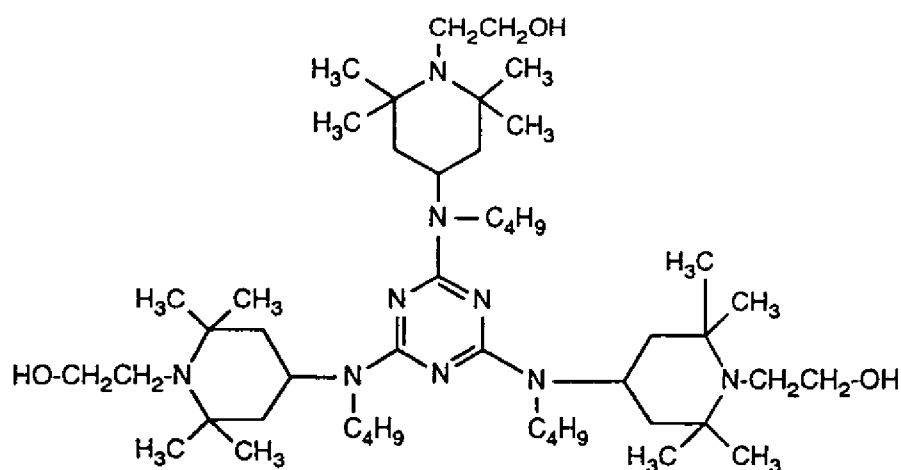
Esempi di composti di polialchilpiperidine di questa classe sono i composti aventi le seguenti formule:



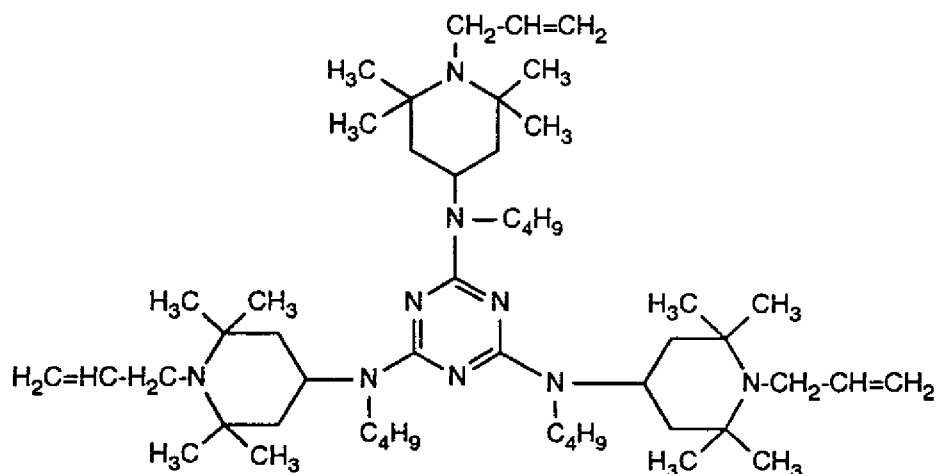




79)



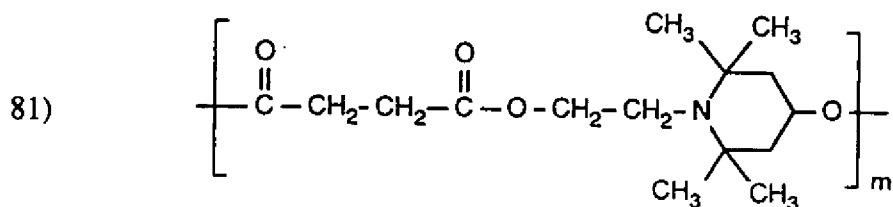
80)



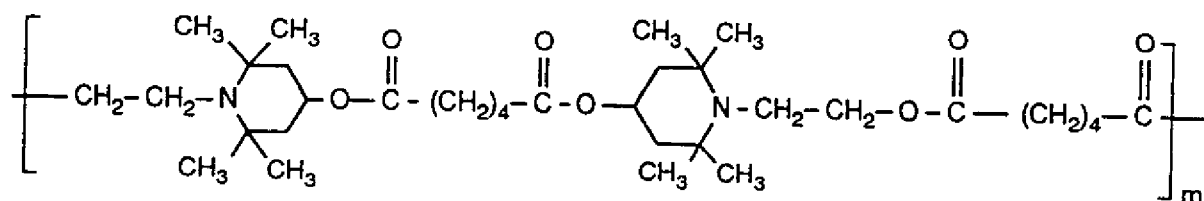
(f') Composti oligomeri oppure polimeri, la cui unità strutturale ricorrente contiene un radicale di una 2,2,6,6-tetraalchilpiperidina, in particolare poliesteri, polieteri, poliammidi, poliammine, poliuretani, poliuree, poliamminotriazine, poli(met)-acrilati, poli(met)acrilammidi e loro copolimeri, che contengono tali radicali.

Esempi di composti di 2,2,6,6-poliialchilpiperidine di questa classe sono i composti aventi le seguenti formule, in cui m indica un numero compreso

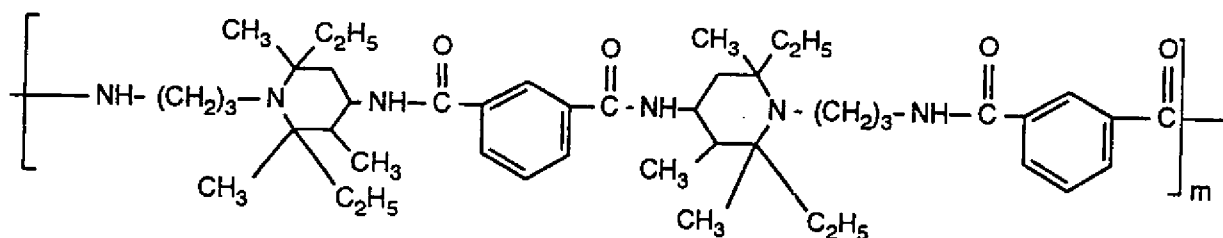
tra 2 e circa 200.



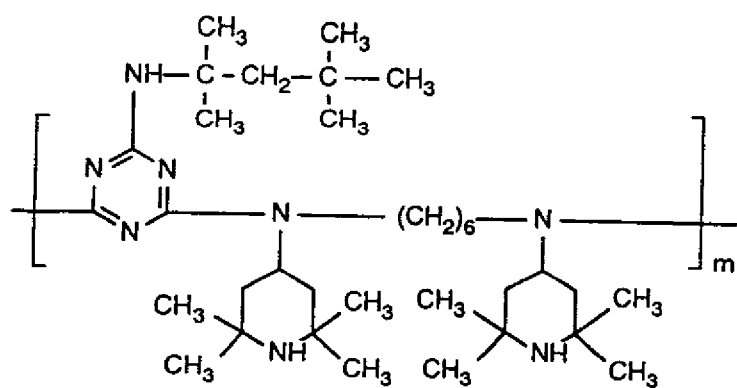
82)



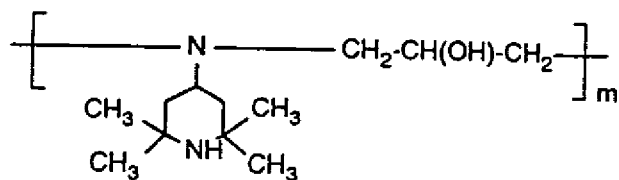
83)

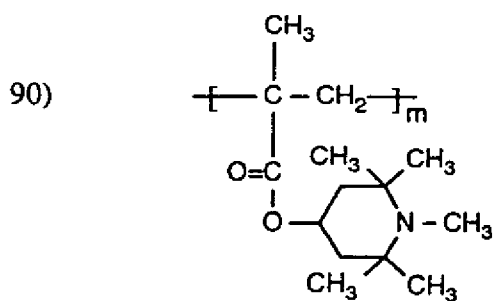
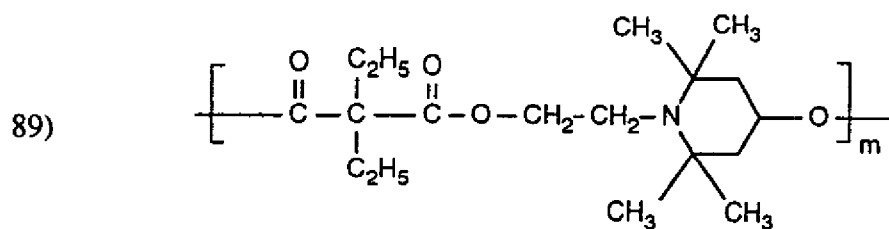
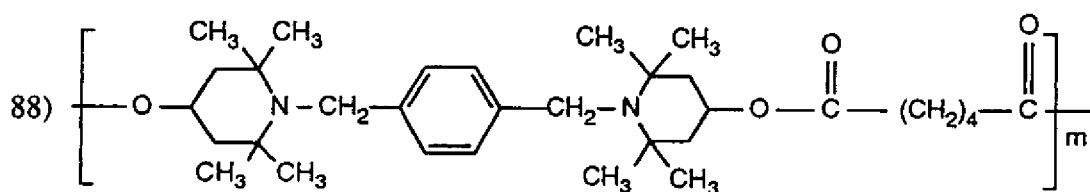
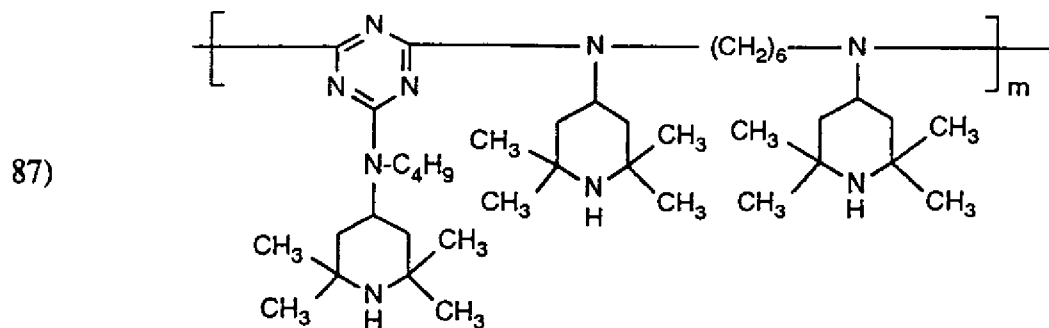
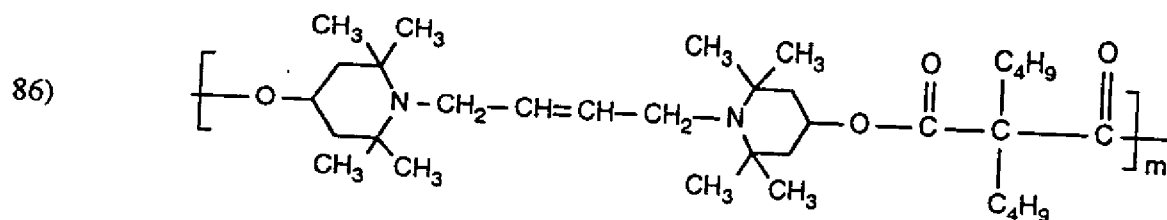


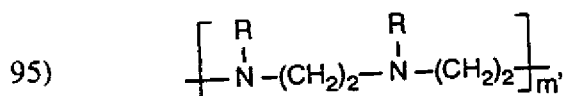
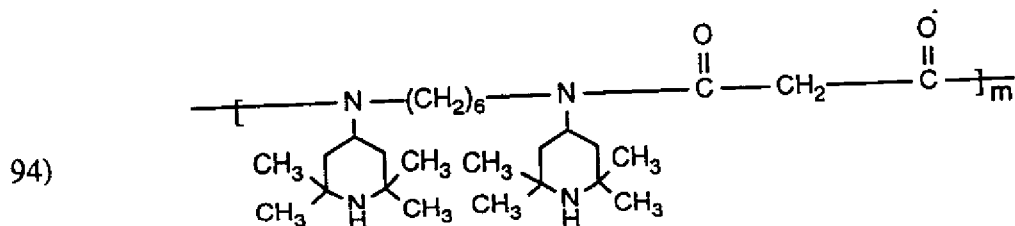
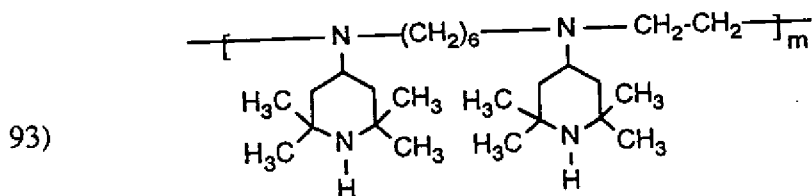
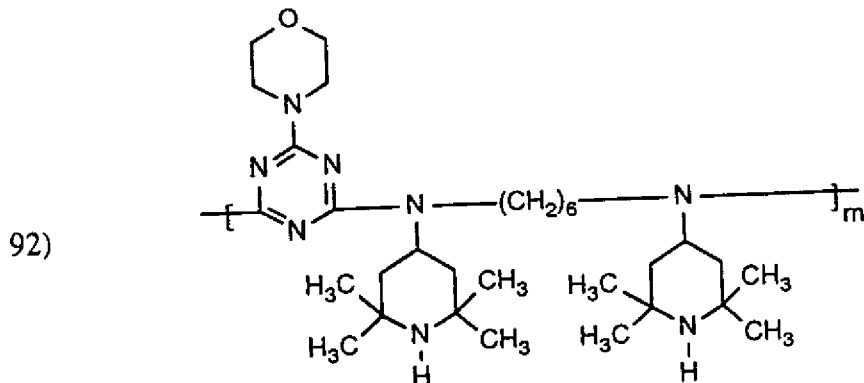
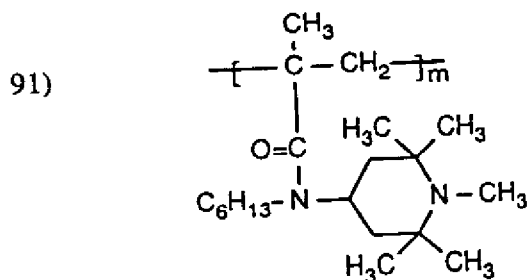
84)



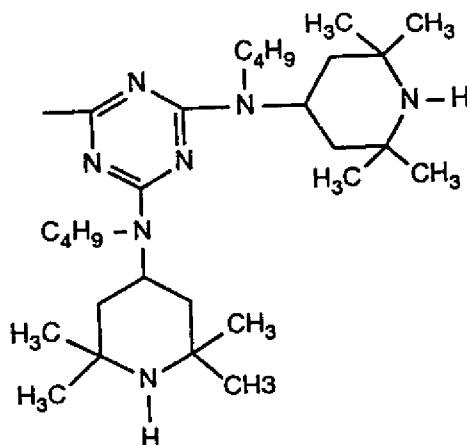
85)





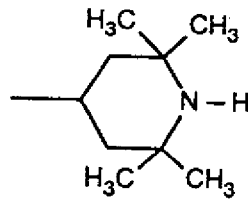


in cui R =



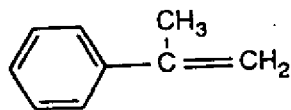
oppure indica

altri indicano

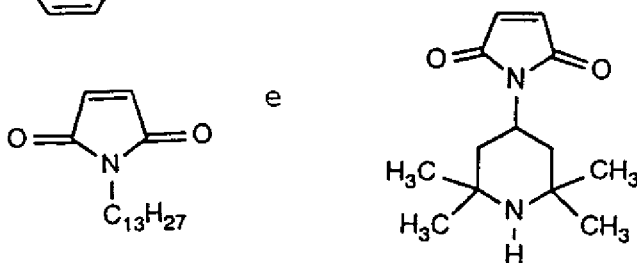


e m è un

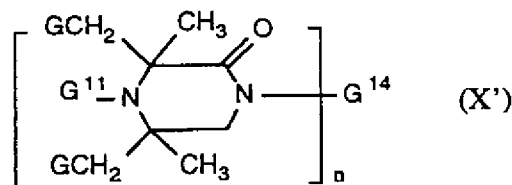
numero compreso tra 2 e 200; oppure copolimeri, la cui unità ricorrente è costituita da 2 unità



e di volta in volta da 1 unità



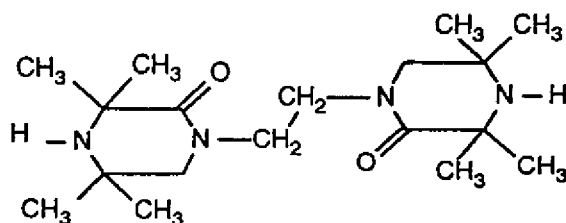
(g') Composti di formula X'



in cui n indica il numero 1 oppure 2 ed in cui G e G<sup>11</sup> hanno il significato indicato sotto (a') e G<sup>14</sup> ha il significato indicato sotto (b'), in cui per G<sup>14</sup> sono esclusi i significati -CONH-Z e -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-D-O-.

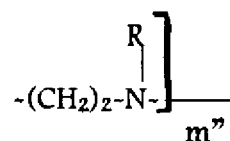
Esempi di tali composti sono:

100)



(Ammina M)

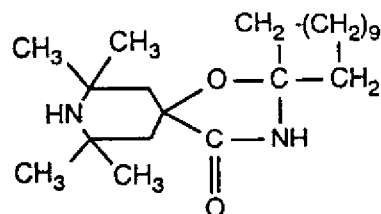
indica una ramificazione della catena



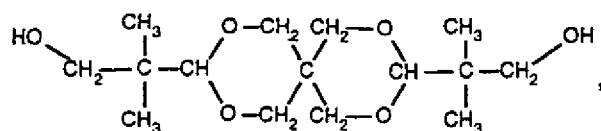
$m'$  e  $m''$  di volta in volta indicano un numero intero compreso tra 0 e 200 con la condizione che

$$m' + m'' = m.$$

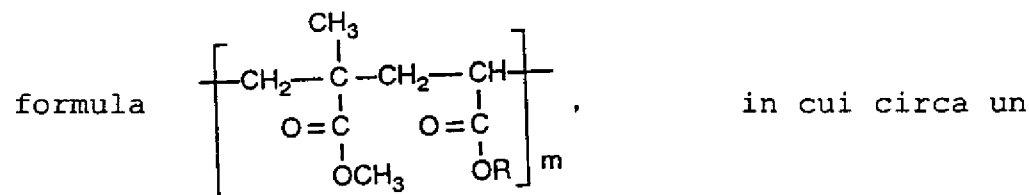
Ulteriori esempi di composti polimeri sono prodotti di reazione di **composti** di formula



con epicloridrina; poliesteri ottenuti da acido butan-1,2,3,4-tetracarbossilico con un alcol bifunzionale di formula

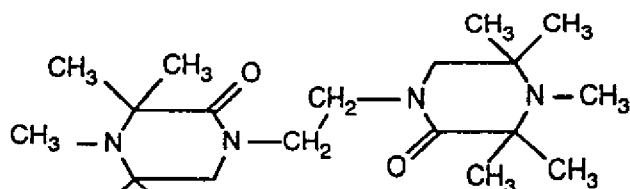


le cui catene laterali carbossiliche, derivanti dall'acido tetracarbossilico, sono esterificate con 2,2,6,6-tetrametil-4-idrossi-piperidina; composti di

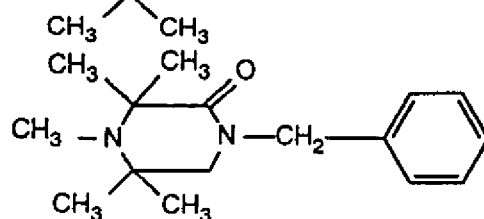


terzo dei radicali R hanno il significato  $-\text{C}_2\text{H}_5$  e gli

101)



102)



Sono interessanti composizioni nelle quali il componente (c)(ii) oppure il componente (c)(iii)(y) rappresenta un composto di formula IV', in cui n indica un numero intero compreso tra 1 e 4, G e G<sup>1</sup> sono idrogeno e

G<sup>11</sup> rappresenta idrogeno oppure C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, e

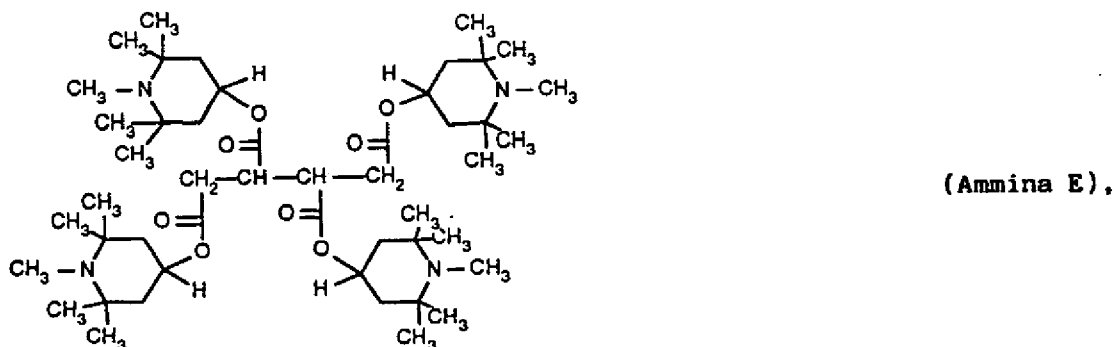
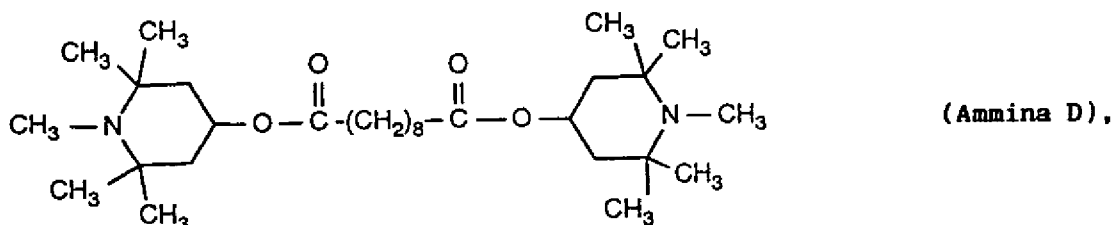
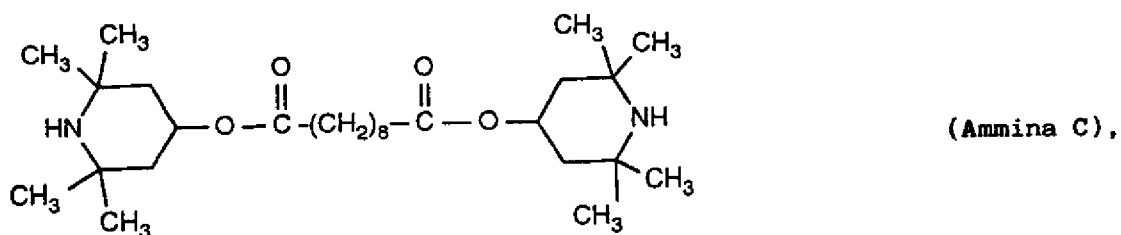
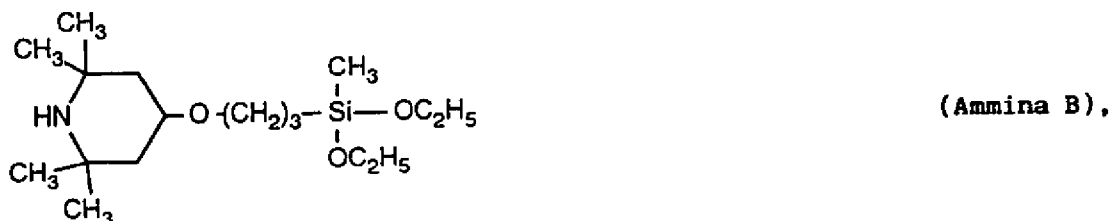
G<sup>12</sup>, quando n = 1, rappresenta un radicale di formula -(C<sub>j</sub>H<sub>2j</sub>)-Si(Z')<sub>2</sub>Z'', in cui j indica un numero intero compreso tra 2 e 5 e Z' e Z'', indipendentemente l'uno dall'altro, indicano C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile oppure C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoisi e

G<sup>12</sup>, quando n = 2, rappresenta un radicale di un acido bicarbossilico alifatico con 2 fino a 12 atomi di carbonio, che può essere sostituito con -COOZ<sup>12</sup>, in cui Z<sup>12</sup> è C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alchile,

G<sup>12</sup>, quando n = 3, rappresenta un radicale di un acido tricarbossilico aromatico con 9 fino a 15 atomi di carbonio,

G<sup>12</sup>, quando n = 4, rappresenta un radicale di un

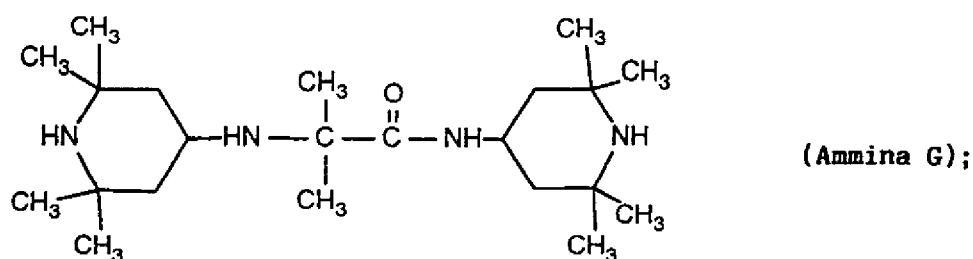
acido tetracarbossilico alifatico con 8 fino a 12 atomi di carbonio; ammine di particolare interesse tecnico di questa classe sono quelle di formule



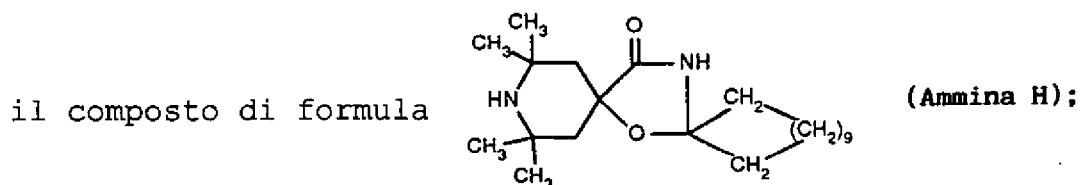
e anche esteri dell'acido butan-1,2,3,4-tetracarbossilico con di volta in volta due unità di 1,2,2,6,6-pentametil-4-idrossi-piperidina e  $C_{13}H_{27}-OH$  (ammina F).

Parimenti interessanti sono composizioni nelle quali il componente (c)(ii) oppure il componente

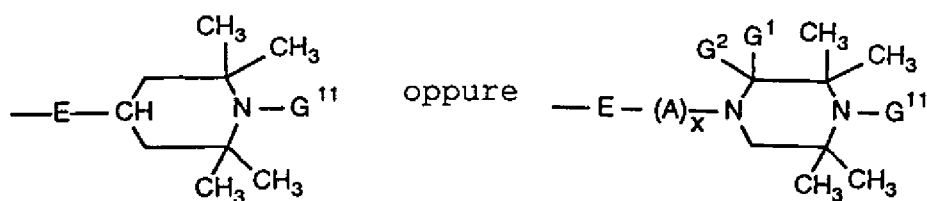
(c) (iii) (y) rappresenta un composto di formula V' in cui n è 2, G e G<sup>1</sup> sono idrogeno, G<sup>11</sup> rappresenta idrogeno oppure metile, G<sup>13</sup> indica idrogeno oppure C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alchile, e G<sup>14</sup> è C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene oppure è 1-osso-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene; un'ammina di particolare interesse tecnico di questa classe è il composto di formula



Composti di formula VIIC, in cui n è 1, G, G<sup>1</sup> e G<sup>17</sup> sono idrogeno, G<sup>11</sup> indica idrogeno oppure metile, e T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> insieme con l'atomo di carbonio che li lega, formano un anello di un C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-cicloalcano; un'ammina di particolare interesse tecnico di questa classe è



Composti di formula VIII' in cui n è 1 oppure 2, G<sup>18</sup> e G<sup>19</sup> indicano un gruppo avente una delle formule



$G^{11}$  è idrogeno oppure metile,

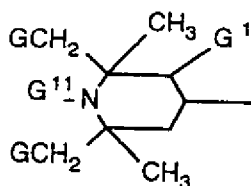
$G^1$  e  $G^2$  indicano idrogeno, oppure, insieme, indicano un sostituente =O,

E è -O- oppure  $-NG^{13}-$ , A indica  $C_2-C_6$ -alchilene e x indica uno dei numeri 0 oppure 1,

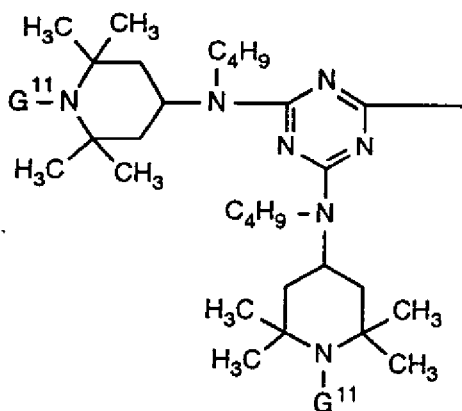
$G^{13}$  rappresenta idrogeno,  $C_1-C_{12}$ -alchile oppure cicloesile,

$G^{20}$ , quando  $n = 1$ , è uguale a  $G^{18}$ , e quando  $n = 2$ , è un gruppo -E-B-E-, in cui B indica  $C_2-C_8$ -alchilene oppure indica  $C_2-C_8$ -alchilene interrotto da 1 oppure 2 gruppi  $-N(G^{21})-$ ,

$G^{21}$  è  $C_1-C_{12}$ -alchile, cicloesile, benzile, oppure  $C_1-C_4$ -idrossialchile, oppure è un gruppo di formula

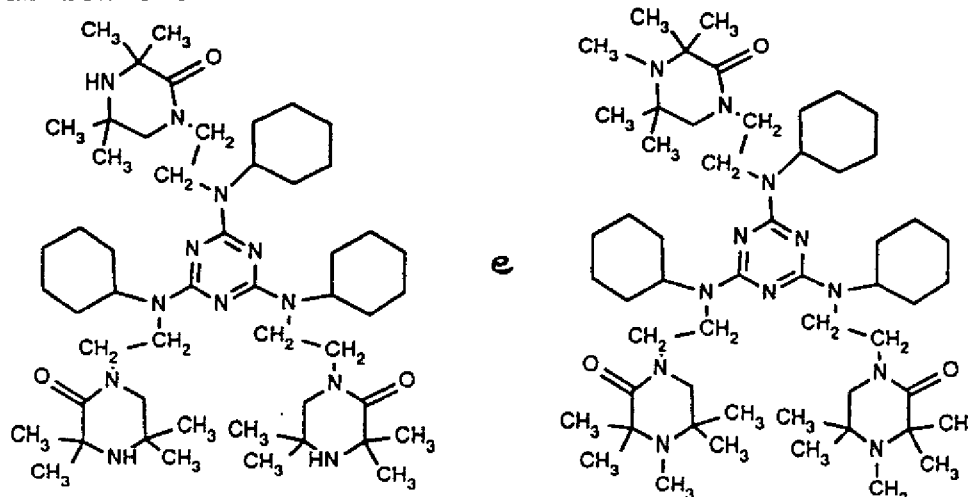


oppure  $G^{21}$  indica un gruppo di formula



ammine dotate di impedimenti sterici di particolare

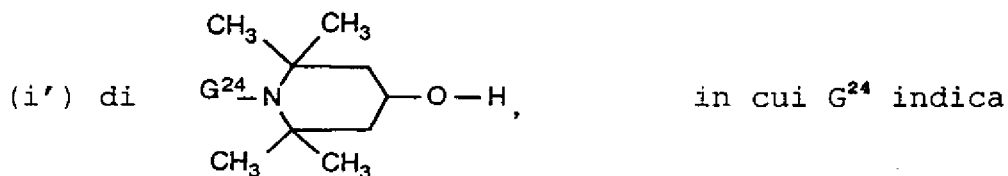
interesse tecnico di questa classe sono il composto descritto sopra (76) [= ammina J] ed anche i composti di formula



(ammine K e L);

Composti di formula X', in cui n è 2, G<sup>11</sup> indica idrogeno o metile e G<sup>14</sup> indica C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alchilene; un'ammina di particolare interesse tecnico di questa classe è il composto (100) descritto sopra [= ammina M]; e

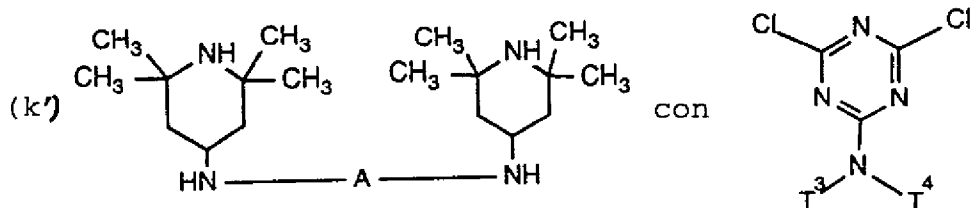
composti oligomeri con 2 fino a 10 unità ricorrenti, come sono ottenibili mediante reazione



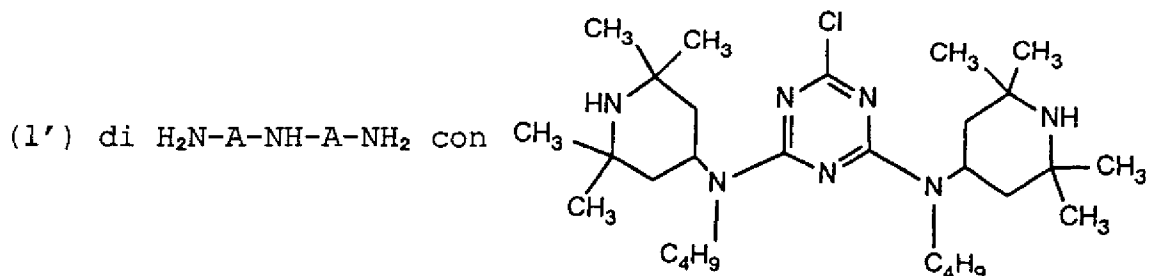
C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-idrossialchile con un acido C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-bicarbossilico alifatico oppure con un adatto derivato reattivo, per esempio il diestere, il dicloruro oppure l'anidride;

(j') di un poliestere oligomero lineare ottenuto da

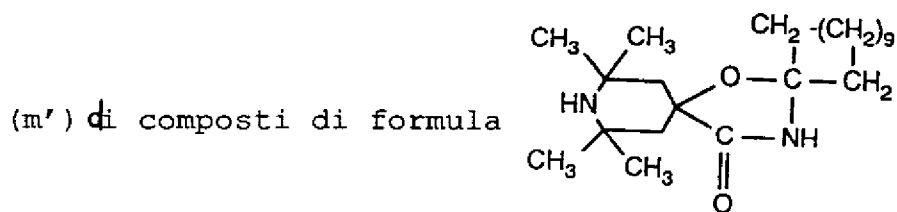
un dialcol e da acido butan-1,2,3,4-tetracarbossilico con 2,2,6,6-tetrametil-4-idrossi-piperidina;



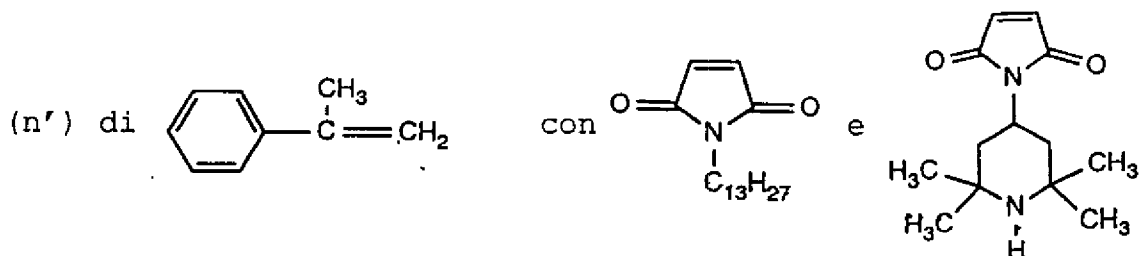
in cui A indica C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alchilene, T<sup>3</sup> indica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile oppure cicloesile, T<sup>4</sup> indica idrogeno oppure C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, oppure T<sup>3</sup> e T<sup>4</sup> insieme indicano C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alchilene oppure C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-ossaalchilene;



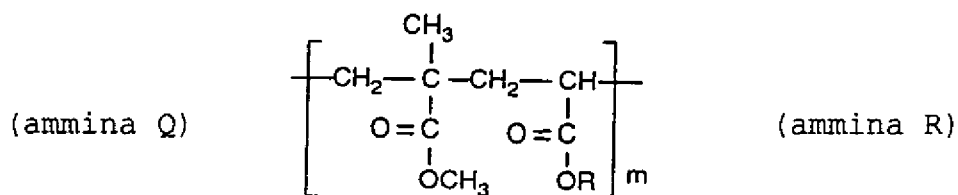
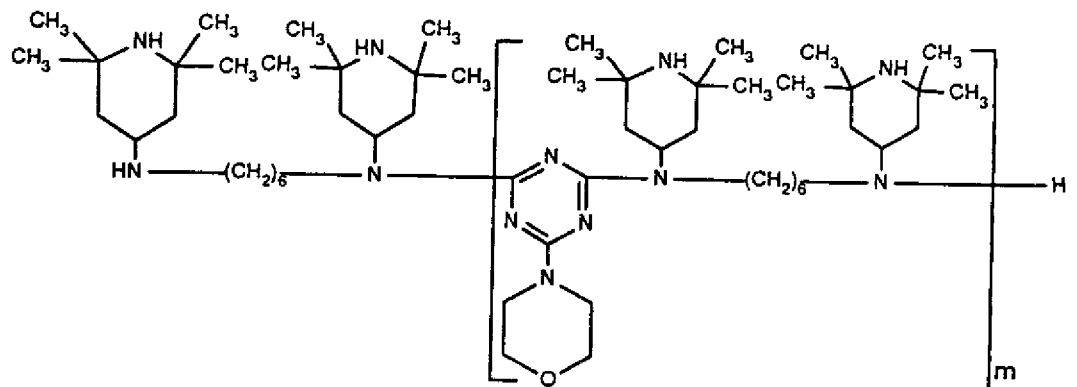
e Br-A-Br, in cui A indica C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alchilene;



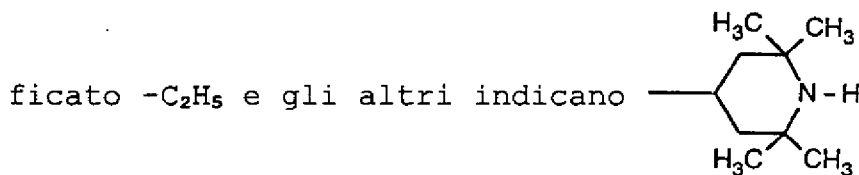
con epicloridrina;



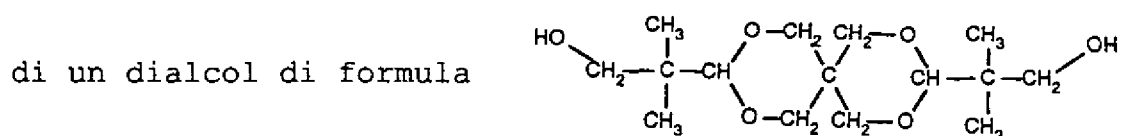




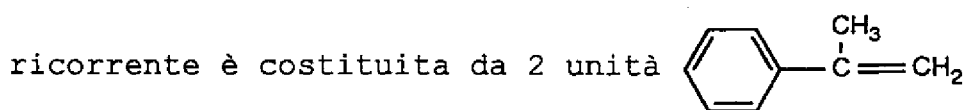
in cui circa un terzo dei radicali R hanno il signifi-



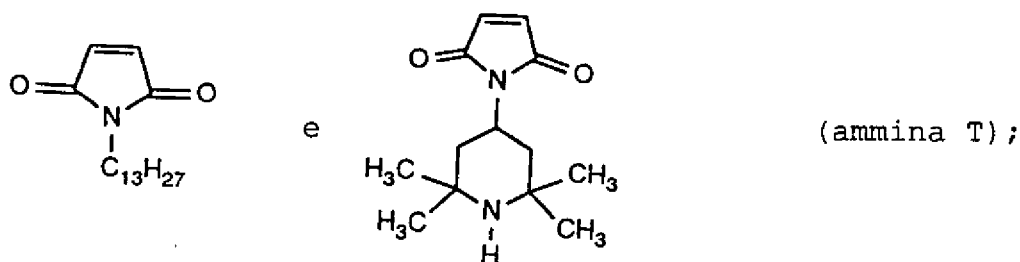
un poliesteri lineare con 2 fino a 10 unità ricorrenti di acido butan-1,2,3,4-tetracarbossilico e



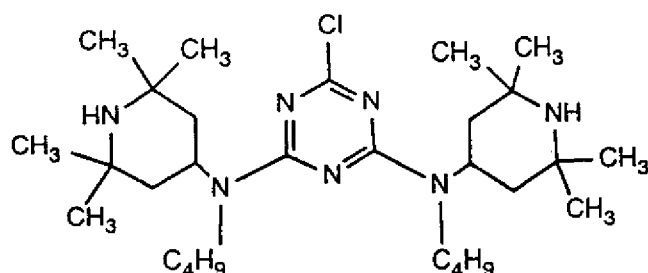
in cui i gruppi terminali e le catene laterali vengono formati mediante esterificazione dei gruppi carbossilici liberi con 2,2,6,6-tetrametil-4-idrossipiperidina (ammina S); un copolimero, la cui unità



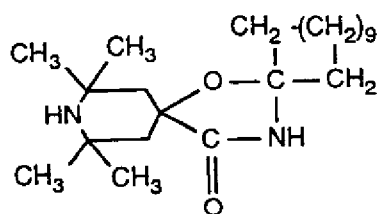
e di volta in volta da 1 unità



il prodotto di reazione di  $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$  con



e con  $Br-(CH_2)_2-Br$  (ammina U); e anche il prodotto di reazione del composto di formula



con epicloridrina (ammina W).

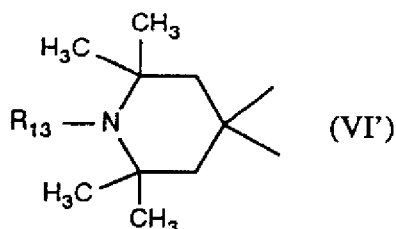
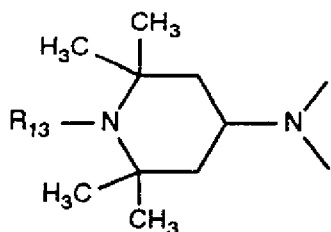
Nel caso delle ammine oligomere si tratta spesso di miscele di composti che differiscono tra di loro per ciò che riguarda la lunghezza delle catene.

Di particolare importanza è l'impiego delle ammine specificate sopra A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V e W.

Per le composizioni conformi all'invenzione, in particolare si preferisce l'aggiunta di quelle ammine dotate di impedimenti sterici, il cui peso molecolare rispettivamente il cui peso molecolare medio  $\bar{M}_n$  è compreso tra 500 e 10000, principalmente è compreso tra 1000 e 10000. Tra esse si devono mettere in evidenza in particolare anche quelle ammine dotate di impedimenti sterici, il cui peso molecolare oppure il cui peso molecolare medio  $\bar{M}_n$  è compreso tra 1500 e 10000, per esempio è compreso tra 2000 e 7500.

In particolare si devono mettere in evidenza quelle composizioni conformi all'invenzione che contengono come componente (c)(ii) oppure come componente (c)(iii)(y) due o più composti del tipo delle ammine dotate di impedimenti sterici.

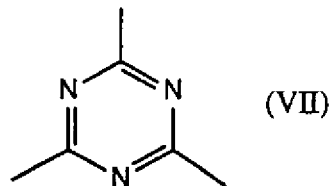
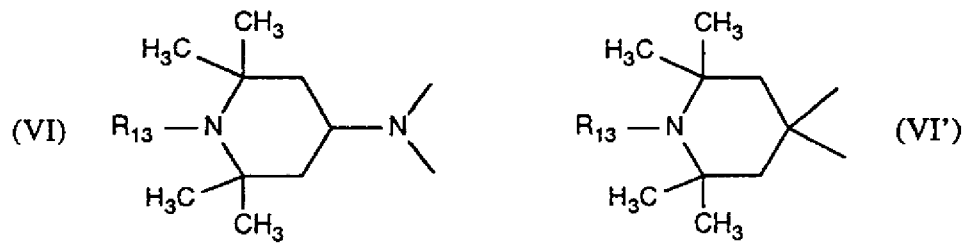
Particolarmente preferite sono composizioni contenenti, come componente (c)(ii) oppure come componente (c)(iii)(y), un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici, in cui il peso molecolare è superiore a 1000 e il composto contiene almeno un radicale di formula VI oppure VI'



in cui

R<sub>13</sub> indica idrogeno oppure metile.

Del tutto particolarmente preferite sono composizioni contenenti come componente (c)(ii) oppure come componente (c)(iii)(y), un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici, in cui il peso molecolare è superiore a 1000 ed il composto contiene almeno un radicale di formula VI oppure VI' ed un radicale di formula VII



in cui

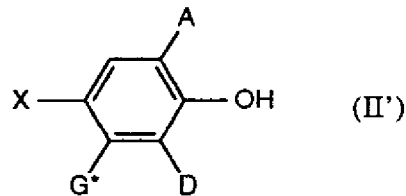
R<sub>13</sub> indica idrogeno oppure metile.

Di interesse del tutto particolare sono composizioni contenenti, come componente (c)(ii) oppure come componente (c)(iii)(y), un prodotto di condensazione lineare oppure ciclico preparato da N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e da 4-tert.-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina [Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy), ammina P

nella descrizione di cui sopra]; oppure un prodotto di condensazione preparato da 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e da 1,2-bis(3-amminopropilammino)etano [Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy), composto NO. 76].

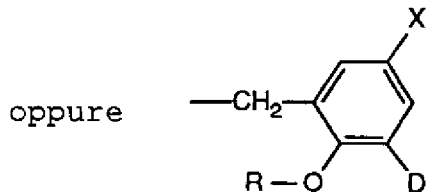
Le suddette ammine dotate di impedimenti sterici sono composti noti; molti di essi sono ottenibili in commercio.

Sono interessanti composizioni contenenti come componente (c)(iii)(x) antiossidanti fenolici di formula II'



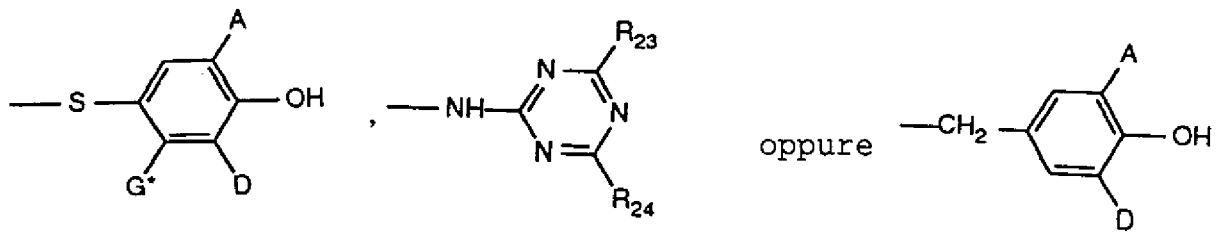
in cui

A indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile, fenile oppure un gruppo -CH<sub>2</sub>-S-R<sub>12</sub>



D indica C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile, fenile oppure un gruppo -CH<sub>2</sub>-S-R<sub>12</sub>,

X indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile oppure uno dei gruppi  
 -C<sub>a</sub>H<sub>2a</sub>-S<sub>q</sub>-R<sub>13</sub>,      -C<sub>b</sub>H<sub>2b</sub>-CO-OR<sub>14</sub>,      -C<sub>b</sub>H<sub>2b</sub>-CO-N(R<sub>16</sub>)(R<sub>17</sub>),  
 -CH<sub>2</sub>N(R<sub>21</sub>)(R<sub>22</sub>),



R è idrogeno oppure un gruppo di formula  $\text{-CO-CH=CH}_2$ ,

G\* indica idrogeno oppure  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alchile,

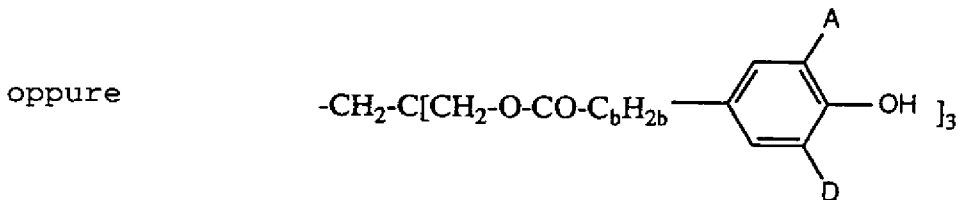
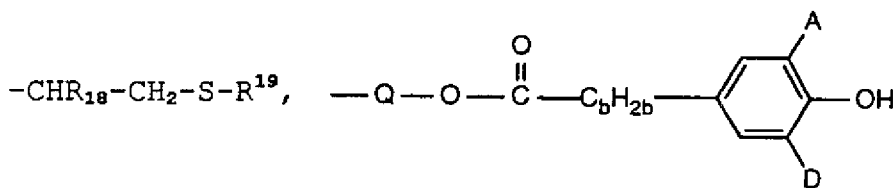
R<sub>12</sub> indica  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alchile, fenile oppure un gruppo  $\text{-(CH}_2)_c\text{-CO-OR}_{15}$  oppure  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{20}$ ,

R<sub>13</sub> indica idrogeno,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alchile, fenile, benzile



oppure indica  $\text{-(CH}_2)_c\text{-CO-OR}_{15}$  oppure  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OR}_{20}$

R<sub>14</sub> indica  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -alchile oppure indica uno dei gruppi

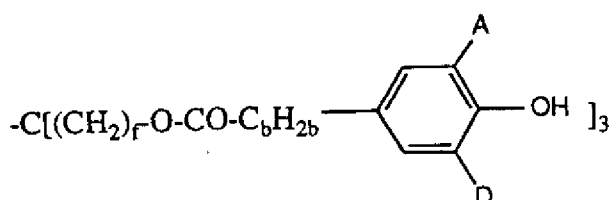
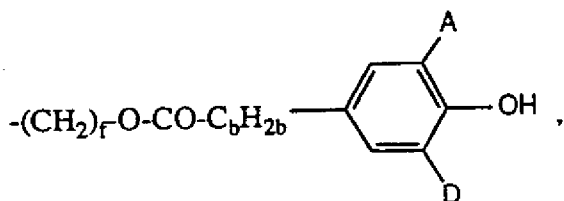
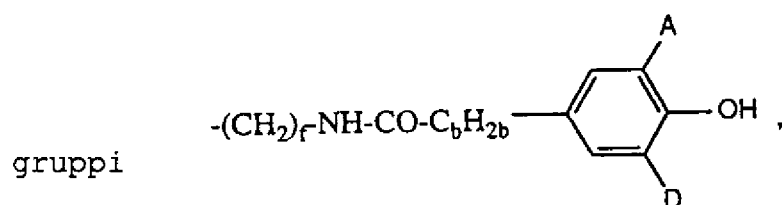


in cui Q è  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -alchilene,  $\text{C}_4\text{-C}_6$ -trialchilene oppure un gruppo  $\text{-CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d\text{-}$ ,

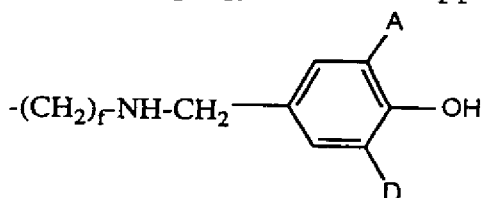
R<sub>15</sub> indica  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -alchile,

R<sub>16</sub> indica idrogeno,  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alchile oppure cicloesile,

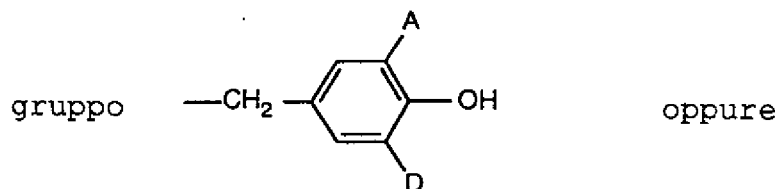
R<sub>17</sub> indica  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alchile, cicloesile, fenile, fenile sostituito con  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alchile oppure indica uno dei



oppure  $R_{16}$  e  $R_{17}$ , insieme, indicano  $C_4-C_8$ -alchilene, che può essere interrotto da -O- oppure da -NH-,  $R_{18}$  indica idrogeno,  $C_1-C_4$ -alchile oppure fenile,  $R_{19}$  indica  $C_1-C_{18}$ -alchile,  $R_{20}$  indica idrogeno,  $C_1-C_{24}$ -alchile, fenile,  $C_2-C_{18}$ -alcanoile oppure benzoile,  $R_{21}$  indica  $C_1-C_{18}$ -alchile, cicloesile, fenile, fenile sostituito con  $C_1-C_{18}$ -alchile oppure indica un gruppo



$R_{22}$  è idrogeno,  $C_1-C_{18}$ -alchile, cicloesile oppure un



$R_{21}$  e  $R_{22}$ , insieme, indicano  $C_4-C_8$ -alchilene, che può essere interrotto da -O- oppure da -NH-

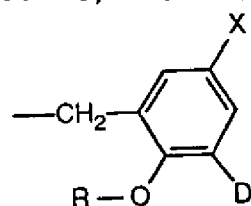
$R_{23}$  e  $R_{24}$  indicano  $-S-C_1-C_{18}$ -alchile,

a è 0, 1, 2 oppure 3, b è 0, 1, 2 oppure 3, c è 1 oppure 2, d è 1 fino a 5, f è 2 fino a 8 e q è 1, 2, 3 oppure 4.

In modo particolarmente preferito, il componente (c) (iii) (x) corrisponde a composti di formula II', in cui

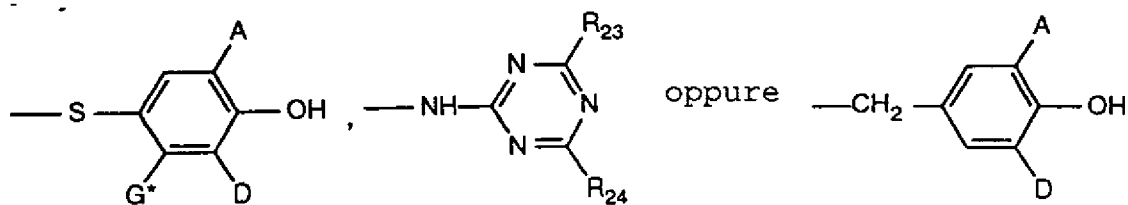
A indica idrogeno,  $C_1-C_8$ -alchile, cicloesile, fenile

oppure un gruppo  $-CH_2-R_{23}$  oppure indica



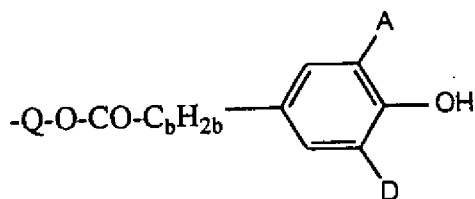
D indica  $C_1-C_8$ -alchile, cicloesile, fenile oppure un gruppo  $CH_2-R_{24}$ ,

X indica idrogeno,  $C_1-C_8$ -alchile oppure uno dei gruppi  $-C_aH_{2a}-S_q-R_{13}$ ,  $-C_bH_{2b}-CO-OR_{14}$ ,  $-CH_2N(R_{21})(R_{22})$



$R_{13}$  indica  $C_1-C_{12}$ -alchile, fenile oppure un gruppo  $-(CH_2)_c-CO-OR_{15}$ ,

$R_{14}$  indica  $C_1-C_{18}$ -alchile oppure indica un gruppo



in cui Q è C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> oppure un gruppo -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-

R<sub>15</sub> indica C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile,

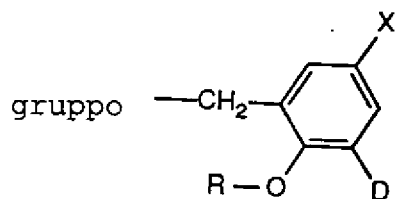
R<sub>21</sub> e R<sub>22</sub> indipendentemente l'uno dall'altro sono idrogeno oppure C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile oppure R<sub>21</sub> e R<sub>22</sub> insieme indicano C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene, che può essere interrotto da -O- oppure da -NH-,

a è 1 oppure 2, b è 1 oppure 2, c è 1 oppure 2 e d è 1, 2 oppure 3 e

R<sub>23</sub> e R<sub>24</sub> indicano -S-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile.

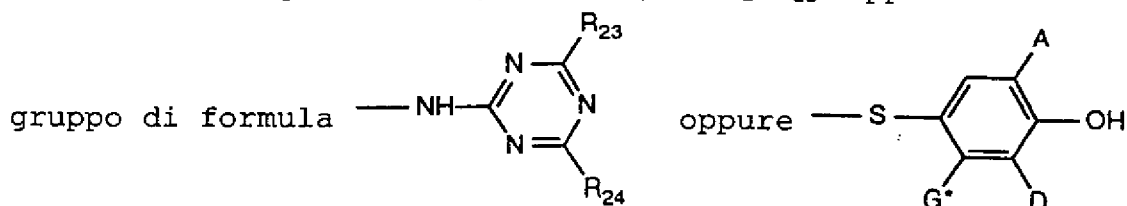
Del tutto particolarmente preferiti come componente (c)(iii)(x) sono composti di formula II', in cui

A indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alchile, -CH<sub>2</sub>-R<sub>23</sub> oppure un



D indica idrogeno oppure C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile,

X indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile, -CH<sub>2</sub>-R<sub>23</sub> oppure un

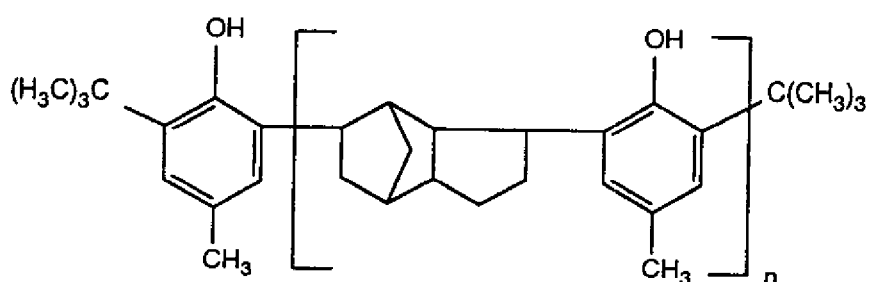


R<sub>23</sub> e R<sub>24</sub> indicano -S-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile.

Nel caso del componente (c)(iii)(x) può trattarsi anche di un derivato del tocoferolo oppure

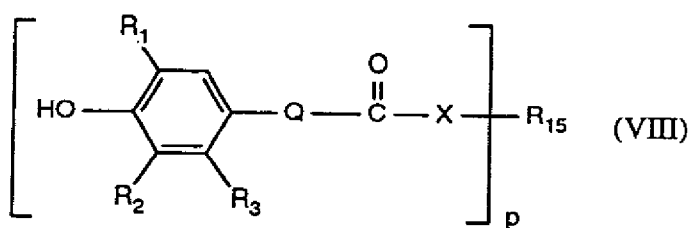
di un derivato della vitamina E, per esempio,  $\alpha$ -tocoferolo,  $\beta$ -tocoferolo,  $\gamma$ -tocoferolo,  $\delta$ -tocoferolo e loro miscele. Tra essi si preferisce la vitamina E tal quale ( $\alpha$ -tocoferolo).

Il componente (c) (iii) x) può anche rappresentare un antiossidante fenolico oligomero del seguente tipo



in cui il peso molecolare medio è compreso tra 600 e 700.

Particolarmente preferite sono composizioni conformi all'invenzione contenenti, come componente (c) (iii) x), un composto di formula VIII



in cui

$R_1$  rappresenta  $C_1$ - $C_{18}$ -alchile,  $C_5$ - $C_{12}$ -cicloalchile, fenile oppure  $C_7$ - $C_9$ -fenilalchile,

$R_2$  indica idrogeno,  $C_1$ - $C_{18}$ -alchile,  $C_5$ - $C_{12}$ -cicloalchile, fenile oppure  $C_7$ - $C_9$ -fenilalchile,

R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno oppure metile

Q indica C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> oppure

$$\begin{array}{c} \text{--- CH}_2 \text{---} \text{---} \text{CH} \text{---} \\ | \\ \text{R}_{14} \end{array}$$

R<sub>14</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alchile,

X indica ossigeno oppure -NH-,

m rappresenta il numero 0, 1, 2 oppure 3,

p indica il numero 1, 2 oppure 4, e

quando p è 1,

R<sub>15</sub> indica C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-alchile oppure C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile e

quando p è 2 e X rappresenta **ossigeno**,

R<sub>15</sub> indica C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene oppure indica C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-

alchilene interrotto da ossigeno oppure da zolfo;

quando p è 2 e X rappresenta -NH-,

R<sub>15</sub> indica un legame diretto, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene o C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-

alchilene interrotto da ossigeno oppure zolfo, e

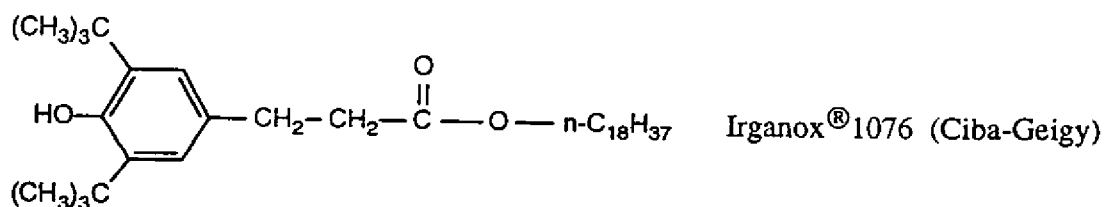
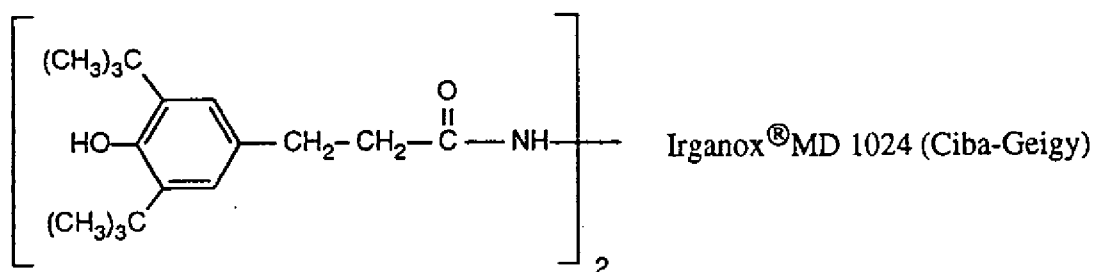
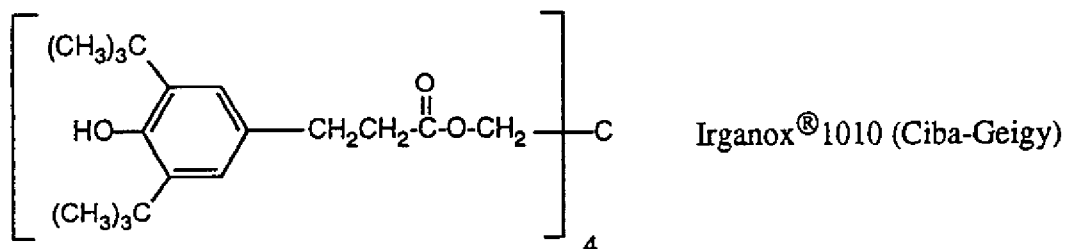
quando p è 4,

R<sub>15</sub> rappresenta C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alcantetraile.

I composti preferiti di formula I oppure II come componente (c)(iii)(x) nelle composizioni conformi all'invenzione sono uguali a quelli indicati nel caso del componente (c)(i).

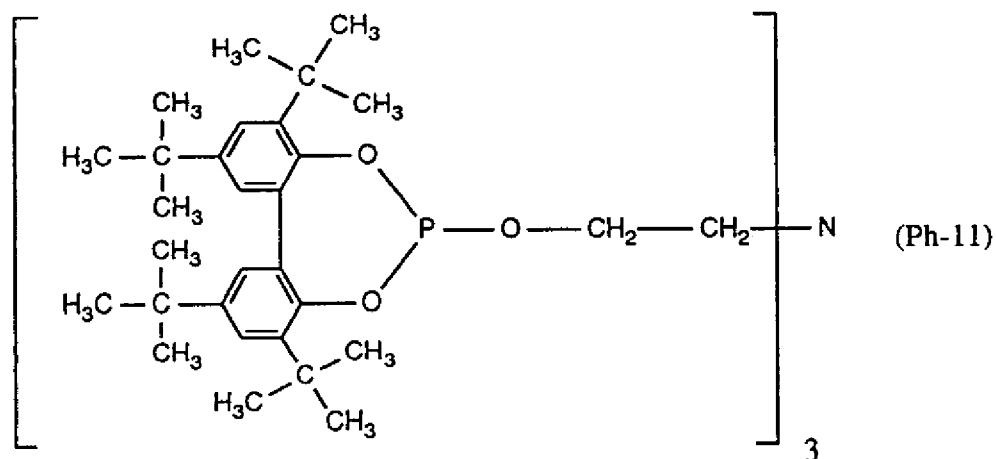
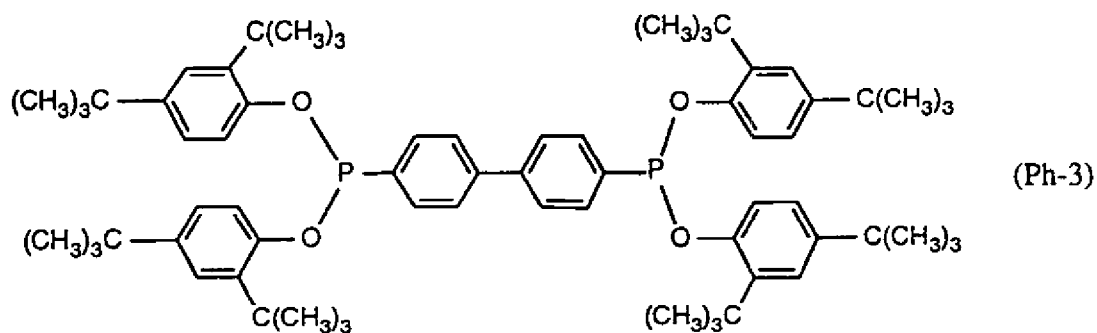
Particolarmente preferite sono composizioni contenenti come componente (c)(iii)(x) composti di formula I, II oppure VIII, in cui R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> indica tert.-butile e m rappresenta 2.

Di interesse del tutto particolare sono composizioni contenenti come componente (c) (iii) (x) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy), Irganox®MD 1024 (Ciba-Geigy) e Irganox® 1076 (Ciba-Geigy).



In particolare si preferiscono composizioni contenenti come componente (c) il componente (i) oppure il componente (iii).

Di interesse del tutto particolare sono composizioni nelle quali il componente (b) indica tris-(2,4-di-tert.-butilfenil)fosfito, bis(2,4-di-tert.-butil-6-metil)etilfosfito oppure un composto di formula Ph-3 oppure Ph-11

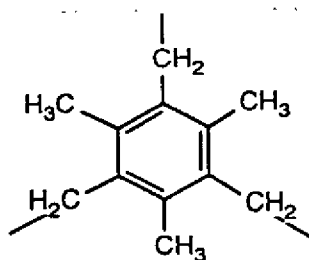


il componente (c) (i) rappresenta un composto di formula I, in cui n rappresenta il numero 3,

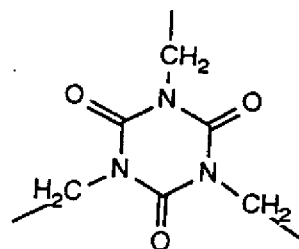
R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> indicano tert.-butile,

R<sub>3</sub> è idrogeno e

R<sub>4</sub> rappresenta

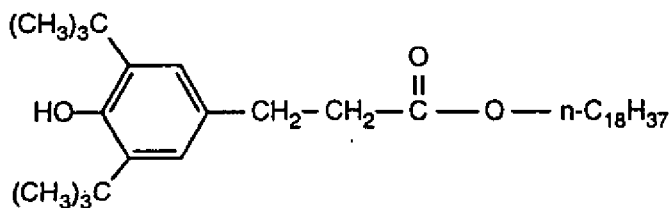
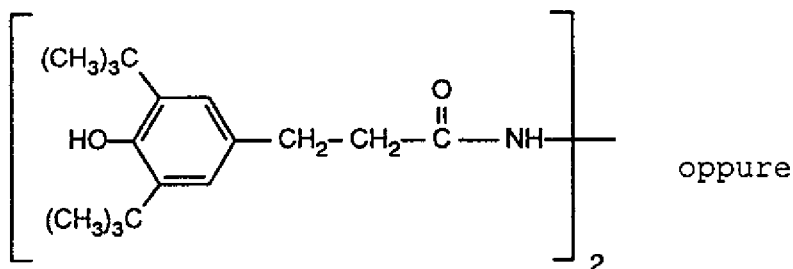
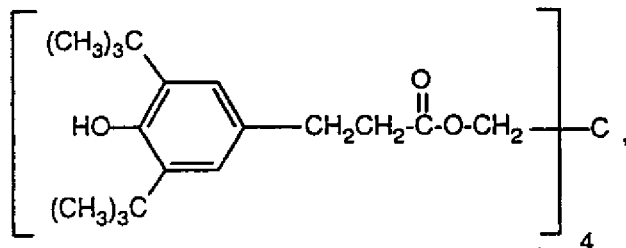


oppure



i componenti (c) (ii) e (c) (iii) (y) indicano prodotti di condensazione lineari oppure ciclici, preparati da N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilendiammina e da 4-tert.-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; oppure un prodotto di condensazione pre-

parato da 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-amminopropilammino)etano; e  
il componente (c) (iii) (x) rappresenta



I componenti (b) e (c) sono adatti per la stabilizzazione di poliolefine che sono in contatto durevole con mezzi estraenti.

Esempi di poliolefine sono:

1. Polimeri di monoolefine e di diolefine, per esempio polipropilene, poliisobutilene, polibutene-1, poli-4-metilpentene-1, poliisoprene oppure polibutadiene e anche polimeri di cicloolefine, come per

esempio di ciclopentene oppure norbornene; inoltre polietilene (che può essere eventualmente reticolato), per esempio polietilene di elevata densità (HDPE), polietilene di elevata densità e di elevato peso molecolare (HDPE-HMW), polietilene di elevata densità e di peso molecolare ultraelevato (HDPE-UHMW), polietilene di media densità (MDPE), polietilene di bassa densità (LDPE), polietilene lineare di bassa densità (LLDPE), (VLDPE) e (ULDPE).

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

a) mediante polimerizzazione a radicali (eventualmente ad alta pressione e ad alta temperatura).

b) per mezzo di un catalizzatore in cui il catalizzatore contiene usualmente uno o più metalli del gruppo IVb, Vb, VIb oppure VIII. Questi metalli possiedono usualmente uno o più ligandi come ossidi, alogenuri, alcolati, esteri, eteri, ammine, gruppi alchilici, alchenilici e/o arilici che possono essere  $\pi$ - oppure  $\sigma$ -coordinati. Questi complessi di metalli possono essere liberi oppure possono essere fissati

su un supporto come per esempio su cloruro di magnesio attivato, cloruro di titanio(III), ossido di alluminio oppure ossido di silicio. Questi catalizzatori possono essere solubili oppure insolubili nel mezzo di polimerizzazione. I catalizzatori possono essere attivi come tali nella polimerizzazione oppure si possono impiegare ulteriori attivatori come per esempio metalloalchili, idruri di metalli, alchilalogenuri di metalli, alchilossidi di metalli oppure alchilossani di metalli, i metalli essendo elementi dei gruppi Ia, IIa e/o IIIa. Gli attivatori possono essere modificati per esempio con ulteriori gruppi di esteri, eteri, ammine oppure gruppi di sililetere. Questi sistemi di catalizzatori vengono indicati usualmente come catalizzatori Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocene oppure catalizzatori a sito singolo (SSC).

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

3. Copolimeri di monoolefine e diolefine tra di loro oppure con altri monomeri vinilici come per

esempio copolimeri etilene-propilene, polietilene lineare di bassa densità (LLDPE) e miscele di questo con polietilene di bassa densità (LDPE), copolimeri propilene-butene-1, copolimeri propilene-isobutilene, copolimeri etilene-butene-1, copolimeri etilene-esene, copolimeri etilene-metilpentene, copolimeri etilene-eptene, copolimeri etilene-ottene, copolimeri propilene-butadiene, copolimeri isobutilene-isoprene, copolimeri etilene-alchilacrilato, copolimeri etilene-alchilmetacrilato, copolimeri etilene-vinilacetato e loro copolimeri con monossido di carbonio oppure copolimeri etilene-acido acrilico e loro sali (ionomeri), e anche terpolimeri di etilene con propilene e con un diene, come esadiene, dicitlopentadiene oppure etilidennorbornene, inoltre miscele di tali copolimeri tra di loro e con i polimeri citati sotto 1), per esempio polipropilene/copolimeri etilene-propilene, LDPE/copolimeri etilene-vinilacetato, LDPE/copolimeri etilene-acido acrilico, LLDPE/copolimeri etilene-vinil acetato, LLDPE/copolimeri etilene-acido acrilico e copolimeri polialchilene/monossido di carbonio strutturati in modo alternato oppure in modo statistico e loro miscele con altri polimeri come per esempio poliammidi.

4. Resine di idrocarburi (per esempio C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) ivi comprese loro modificazioni idrogenate (per esempio resine adesivanti) e miscele di polialchileni e di amido.

Poliiolefine preferite sono polietilene oppure polipropilene e loro copolimeri con mono- e di-olefine.

In particolare, si deve mettere in evidenza l'azione della miscela stabilizzante contenente un componente (b) ed un componente (c) contro una degradazione ossidativa e termica di poliolefine come avviene all'atto della lavorazione di materie termoplastiche. Le poliolefine così stabilizzate si distinguono inoltre per essere dotate di un'eccellente resistenza chimica nei confronti di mezzi estraenti che si trovano in contatto durevole.

Preferibilmente, il componente (b) viene aggiunto alla poliolefina da stabilizzare in una quantità di 0,02 fino a 0,6%, in particolare 0,05 fino a 0,2% ed il componente (c) viene aggiunto in una quantità di 0,02 fino a 1,0%, in particolare di 0,05 fino a 0,3%, riferito al peso della poliolefina da stabilizzare.

Se, come componente (c) si impiega la miscela di componente (c)(iii), preferibilmente si aggiunge il

componente (c)(iii)(x) alla poliolefina da stabilizzare in una quantità di 0,02 fino a 0,5%, in particolare di 0,05 fino a 0,2%, e si aggiunge il componente (c)(iii)(y) in una quantità di 0,02 fino a 1,0%, in particolare di 0,05 fino a 0,3%, riferito al peso della poliolefina da stabilizzare.

Oltre ai componenti (b) e (c) le composizioni conformi all'invenzione possono contenere ulteriori costabilizzanti (additivi), per esempio i seguenti:

1. Antiossidanti

1.1 Monofenoli alchilati per esempio, 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenolo, 2-tert.-butil-4,6-dimetilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-etilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-n-butilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-iso-butilfenolo, 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenolo, 2-( $\alpha$ -metilcicloesil)-4,6-dimetilfenolo, 2,6-di-ottadecil-4-metilfenolo, 2,4,6-tri-cicloesilfenolo, 2,6-di-tert.butil-4-metossimetilfenolo, nonilfenoli lineari o ramificati, nella catena laterale come per esempio 2,6-di-nonil-4-metilfenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undec-1'-il)-fenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-eptadec-1'-il)-fenolo, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il)-fenolo e loro miscele.

1.2. Alchiltiometilfenoli, per esempio, 2,4-di-ottiltiometil-6-terz-butilfenolo, 2,4-diottiltio-

metil-6-metilfenolo, 2,4-di-ottiltiometil-6-etilfenolo, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenolo.

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

1.4. Tocoferoli, per esempio  $\alpha$ -tocoferolo,  $\beta$ -tocoferolo,  $\gamma$ -tocoferolo,  $\delta$ -tocoferolo e loro miscele (vitamina E).

1.5 Tiodifenileteri idrossilati, per esempio 2,2'-tio-bis-(6-tert.butil-4-metilfenolo), 2,2'-tio-bis-(4-ottilfenolo), 4,4'-tio-bis-(6-tert.butil-3-metilfenolo), 4,4'-tio-bis-(6-tert.butil-2-metilfenolo), 4,4'-tio-bis-(3,6-di-sec-amilfenolo), 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-idrossifenil)-disolfuro.

1.6 Alchiliden-bisfenoli, per esempio, 2,2'-metilen-bis-(6-tert.butil-4-metilfenolo), 2,2'-metilen-bis-(6-tert.butil-4-etilfenolo), 2,2'-metilen-bis-[4-metil-6-( $\alpha$ -metilcicloesil)-fenolo], 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-cicloesilfenolo), 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4-metilfenolo), 2,2'-metilen-

bis-(4,6-di-terz.butilfenolo), 2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-terz.butilfenolo), 2,2'-etiliden-bis-(6-tert.butil-4-isobutilfenolo), 2,2'-metilen-bis-[6-( $\alpha$ -metilbenzil)-4-nonilfenolo], 2,2'-metilen-bis-[6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzil)-4-nonilfenolo], 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-tert.butilfenolo), 4,4'-metilen-bis-(6-tert.butil-2-metilfenolo), 1,1-bis-(5-tert.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-butano, 2,6-bis-(3-tert.butil-5-metil-2-idrossibenzil)-4-metilfenolo, 1,1,3-tris-(5-tert.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-butano, 1,1-bis-(5-tert.butil-4-idrossi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etileneglicol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butil-4'-idrossifenil)-butirrato], bis-(3-tert.butil-4-idrossi-5-metil-fenil)-diciclopentadiene, bis-[2-(3'-tert.butil-2'-idrossi-5'-metilbenzil)-6-tert.butil-4-metil-fenil]-tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-idrossifenil)-butano, 2,2-bis-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenil)-propano, 2,2-bis-(5-tert.-butil-4-idrossi-2-metil-fenil)-4-n-dodecilmercapto-butano, 1,1,5,5-tetra-(5-terz.-butil-4-idrossi-2-metilfenil)-pentano.

1.7. O-, N- e S-benzilcomposti, per esempio 3,5,3',5'-tetra-terz.-butil-4,4'-diidrossi-dibenzil-etero, ottadecil-4-idrossi-3,5-dimetilbenzil-mercaptoacetato, tridecil-4-idrossi-3,5-di-terz.butilben-

zil-mercaptoacetato, tris-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzil)-ammina, bis-(4-tert.-butil-3-idrossi-2,6-dimetilbenzil)-ditiotereftalato, bis-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzil)-solfuro, isoottil-3,5-di-terz.-butil-4-idrossibenzil-mercaptoacetato.

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

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

1.10. Composti triazinici, per esempio 2,4-bis-ottilmercapto-6-(3,5-di-terz-butil-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina, 2-ottilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terz.-butil-4-idrossianilino)-1,3,5-triazina, 2-ottilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenossi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenossi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-

terz-butil-4-idrossibenzil)-isocianurato, 1,3,5-tris-(4-terz-butil-3-idrossi-2,6-di-metilbenzil)-isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil-etil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-esaidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-dicicloesil-4-idrossibenzil)-isocianurato.

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

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

1.13 Esteri dell'acido  $\beta$ -(3,5-di-tert.butil-4-idrossifenil)-propionico con alcoli monovalenti oppure plurivalenti, come per esempio con metanolo, etanolo, n-ottanolo, i-ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietileneglicol, trietileneglicol, pentaeritrite,

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

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

1.15. Esteri dell'acido  $\beta$ -(3,5-dicicloesil-4-idrossifenil)-propionico con alcoli monovalenti oppure plurivalenti come per esempio con metanolo, etanolo, ottanolo, ottadecanolo, 1,6-esandiolo, 1,9-nonandiolo, etilenglicol, 1,2-propandiolo, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrite, tris-(idrossietil)-isocianurato, N,N'-bis-(idrossietil)-diammide

dell'acido ossalico, 3-tiaundecanolo, 3-tiapentadecanolo, trimetilesandiolo, trimetilolpropano, 4-idrossimetil-1-fosfa-2,6,7-triossabiciclo[2.2.2]-ottano.

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

1.17. Ammide dell'acido  $\beta$ -(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil)-propionico come per esempio, N,N'-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-esametildiammina, N,N'-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-trimetildiammina, N,N'-bis-(3,5-di-terz-butil-4-idrossifenilpropionil)-idrazina, N,N'-bis[2-(3[3,5-di-terz-butil-4-idrossifenil]-propionilossi)etil]ossammide.

1.18. Acido ascorbico (vitamina C).

1.19 Antiossidanti amminici: N,N'-di-isopropil-p-fenilendiammina, N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiammina, N,N'-bis-(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilendiammina, N,N'-bis-(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiammina, N,N'-bis(1-metil-eptil)-p-fenilendiammina, N,N'-dicicloesil-p-fenilendiammina, N,N'-difenil-p-fenilendiammina, N,N'-di-(naftil-2)-p-fenilendiammina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-(1,3-dimetil-butyl)-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-(1-metil-eptil)-N'-fenil-p-fenilendiammina, N-cicloesil-N'-fenil-p-fenilendiammina, 4-(p-toluen-solfonammido)-difenilammina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiammina, difenilammina, N-allildifenilammina, 4-isopropossi-difenilammina, N-fenil-1-naftilammina, N-(4-terz-ottilfenil)-1-naftilammina, N-fenil-2-naftilammina, difenilammina ottilata, per esempio p,p'-di-tert-ottildifenilammina, 4-n-butylamminofenolo, 4-butirril-ammino-fenolo, 4-nonanoil-ammino-fenolo, 4-dodecanoilammino-fenolo, 4-ottadecanoil-ammino-fenolo, di-(4-metossifenil)-ammina, 2,6-di-tert-butyl-4-dimetilammino-metilfenolo, 2,4'-diammino-difenilmetano, 4,4'-diammino-difenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diammino-difenilmetano, 1,2-di-[(2-metil-fenil)-ammino]-etano, 1,2-di-(fenilammino)-propano, (o-tolil)-biguanide, di-[4-

(1',3'-dimetil-butil)-fenil]ammina, N-fenil-1-naftilammina tert-ottilata, miscela di tert-butil/tert-ottildifenilammine monoalchilate e dialchilate, miscela di nonildifenilammine mono- e dialchilate, miscela di dodecildifenilammine mono- e di-alchilate, miscela di isopropil/isoesil-difenilammine monoalchilate e dialchilate, miscele di tert-butildifenilammine monoalchilate e dialchilate, 2,3-diidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, miscela di tert-butil/tert.ottil-fenotiazine mono- e dialchilate, miscela di tert.-ottilfenotiazine mono- e dialchilate, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diamminobut-2-ene, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-esametildiammina, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-one, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-olo.

## 2. Agenti che assorbono la luce UV ed agenti fotoprotettori

2.1. 2-(2'-idrossifenil)-benzotriazoli, come, per esempio, 2-(2'-idrossi-5'-metilfenil)benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(5'-terz-butil-2'-idrossifenil)benzotriazolo, 2-(2'-idrossi-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenil)-benzotriazolo, 2-[3',5'-di-terz.butil-

2'-idrossifenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-sec-butil-5'-terz-butil-2'-idrossifenil)-benzotriazolo, 2-(2'-idrossi-4'-ottossifenil)-benzotriazolo, 2-(3',5'-di-terz-amil-2'-idrossifenil)-benzotriazolo, 2-(3',5'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzil)-2'-idrossifenil)benzotriazolo, miscela di 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-5'-[2-(2-etilesilossi)carboniletil]-2'-idrossifenil)-5-clorobenzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-metossicarboniletil)fenil)-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-ottilossicarboniletil)fenil)-benzotriazolo, 2-(3'-terz-butil-5'-[2-(2-etilesilossi)carboniletil]-2'-idrossifenil)-benzotriazolo, 2-(3'-dodecil-2'-idrossi-5'-metilfenil)-benzotriazolo e 2-(3'-terz-butil-2'-idrossi-5'-(2-isoottilossicarboniletil)fenil)-benzotriazolo, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-6-benzotriazol-2-il-fenolo]; prodotto di transesterificazione di 2-[3'-terz-butil-5'-(2-metossicarboniletil)-2'-idrossi-fenil]-benzotriazolo con polietilenglicol 300;  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$  con R = 3'-terz-butil-4'-idrossi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenile.

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

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

2.4. Acrilati, come per esempio, estere etilico oppure estere isoottilico dell'acido  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilico, estere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbometossicinnamico, estere metilico oppure estere butilico dell'acido  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metossicinnamico, estere metilico dell'acido  $\alpha$ -carbometossi-p-metossi-cinnamico, N-( $\beta$ -carbometossi- $\beta$ -ciano-vinil)-2-metil-indolina.

2.5. Composti del nichel, come per esempio,

complessi con il nichel del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenolo], come il complesso 1:1 oppure il complesso 1:2, eventualmente con ulteriori ligandi come n-butyl-ammina, trietanolammina, oppure N-cicloesil-dietanolammina, dibutilditiocarbammato di nichel, sali di nichel di esteri monoalchilici dell'acido 4-idrossi-3,5-di-tert.-butylbenzilfosfonico come dell'estere metilico oppure etilico, complessi del nichel di chetossime, come della 2-idrossi-4-metil-fenil-undecilchetossima, complessi con il nichel del 1-fenil-4-lauroil-5-idrossi-pirazolo eventualmente con ulteriori legandi.

2.6 Ammine dotate di impedimento sterico, come  
per esempio, bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-sebacato, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-succinato, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-sebacato, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-estere dell'acido n-butyl-3,5-di-tert.-butyl-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)-esametildiammina e dalla 4-tert.ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris-

(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrilotriacetato,  
tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-  
butantetranoato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-  
tetrametilpiperazinone), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrame-  
tilpiperidina, 4-stearilossi-2,2,6,6-tetrametil-  
piperidina, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-  
butil-2-(2-idrossi-3,5-di-terz.-butil-benzil)-malo-  
nato, 3-n-ottil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triaza-spiro  
[4.5]decan-2,4-dione, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-tetra-  
metilpiperidil)-sebacato, bis-(1-ottilossi-2,2,6,6-  
tetrametilpiperidil)-succinato, prodotto di conden-  
sazione di N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-  
esametilendiammina e 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-  
triazina, prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-  
(4-n-butilammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-  
triazina e di 1,2-bis-(3-amminopropilammino)etano,  
prodotto di condensazione di 2-cloro-4,6-di-(4-n-  
butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-  
triazina e di 1,2-bis-(3-ammino-propilammino)-etano,  
8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triaza-  
spiro-[4.5]decan-2,4-dione, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-  
tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-dione, 3-  
dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-pirro-  
lidin-2,5-dione, miscela di 4-esadecilossi- e 4-  
stearilossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, prodotto di

condensazione di N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametildiammina e di 4-cicloesilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, prodotto di condensazione di 1,2-bis-(3-amminopropilammino)-etano e di 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, e anche di 4-butilammino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS N. di registrazione [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)n-dodecil-succinimide, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)n-dodecilsuccinimide, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-ossa-3,8-diaza-4-osso-spiro[4.5]decano, prodotto di trans-esterificazione di 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloudecil-1-ossa-3,8-diaza-4-ossospiro[4.5]-decano e di epicloroidrina.

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

2.8. 2-(2-idrossifenil)-1,3,5-triazine, come per esempio 2,4,6-tris(2-idrossi-4-ottilossifenil)-

1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-di-idrossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis-(2-idrossi-4-propilossifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-ottilossifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-dodecilossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-tridecilossifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-butilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-ottilossi-propilossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-dodecilossi/tridecilossi-2-idrossi-propossi)-2-idrossifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-idrossi-4-(2-idrossi-3-dodecilossi-propossi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-esilossi)-fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossi-4-metossifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-idrossi-4-(3-butossi-2-idrossi-propossi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-idrossifenil)-4-(4-metossifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina.

3. Disattivatori di metalli, come per esempio, N,N'-difenil-diammide dell'acido ossalico, N-

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

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

cina, bis-(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)-metilfosfito, bis-(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)-etilfosfito.

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

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

7. Composti tiosinergici, come per esempio estere dilaurilico dell'acido tiodipropionico oppure estere distearilico dell'acido tiodipropionico.

8. Composti che distruggono i perossidi, come per esempio esteri dell'acido  $\beta$ -tio-dipropionico, per esempio l'estere laurilico, stearilico, miristilico oppure tridecilico, mercaptobenzimidazolo, il sale di zinco del 2-mercaptobenzimidazolo, dibutil-ditiocarbammato di zinco, diottadecildisolfuro, pentaeritrite-tetrakis( $\beta$ -dodecilmercapto)-propionato.

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

10. Agenti co-stabilizzanti basici, come per esempio melammina, polivinilpirrolidone, dician-diammide, 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, beenato di magnesio, stearato di magnesio, ricinoleato di sodio, palmitato di potassio, pirocatechinato di antimonio oppure pirocatechinato di stagno.

11. Agenti di nucleazione, come per esempio sostanze inorganiche, per esempio talco, ossidi di metalli come biossido di titanio oppure ossido di

magnesio, fosfati, carbonati oppure solfati, preferibilmente di metalli alcalino-terrosi; composti organici come acidi monocarbossilici oppure policarbossilici e anche loro sali come per esempio acido 4-tert-butilbenzoico, acido adipico, acido difenilacetico, succinato di sodio oppure benzoato di sodio; composti polimeri come per esempio copolimeri ionici ("ionomeri").

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

13. Ulteriori additivi, come per esempio plastificanti, lubrificanti, emulsionanti, pigmenti, additivi reologici, catalizzatori, agenti ausiliari dello stendimento, agenti sbiancanti ottici, agenti di protezione nei confronti della fiamma, antistatici, propellenti.

14. Benzofuranoni oppure indolinoni, come per esempio sono descritti in US-A-4 325 863, US-A-4 338 244, US-A-5 175 312, US-A-5 216 052, US-A-5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 oppure EP-A-0 591 102, oppure 3-[4-(2-

acetossietossi)fenil]-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-stearoilossietossi)fenil]-benzofuran-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-idrossietossi]-fenil)-benzofuran-2-one], 5,7-di-tert-butil-3-(4-etossifenil)benzofuran-2-one, 3-(4-acetossi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-one, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloilossi-fenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-one.

Gli agenti costabilizzanti, ad eccezione delle cariche e degli agenti di rinforzo (punto 12 dell'elenco) vengono aggiunti alla poliolefina per esempio in concentrazioni di 0,01 fino a 10%, riferito al peso totale della poliolefina da stabilizzare.

Le cariche e gli agenti di rinforzo (punto 12 dell'elenco) come per esempio talco, carbonato di calcio, mica oppure caolino, vengono aggiunti alla poliolefina per esempio in concentrazioni di 0,01 fino a 40%, riferito al peso totale della poliolefina da stabilizzare.

Le cariche e gli agenti di rinforzo (punto 12 dell'elenco) come per esempio idrossidi di metalli, in particolare idrossido di alluminio oppure idrossido di magnesio, vengono aggiunti alla poliolefina per esempio in concentrazioni di 0,01

fino a 60%, riferito al peso totale della poliolefina da stabilizzare.

Si aggiunge nero-fumo come carica alla poliolefina opportunamente in concentrazioni di 0,01 fino a 5%, riferito al peso totale della poliolefina da stabilizzare.

Fibre di vetro come agenti di rinforzo vengono aggiunte alla poliolefina opportunamente in concentrazioni di 0,01 fino a 20%, riferito al peso totale della poliolefina da stabilizzare.

Ulteriori composizioni preferite contengono, oltre ai componentui (a), (b) e (c) ancora ulteriori additivi, in particolare sostanze che assorbono i raggi ultravioletti e mezzi di protezione contro la luce (punto 2 dell'elenco); ammidi dell'acido  $\beta$ -(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenil)-propionico (disattivatore di metalli, punto 1.17 dell'elenco); agenti di nucleazione (punto 11 dell'elenco) e/o cariche ed agenti di rinforzo (punto 12 dell'elenco).

Di particolare interesse, come ulteriori additivi sono disattivatori di metalli, per esempio N,N'-bis(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenilpropionil)-idrazina [Irganox® MD1024 (Ciba-Geigy)] oppure N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenil]propionilossi)etil]ossammide [Naugard® XL-1 (Uniroyal)].

L'incorporazione dei componenti (b) e (c), e anche eventualmente di ulteriori additivi nella poliolefina viene effettuata secondo metodi noti, per esempio prima oppure durante la formatura, oppure anche mediante applicazione della miscela di stabilizzanti sciolta oppure dispersa sulla poliolefina, eventualmente con successiva evaporazione del solvente. La miscela di stabilizzanti dei componenti (b) e (c) può venire aggiunta alle poliolefine da stabilizzare anche sotto forma di una mescola-madre che li contiene, per esempio, in una concentrazione di 2,5 fino a 25% in peso.

Le miscele di stabilizzanti dei componenti (b) e (c) possono venire aggiunte anche prima oppure durante la polimerizzazione, oppure prima della reticolazione.

Le miscele di stabilizzanti dei componenti (b) e (c) possono venire incorporate nella poliolefina da stabilizzare in forma pura oppure incapsulati in cere, oli oppure polimeri.

I componenti (b) oppure (c) oppure loro miscele possono anche venire applicati a spruzzo sulla poliolefina da stabilizzare. Essi sono in grado di diluire altri additivi (per esempio gli additivi tradizionali indicati sopra) oppure loro masse fuse,

in modo che essi possono venire applicati a spruzzo anche insieme con questi additivi sulla poliolefina da stabilizzare. Particolarmente vantaggiosa è l'aggiunta mediante applicazione a spruzzo nel corso della disattivazione dei catalizzatori di polimerizzazione, potendosi impiegare per l'applicazione a spruzzo, per esempio il vapore impiegato per la disattivazione.

Nel caso di poliolefine polimerizzate sotto forma di sfere può essere vantaggioso per esempio applicare i componenti (b) oppure (c), mediante applicazione a spruzzo, eventualmente insieme con altri additivi.

Le poliolefine così stabilizzate possono venire impiegate nelle forme più diverse, in particolare sotto forma di pezzi stampati di poliolefine a strati spessi, che sono in contatto durevole con mezzi estraenti, per esempio, tubi per liquidi oppure per gas, fogli, geomembrane, piccoli nastri, profilati oppure serbatoi.

La presente invenzione riguarda anche un procedimento per la stabilizzazione di pezzi stampati di poliolefine a strati densi, che sono in contatto durevole con mezzi estraenti, il quale è caratterizzato dal fatto che, in questi, si incorpora

almeno una miscela contenente un componente (b) ed un componente (c) oppure la si applica su questi.

Si preferisce un procedimento per la stabilizzazione di pezzi stampati di poliolefine a strati spessi che sono in contatto durevole con mezzi estraenti, in cui i pezzi stampati di poliolefine a strati spessi presentano uno spessore dello strato di 1 fino a 50 mm, in particolare di 1 fino a 30 mm, per esempio di 2 fino a 10 mm.

Di particolare interesse è anche un procedimento per la stabilizzazione di pezzi stampati di poliolefine a strati spessi che sono in contatto durevole con mezzi estraenti, in cui i pezzi stampati di poliolefine a strati spessi sono tubi oppure geomembrane.

Con il termine geomembrane si intendono fogli che vengono impiegati per esempio in discariche di rifiuti e che devono presentare una durata che arriva fino a 300 anni.

Mezzi estraenti sono per esempio sostanze inorganiche oppure organiche liquide oppure gassose.

Sostanze inorganiche gassose sono per esempio ossigeno, azoto, ossidi di azoto, per esempio NO, gas esilarante oppure NO<sub>2</sub>; ossidi di zolfo per esempio biossido di zolfo; alogeni, per esempio fluoro oppure

cloro; acidi di Brönstedt, per esempio acido fluoridrico, acido cloridrico, acido bromidrico, acido iodidrico oppure acido cianidrico; oppure basi, per esempio ammoniaca.

Sostanze organiche gassose sono per esempio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcani, per esempio metano, etano, propano oppure butano; monossido di carbonio; biossido di carbonio; oppure fosgene.

Sostanze inorganiche **liquide** sono per esempio acqua, acqua potabile clorurata oppure soluzioni acquose saline, per esempio soluzioni di cloruro di sodio (salamoia) oppure soluzioni di solfato di sodio; bromo; alogenuri di acidi, per esempio tetracloruro di titanio, cloruro di tionile, nitrosilcloruro oppure trimetilsililcloruro; soluzioni acquose di alcali caustico, per esempio soluzione acquosa di soda caustica (NaOH), soluzione acquosa di potassa caustica (KOH), soluzione acquosa di ammoniaca, soluzione acquosa di bicarbonato di sodio oppure soluzione acquosa di soda.

Sostanze organiche liquide sono per esempio solventi organici oppure reagenti organici liquidi.

Solventi organici sono per esempio idrocarburi alifatici, per esempio pentano, esano, eptano, ottano, benzina, nonano oppure decano; alcoli, per

esempio metanolo, etanolo, isopropanolo, butanolo, pentanolo, alcol amilico, cicloesano, pentaeritrite, etilenglicol, etilendiglicol, metilcellosolve, polietilenglicol oppure glicerina; chetoni, per esempio acetone, dietilchetone, metiletilchetone, difeniletero oppure cicloesanone; eteri, per esempio dietiletero, dibutiletero, tetraidrofurano oppure diossano; idrocarburi aromatici per esempio benzolo, toluolo oppure xilolo; solventi eterociclici per esempio furano, piridina, 2-6-lutidina oppure tiofene; solventi dipolari aprotici, per esempio dimetilformammide, dietilacetammide oppure acetone nitrile; oppure tensioattivi.

Mezzi estraenti secondo la presente invenzione sono anche miscele e soluzioni, in particolare miscele, emulsioni oppure soluzioni acquose di sostanze inorganiche ed organiche liquide oppure gassose secondo l'elenco di cui sopra. Di particolare interesse sono quei mezzi estraenti che sono importanti nell'industria chimica oppure in discariche di rifiuti.

Una forma di realizzazione preferita della presente invenzione è pertanto l'impiego di una miscela contenente un componente (b) ed un componente (c) per la stabilizzazione di pezzi stampati di

poliolefine a strati spessi, che sono in contatto durevole con mezzi estraenti.

Gli esempi che seguono illustrano ulteriormente l'invenzione. Indicazioni in parti oppure in percentuali si riferiscono al peso.

**Esempio 1:** Stabilità di polietilene stabilizzato con un componente (b) e con un componente (c) (i) che è in contatto durevole con acqua.

Il polietilene impiegato, non stabilizzato, di media densità (PE-MD) possiede le proprietà riportate nella tabella 1.

**Tabella 1:** Proprietà del polietilene a 23°C

Proprietà	Valore	Unità	Metodo di prova
Densità	0,934	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1872
MFI 190/2,16	0,15	g/10 min	ISO 1133
MFI 190/5,00	0,55	g/10 min	
Tensione di stiramento $\sigma_s$	18	N/mm <sup>2</sup>	ISO 6259
Allungamento a stiramento $\epsilon_s$	9	%	ISO 6259
Allungamento a rottura $\epsilon_r$	>600	%	ISO 6259
Modulo tangenziale	550	N/mm <sup>2</sup>	ISO 6259
Durezza	58	Shore D	ISO 868
Temperatura di Vitac	118	°C	ISO 306 A-50
Temperatura della massa fusa di cristalliti	123-127	°C	DSC

Al polietilene-polimero prelevato direttamente dal reattore si aggiungono a secco 0,1% in peso di stearato di calcio e gli agenti stabilizzanti

elencati nella tabella 2 e si lavorano in un miscelatore per cartone (tipo 20) per due minuti (esempi 1a, 1b e 1c).

**Tabella 2:**

Esempio	Stabilizzante	Quantità (% in peso)	Composizione molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 1a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,1	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,1	1178	110-125
Esempio 1b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,1	647	180-185
	Irganox 1330 <sup>c)</sup>	0,1	775	241-245
Esempio 1c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,1	647	180-185
	Irganox 3114 <sup>d)</sup>	0,1	784	218-223

a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) indica tris(2,4-di-tert.-butilfenil)fosfito (formula Ph-2, pagina 13).

b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) indica l'estere della pentaeritrite dell'acido 3-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenilpropionico (formula vedi pagina 69).

c) Irganox® 1330 (Ciba-Geigy) indica 1,3,5-tris-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossibenzil)-2,4,6-trimetilbenzolo (formula vedi pagina 18).

d) Irganox® 3114 (Ciba-Geigy) indica 1,3,5-tris-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossibenzil)-isocianurato (formula vedi pagina 19).

In un apparecchio per estrusione della Ditta Dolci, Milano (caratteristiche geometriche delle coclee: L/d = 35, numero di giri delle coclee: 55

giri/minuto, temperatura massima degli ugelli: 190°C, raffreddamento della zona di alimentazione), la poliolefina stabilizzata viene omogeneizzata e viene lavorata ottenendo così circa 60 kg di granulato per ogni formulazione. Per le prove di estrazione in acqua, dal granulato delle singole formulazioni (esempi 1a, 1b e 1c) impiegando i parametri di funzionamento della macchina indicati nella tabella 3.

**Tabella 3:** Parametri di funzionamento della macchina per lastre di prova

Tempo di fusione (minuti)	4
Temperatura della pressa (°C)	180
Forza della pressa (kN)	100
Tempo di pressatura (minuti)	4
Tempo di raffreddamento (minuti)	5
Mezzo di raffreddamento	Acqua

con una pressa a piatti da 200 mm x 150 mm x 2 mm si pressano grosse lastre di prova. Per facilitare la possibilità di estrazione dallo stampo delle lastre di prova, si effettua il processo di pressatura tra due fogli di alluminio.

Le prove di estrazione degli stabilizzanti vengono effettuate con acqua deionizzata. La termoregolazione del contenitore di estrazione viene effettuata nel forno a circolazione d'aria della Ditta Heraeus (Hanau, Germania) con uno spostamento

massimo della temperatura di 1,5°C. Per le prove di estrazione al di sotto del punto di ebollizione dell'acqua, si impiegano recipienti di vetro. Con una temperatura dell'acqua di 105°C, si impiegano contenitori a pressione di acciaio inossidabile. A causa del pericolo di una sovrasaturazione dello stabilizzante nell'acqua, la quantità di liquido per la prova viene stabilita a circa 400 ml con circa 70 g di polimero e l'acqua viene sostituita con acqua fresca ad intervalli di tempo regolari, in particolare dopo ciascun prelievo del campione.

Le lastre di prova vengono esposte fino 16032 ore (668 giorni) alle condizioni sperimentali descritte sopra. Terminata la prova di estrazione, si determina la temperatura di ossidazione ( $T_{ox}$ ) delle lastre di prova. La determinazione della temperatura di ossidazione viene effettuata per mezzo di un apparecchio 'DuPont-Instrument 910 Differential Scanning Calorimeter' della Ditta TA Instrument (Alzenau, Germania) e usando una quantità di campioni di 5-10 mg e questo apparecchio descrive l'inizio della decomposizione termica del campione di poli-olefina nella prova dinamica. Queste prove dinamiche vengono effettuate in crogioli di alluminio aperti con una velocità di riscaldamento di 10°C/minuto ed

una temperatura di inizio di 30°C in atmosfera normale. Per l'intervallo di temperature che arriva fino a 260°C si impiega, come standard di taratura, indio (temperatura di fusione  $T_g = 156,8^\circ\text{C}$ ; entalpia di fusione  $\Delta H_g = 26,8 \text{ J/g}$ ). Quanto più elevata è la temperatura di ossidazione ( $T_{ox}$ ), tanto meglio sono stabilizzate le poliolefine e tanto più stabili sono le poliolefine nei confronti dell'acqua estraente che è in durevole contatto con le poliolefine. I risultati sono raccolti nelle tabelle 4 e 5.

**Tabella 4:** Prova di estrazione con acqua a 95°C

Durata dell'estrazione (ore)	Temperatura dell'ossidazione ( $T_{ox}$ ) in °C		
	Esempio 1a	Esempio 1b	Esempio 1c
0	256,9	255,1	247,4
2112	231,9	247,3	242,7
4272	223,5	245,6	241,1
7488	220,1	243,1	235,2
16032	214,4	236,2	227,2

**Tabella 5:** Prova di estrazione con acqua a 105°C

Durata dell'estrazione (ore)	Temperatura dell'ossidazione ( $T_{ox}$ ) in °C		
	Esempio 1a	Esempio 1b	Esempio 1c
0	256,9	255,1	247,4
1915	237,4	240,9	238,1
4080	216,8	231,5	234,5
6000	216,5	222,2	230,5

**Esempio 2:** Stabilità di polietilene stabilizzato con un componente (b) e con un componente (c) (iii) che in contatto durevole con acqua.

In analogia all'esempio 1, gli agenti stabilizzanti riportati nella tabella 6 vengono incorporati nel polietilene di densità media (PE-MD) (esempi 2a, 2b e 2c).

**Tabella 6:**

Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Composizione molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 2a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125
Esempio 2b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 944LD <sup>c)</sup>	0,20	>2500	120-150
Esempio 2c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119FL/10 <sup>b)</sup>	0,20	2286	115-150

- a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) indica tris(2,4-di-tert.-butilfenil)fosfito (formula Ph-2, pagina 13).
- b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) indica l'estere della pentaeritrite dell'acido 3-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenilpropionico (formula vedi pagina 69).
- c) Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy) indica prodotti di condensazione lineari oppure ciclici preparati da N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)esametilendiammina e da 4-tert.-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina (formula ammina P, pagina 57).
- d) Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy) indica un prodotto di condensazione preparato da 2-cloro-

4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e da 1,2-bis(3-amminopropilammino)etano (formula 76, ammina J, pagina 43/44).

In analogia all'esempio 1, si espongono le lastre di prova di polietilene stabilizzate, in un periodo di tempo che arriva fino a 16030 ore (668 giorni) alle condizioni di estrazione con acqua a 95°C descritte nell'esempio 1. Terminata la prova di estrazione si determina la resistenza alla rottura delle lastre di prova espressa in Mega-Pascal (MPa). La resistenza alla rottura viene misurata utilizzando la bacchetta normalizzata S2 secondo DIN 53504. Le prove di trazione vengono effettuate al più presto 24 ore dopo che i rispettivi provini sono stati tirati fuori dal bagno ad acqua, a temperatura ambiente. La velocità di trazione è 200 mm/minuto. Quanto più elevati sono i valori di resistenza alla trazione, tanto meglio stabilizzate sono le poliolefine e tanto più stabili sono le poliolefine nei confronti di acqua estraente che è in contatto durevole con le poliolefine. I risultati sono raccolti nella tabella 7.

**Tabella 7:** Prove di estrazione con acqua a 95°C

Durata dell'estrazione (ore)	Resistenza alla rottura in MPa		
	Esempio 2a	Esempio 2b	Esempio 2c
0	36,3	38,8	35,5
2034	24,6	37,1	33,0
5708	20,3	35,2	30,2
7487	18,6	30,7	28,4
16030	16,9	27,7	19,9

**Esempio 3:** Stabilità di polietilene stabilizzato con un componente (b) e con un componente (c) (iii) che è in contatto durevole con acqua.

In analogia all'esempio 1, si introducono gli stabilizzanti riportati nella tabella 8 nel polietilene di media densità.

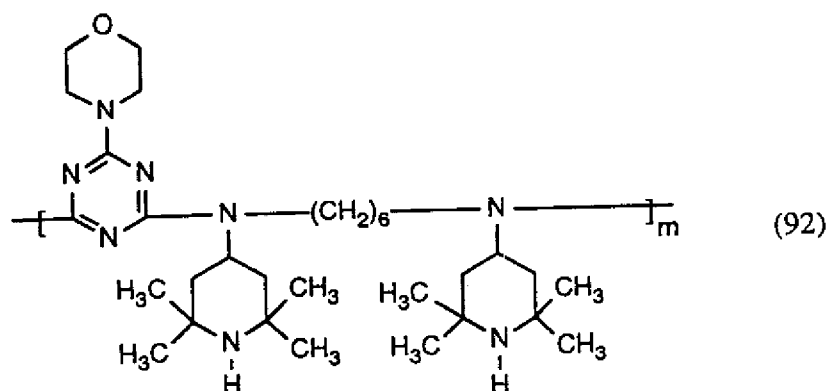
**Tabella 8:**

Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 3a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125
Esempio 3b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Tinuvin 622 <sup>c)</sup>	0,20	>2500	55-70
Esempio 3c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Cyasorb 3346 <sup>d)</sup>	0,20	1500-1800	110-130
Esempio 3d	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Hostavin N30 <sup>e)</sup>	0,20	>1500	100-130

**Tabella 8: (continuazione)**

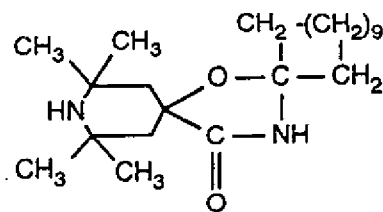
Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 3e	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvasorb HA 88 <sup>f)</sup>	0,20	3300	120-150
Esempio 3f	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Dastib 1082 <sup>g)</sup>	0,20	2970	162-181
Esempio 3g	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Univil 5050 <sup>h)</sup>	0,20	3500	95-125
Esempio 3h	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	MARK LA 63 <sup>d)</sup>	0,20	2000	80-90
Esempio 3i	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	MARK LA 68 <sup>d)</sup>	0,20	1900	70-80
Esempio 3j	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvasil 299 <sup>k)</sup>	0,20	1100-2500	
Esempio 3k	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Lichtschutzstoff UV-31 <sup>l)</sup>	0,20	2580	100-125
Esempio 3l	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 944 <sup>m)</sup>	0,20	2580	100-125
Esempio 3m	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>n)</sup>	0,20	2580	100-125

- a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) indica tris(2,4-di-tert.-butilfenil)fosfito (formula Ph-2, pagina 13).
- b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) indica l'estere della pentaeritrite dell'acido 3-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenilpropionico.
- c) Tinuvin® 622 (Ciba-Geigy) indica poli-(N-β-idrossietil-2,2,6,6-tetrametil-4-idrossi-piperidil succinato).
- d) Cyasorb® UV 3346 (Cytec) indica un composto di formula 92



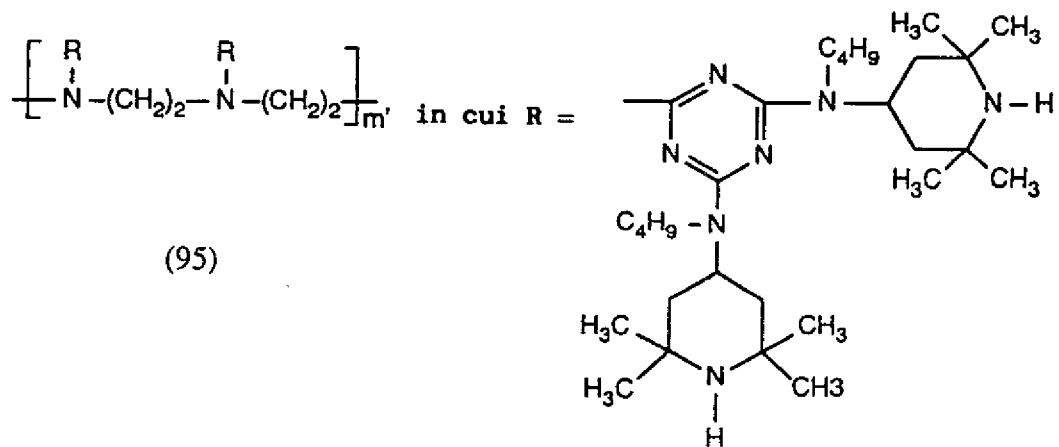
- e) Hostavin® N30 (Hoechst) indica un prodotto di

reazione del composto di formula

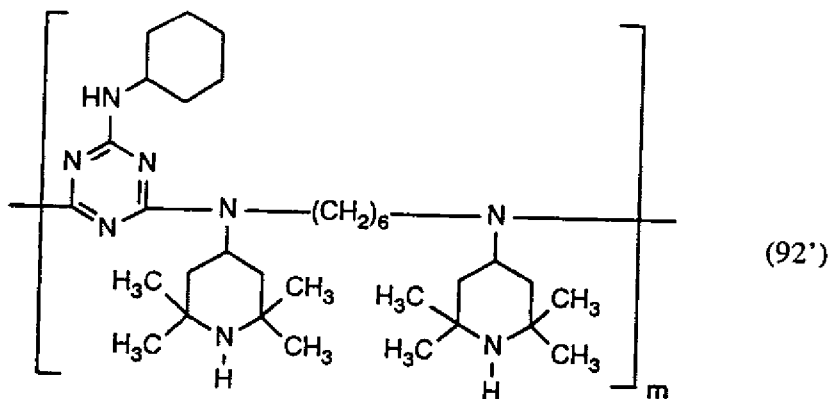


con epicloridrina (ammina W).

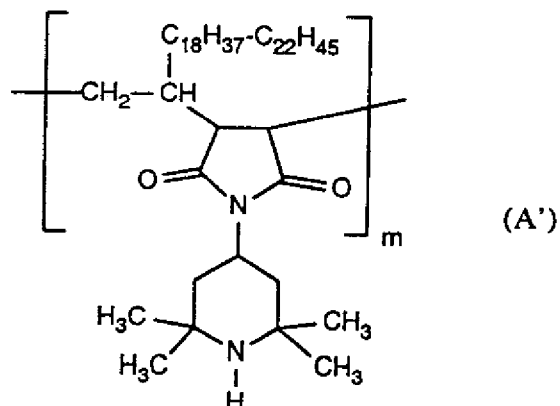
- f) Uvasorb®HA 88 (Sigma) indica un composto di formula



g) Dastib® 1082 (Slovakia) indica un composto di formula 92'.

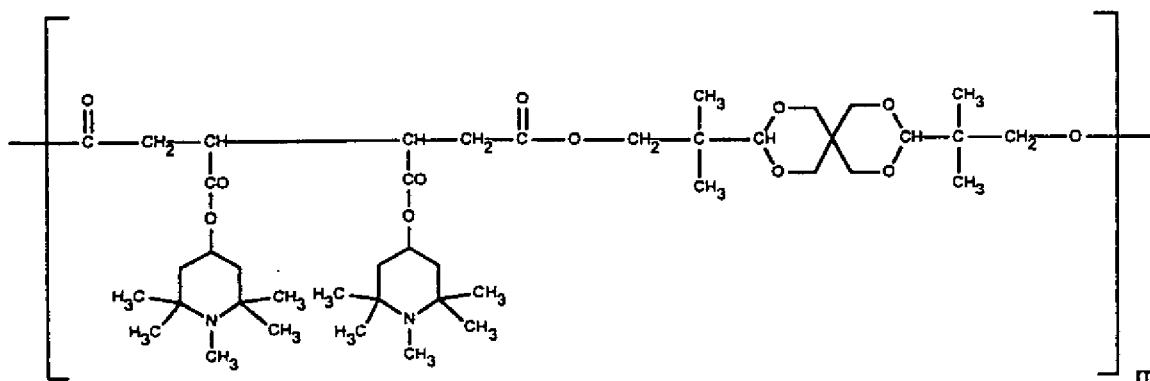


h) Uvinul® 5050 (BASF) indica un composto di formula A'.



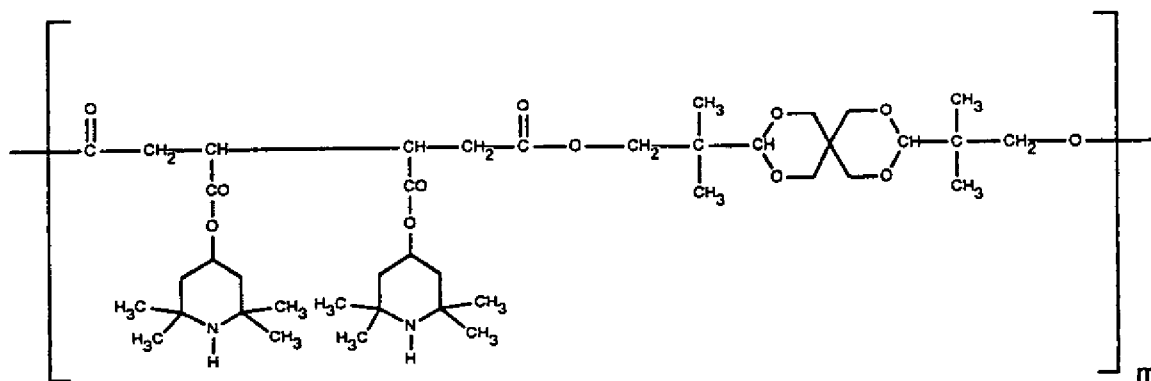
i) MARK® LA 63 (Asahi Denka) indica un composto di

formula B'.



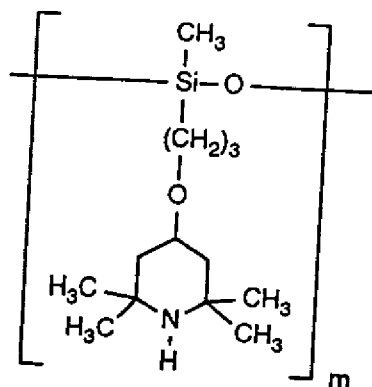
(B')

j) MARK® LA 68 (Asahi Denka) indica un composto di formula C'.



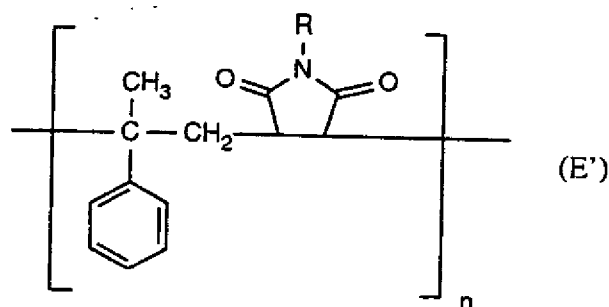
(C')

k) Uvasil® 299 (Great Lakes Chemicals) indica un composto di formula D'.



(D')

l) Sostanza di protezione contro la luce UV-31 (Leuna) indica un composto di formula E'.



in cui R rappresenta ottadecile oppure 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidile.

m) Chimassorb® 944LD (Ciba-Geigy) indica prodotti di condensazione lineari oppure ciclici preparati da N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilen-diammina e 4-tert.-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina.

n) Chimassorb® 119FL/10 (Ciba-Geigy) indica un prodotto di condensazione preparato da 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-amminopropilammino)etano.

In analogia all'esempio 1, si espongono le lastre di prove di polietilene stabilizzate fino a 16030 ore (668 giorni) alle condizioni di estrazione con acqua a 95°C descritte nell'esempio 1. Dopo che è terminata la prova di estrazione si determina l'allungamento a rottura delle lastre di prova

espresso in percentuale. L'allungamento a rottura viene misurato impiegando la bacchetta normalizzata S2 secondo DIN 53504. Le prove di trazione vengono effettuate al più presto 24 ore dopo che i rispettivi provini sono stati tirati fuori dal bagno ad acqua, a temperatura ambiente. La velocità di trazione è 200 mm/minuto. Quanto più elevati sono i valori di allungamento a rottura, tanto meglio sono stabilizzate le poliolefine e tanto più stabili sono le poliolefine nei confronti dell'acqua estraente, che è in contatto durevole con le poliolefine. I risultati sono raccolti nella tabella 9.

**Tabella 9:** Prove di estrazione con acqua a 95°C

Esempi	Allungamento a rottura in percentuale dopo x ore di durata di estrazione				
	0 ore	2034 ore	5708 ore	7487 ore	16030 ore
Esempio 3a	840	651	592	598	581
Esempio 3b	845	675	642	601	601
Esempio 3c	841	762	678	685	620
Esempio 3d	835	775	766	671	615
Esempio 3e	836	681	634	645	617
Esempio 3f	840	721	635	631	618
Esempio 3g	842	702	688	679	619
Esempio 3h	839	684	627	623	621
Esempio 3i	838	681	679	595	619
Esempio 3j	846	709	635	625	624
Esempio 3k	850	711	630	576	622
Esempio 3l	851	842	805	801	723
Esempio 3m	849	815	733	702	675

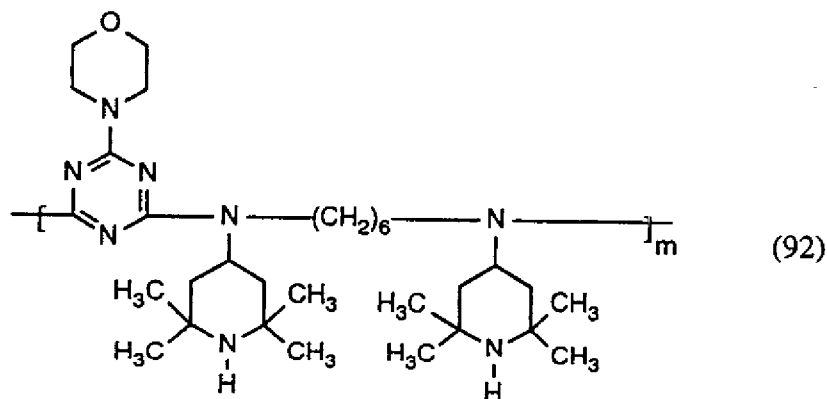
**Esempio 4:** Stabilità di polietilene stabilizzata con un componente (b) e con un componente (c) (iii) che è in contatto durevole con acqua.

In analogia all'esempio 1, si introducono gli agenti stabilizzanti indicati nella tabella 10 nel polietilene di media densità.

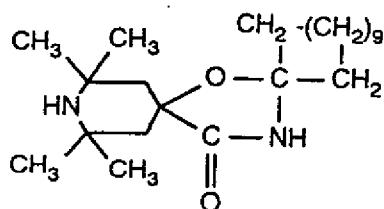
**Tabella 10:**

Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 4a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,10	1178	110-125
Esempio 4b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 944 <sup>c)</sup>	0,20	2580	100-125
Esempio 4c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Cyasorb 3346 <sup>d)</sup>	0,20	1500-1800	110-130
Esempio 4d	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvasorb HA 88 <sup>e)</sup>	0,20	3300	120-150
Esempio 4e	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Hostavin N30 <sup>f)</sup>	0,20	>1500	100-130
Esempio 4f	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Uvinul 5050 <sup>g)</sup>	0,20	3500	95-125
Esempio 4g	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>b)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>h)</sup>	0,20	2580	100-125

- a) Irgafos® 168 (Ciba-Geigy) indica tris(2,4-di-tert.-butilfenil)fosfito (formula Ph-2, pagina 13).
- b) Irganox® 1010 (Ciba-Geigy) indica l'estere della pentaeritrite dell'acido 3-(3,5-di-tert.-butil-4-idrossifenilpropionico).
- c) Chimassorb® 944 (Ciba-Geigy) indica prodotti di condensazione lineari oppure ciclici preparati da N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilen-diammina e da 4-tert.-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina.
- d) Cyasorb® UV 3346 (Cytec) indica un composto di formula 92.

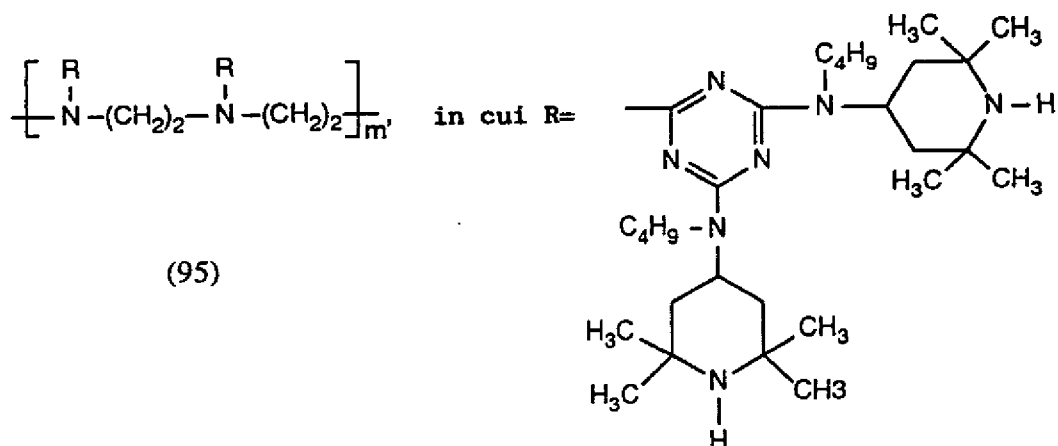


- e) Hostavin® N30 (Hoechst) indica un prodotto di reazione del composto di formula

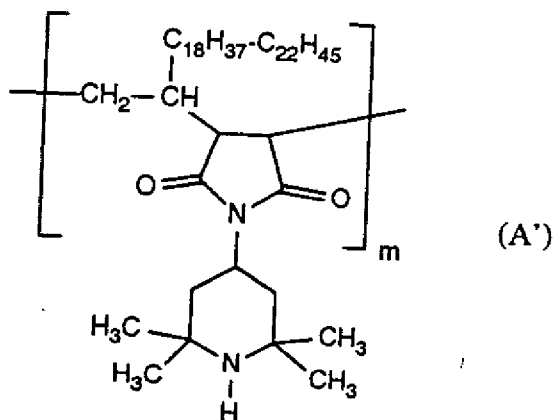


con epicloridrina (ammina W)

f) Uvasorb® HA 88 (sigma) indica un composto di formula 95.



g) Uvinul® 5050 (BASF) indica un composto di formula A'.



h) Chimassorb® 119 FL/10 (Ciba-Geigy) indica un prodotto di condensazione preparato da 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e da 1,2-bis(3-amminopropilammino)etano.

Quindi, si sono preparati tubi aventi un diametro esterno nominale di 20 mm con uno spessore della parete nominale di 2 mm usando un apparecchio

di estrusione del tipo Maillefer adottando i parametri di estrusione riportati nella tabella 11.

**Tabella 11:** Parametri di funzionamento dell'apparecchiatura per la produzione di tubi

Temperature del cilindro	185, 195, 210 e 220°C
Temperature degli ugelli	220, 200 e 190°C
Caratteristiche geometriche delle coclee	$L/d = 25, d = 60$ mm
Numero di giri delle coclee	56 giri/minuto
Mezzo di raffreddamento	Acqua
Velocità di asportazione	6 m/minuto

I tubi di polietilene stabilizzati vengono esaminati a 105°C (tubi con all'interno acqua, all'esterno aria) e con una tensione di confronto di 1,5 MPa nella prova di pressione interna-tempo di permanenza (DIN 53759). In corrispondenza di questa bassa tensione di confronto, un tubo di poliolefina non funziona esclusivamente per effetto di una degradazione termoossidativa dei materiali di poliolefina. Quanto maggiori sono i tempi di durata utile, tanto meglio sono stabilizzate le poliolefine e tanto più stabili sono le poliolefine nei confronti di acqua estraente oppure di gas estraente, che è in contatto durevole con le poliolefine. I risultati sono raccolti nella tabella 12.

**Tabella 12:** Stabilità di tubi (acqua all'interno, aria all'esterno)

Esempi	Tempi di durata utile in ore con una tensione di confronto di 1,5 MPa
Esempio 4a	10005
Esempio 4b	13245
Esempio 4c	11968
Esempio 4d	11902
Esempio 4e	11858
Esempio 4f	12012
Esempio 4g	15521

**Esempio 5:** Stabilità di polietilene stabilizzato con un componente (b) e con un componente (c) (iii) che è in contatto durevole con acqua.

In analogia all'esempio 1, si introducono gli agenti stabilizzanti riportati nella tabella 13 nel polietilene di media densità (PE-LLD, MFI a 230°C/2,16 kg = 1,0 g/10 minuti, densità = 0,937 g/cm<sup>3</sup>).

**Tabella 13:**

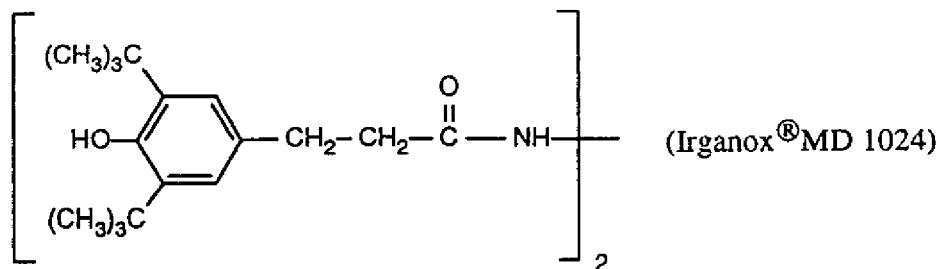
Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 5a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox MD 1024 <sup>b)</sup>	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 <sup>a)</sup>	0,20	775	241-245
Esempio 5b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox MD 1024 <sup>b)</sup>	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 <sup>a)</sup>	0,10	775	241-245
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125

**Tabella 13: (continuazione)**

Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 5c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox MD 1024 <sup>b)</sup>	0,07	553	224-229
	Irganox 1330 <sup>a)</sup>	0,10	775	241-245
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125

a) Le strutture chimiche di Irgafos® 168, Irganox® 1330, Chimassorb® 944 e Chimassorb® 119 FL/10 sono descritte negli esempi 1, 2, 3 oppure 4.

b) Irganox® MD 1024 (Ciba-Geigy) indica un composto di formula



In analogia all'esempio 1, si espongono le lastre di prova di polietilene stabilizzate nel corso di 12 mesi alle condizioni di estrazione con acqua a 95°C descritte nell'esempio 1. terminate le prove di estrazione, le lastre di prova vengono sottoposte ad un invecchiamento in forno nel forno ad aria circolante a 110°C e si misura il tempo necessario fino all'infragilimento del materiale poliolefinico. Quanto maggiore è il tempo necessario fino ad avere

l'infragilimento, tanto meglio stabilizzate sono le poliolefine e tanto più stabili sono le poliolefine nei confronti dell'acqua estraente, che è in contatto durevole con le poliolefine. I risultati sono raccolti nella tabella 14.

**Tabella 14:** Invecchiamento in forno

Esempi	Tempo necessario per avere l'infragilimento in giorni
Esempio 5a	10
Esempio 5b	1071
Esempio 5c	1255

**Esempio 6:** Stabilità di polipropilene stabilizzato con un componente (b) e con un componente (c) (iii) che è in contatto durevole con acqua.

In analogia all'esempio 1, si introducono gli stabilizzanti riportati nella tabella 15 nel polipropilene rPP (copolimero di polipropilene statistico, MFI a 230°C/2,16 kg = 0,8 g/10 minuti, densità = 0,910 g/cm<sup>3</sup>).

**Tabella 15**

Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 6a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
Esempio 6b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125

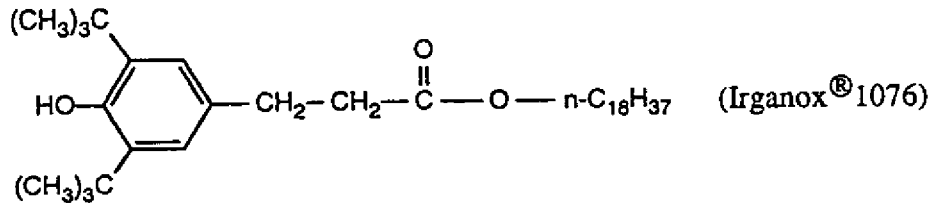
**Tabella 8: (continuazione)**

Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 6c	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>a)</sup>	0,10	1500-1800	110-130
Esempio 6d	Irgafos PEPQ <sup>c)</sup>	0,10	991	85-110
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>e)</sup>	0,10	2580	100-125
Esempio 6e	Irgafos PEPQ <sup>c)</sup>	0,10	991	85-110
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>f)</sup>	0,10	1500-1800	110-130
Esempio 6f	Irgafos 38 <sup>d)</sup>	0,10	514	89-92
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125
Esempio 6g	Irgafos 38 <sup>d)</sup>	0,10	514	89-92
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>h)</sup>	0,10	1500-1800	110-130
Esempio 6h	Irgafos 12 <sup>e)</sup>	0,10	1465	205
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Chimassorb 944 <sup>a)</sup>	0,10	2580	100-125
Esempio 6i	Irgafos 12 <sup>e)</sup>	0,10	1465	205-
	Irganox 1076 <sup>b)</sup>	0,05	531	50-55
	Cyasorb 3346 <sup>a)</sup>	0,10	1500-1800	110-130

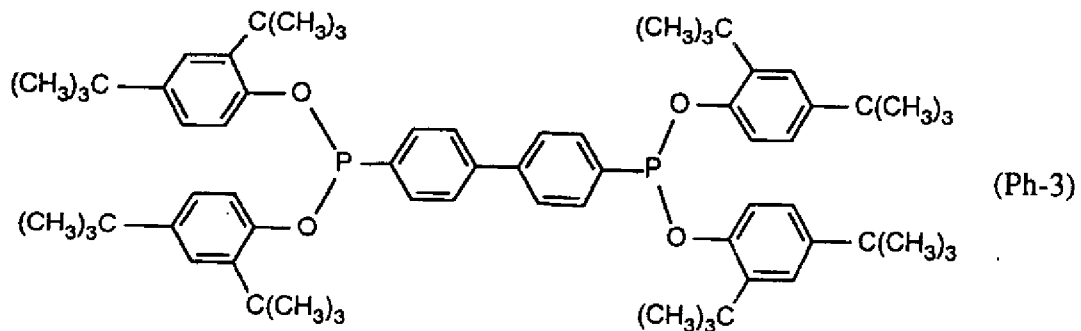
a) Le strutture chimiche di Irgafos® 168, Chimassorb® 944 e di Cyasorb® 3346 sono descritte negli esempi 1, 2, 3, 4 oppure 5.

b) Irganox® 1076 (Ciba-Geigy) indica un composto di

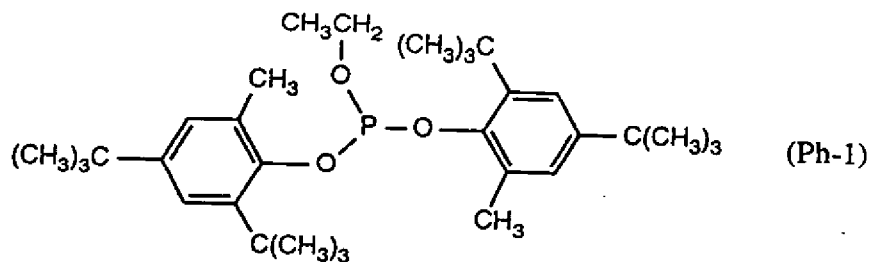
formula



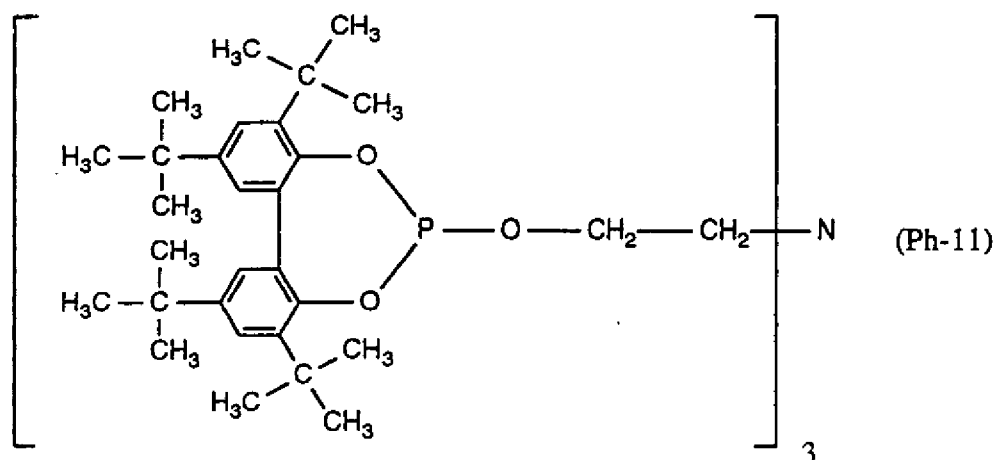
c) Irgafos® PEPQ (Ciba-Geigy) indica un composto di formula Ph-3.



d) Irgafos® 38 (Ciba-Geigy) indica un composto di formula Ph-1.



e) Irgafos® 12 (Ciba-Geigy) indica un composto di formula Ph-11.



In analogia all'esempio 1, si espongono le lastre di prova di polipropilene stabilizzate, nel corso di 6 mesi, alle condizioni di estrazione con acqua a 98°C descritte nell'esempio 1. terminate le prove di estrazione, le lastre di prova vengono esposte ad un invecchiamento in forno nel forno a circolazione d'aria a 135°C e si misura il tempo necessario fino all'infragilimento del materiale di poliolefina. Quanto maggiore è il tempo necessario fino all'infragilimento, tanto meglio sono stabilizzate le poliolefine e tanto più stabili sono le poliolefine nei confronti dell'acqua estraente, che è in contatto durevole con le poliolefine. I risultati sono raccolti nella tabella 16.

**Tabella 16:** Invecchiamento in forno

Esempi	Tempo fino all'infragilimento in giorni
Esempio 6a	5
Esempio 6b	33
Esempio 6c	36
Esempio 6d	32
Esempio 6e	36
Esempio 6f	38
Esempio 6g	42
Esempio 6h	35
Esempio 6i	34

**Esempio 7:** stabilità di polipropilene stabilizzato con un componente (b) e con un componente (c) (iii) che è in contatto durevole con acqua.

In analogia all'esempio 1, si introducono gli stabilizzanti rappresentati nella tabella 17 nel polipropilene (MFI a 230°C/2,16 kg = 2,0 g/10 minuti, densità = 0,905 g/cm<sup>3</sup>).

**Tabella 17:**

Esempio	Agente stabilizzante	Quantità (peso %)	Quantità molare (g/mole)	Punto di fusione (°C)
Esempio 7a	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>a)</sup>	0,35	1178	110-125
Esempio 7b	Irgafos 168 <sup>a)</sup>	0,10	647	180-185
	Irganox 1010 <sup>a)</sup>	0,05	1178	110-125
	Chimassorb 119 FL/10 <sup>a)</sup>	0,35	2580	100-125

a) Le strutture chimiche di Irgafos® 168, Irganox® 1010 e Chimassorb® 119 FL/10 sono descritte negli

esempi 1, 2, 3, 4, 5 oppure 6.

In analogia all'esempio 1, le lastre di prova di polipropilene stabilizzate vengono esposte per 12 mesi alle condizioni di estrazione con acqua a 98°C descritte nell'esempio 1. terminate le prove di estrazione, le lastre di prova vengono sottoposte a invecchiamento in forno nel forno a circolazione d'aria a 120°C e si misura il tempo fino all'infragilimento del materiale costituito da poliolefina. Quanto maggiore è il tempo fino all'infragilimento, tanto meglio sono stabilizzate le poliolefine e tanto più stabili sono le poliolefine nei confronti di acqua estraente che è in contatto durevole con le poliolefine. I risultati sono raccolti nella tabella 18.

**Tabella 18:** Invecchiamento in forno

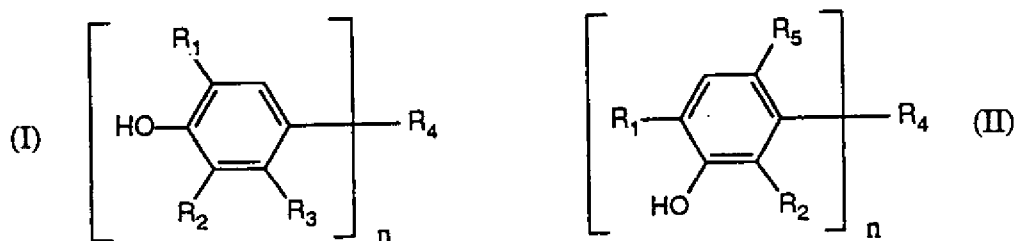
Esempi	Tempo fino all'infragilimento in giorni
Esempio 7a	215
Esempio 7b	504

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

### RIVENDICAZIONI

#### 1. Composizione contenente

- a) una poliolefina che è in contatto durevole con mezzi estraenti,
- b) almeno un composto del gruppo dei fosfiti o dei fosfoniti organici,
- c) (i) almeno un composto di formula I oppure II



in cui

n indica il numero 1 oppure il numero 3,

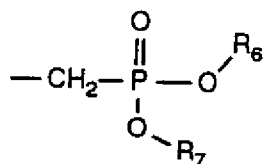
R<sub>1</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenile oppure C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalchile,

R<sub>2</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenile oppure C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalchile,

R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno oppure metile,

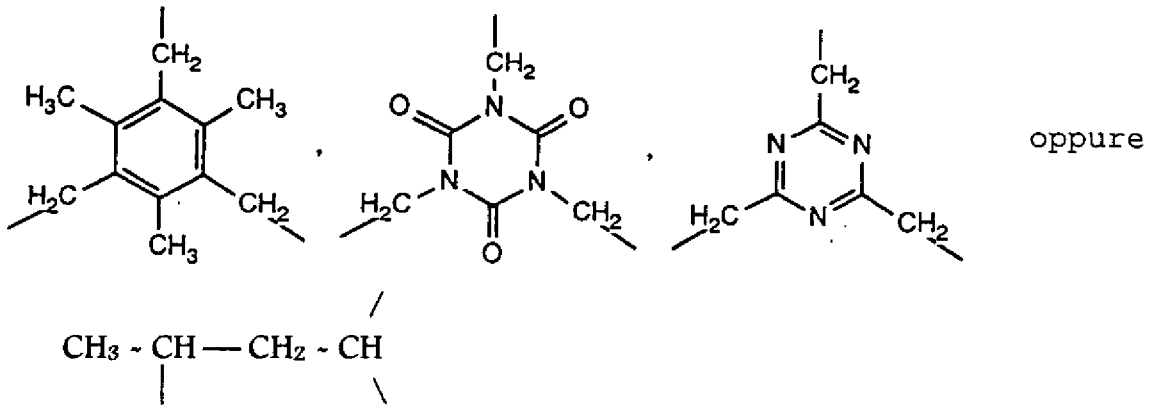
quando n indica 1,

R<sub>4</sub> rappresenta idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile oppure



quando n indica 3

R<sub>4</sub> rappresenta



R<sub>5</sub> indica idrogeno oppure metile,

R<sub>6</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alchile, fenile oppure naftile non sostituito oppure sostituito con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

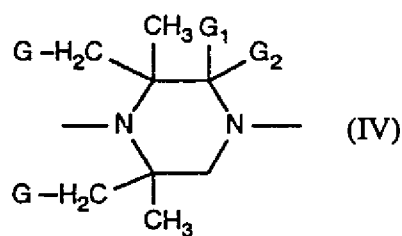
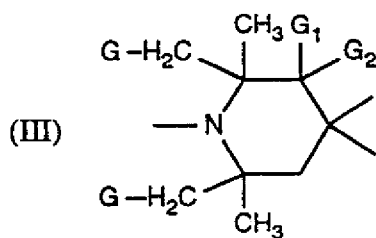
alchile; oppure indica  $\frac{M^{r+}}{r}$

R<sub>7</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alchile, fenile oppure naftile non sostituito oppure sostituito con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile,

M<sup>r+</sup> è un catione di un metallo r-valente, e

r indica 1, 2 oppure 3; oppure

(ii) almeno un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici con un peso molecolare che è superiore a 500 e contiene almeno un radicale di formula III oppure IV



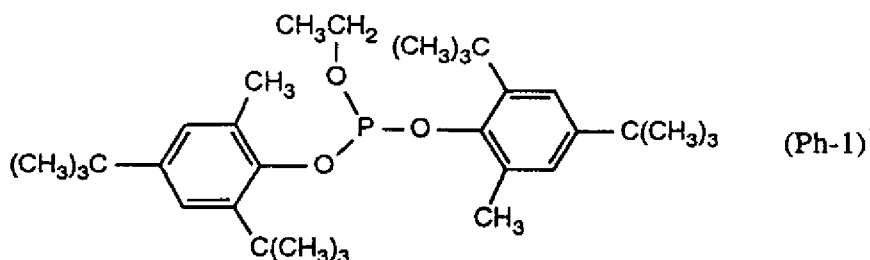
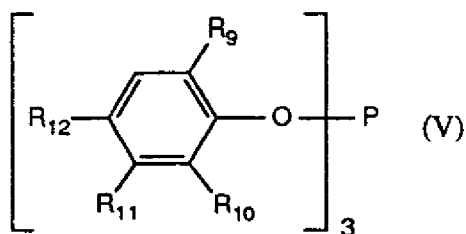
in cui

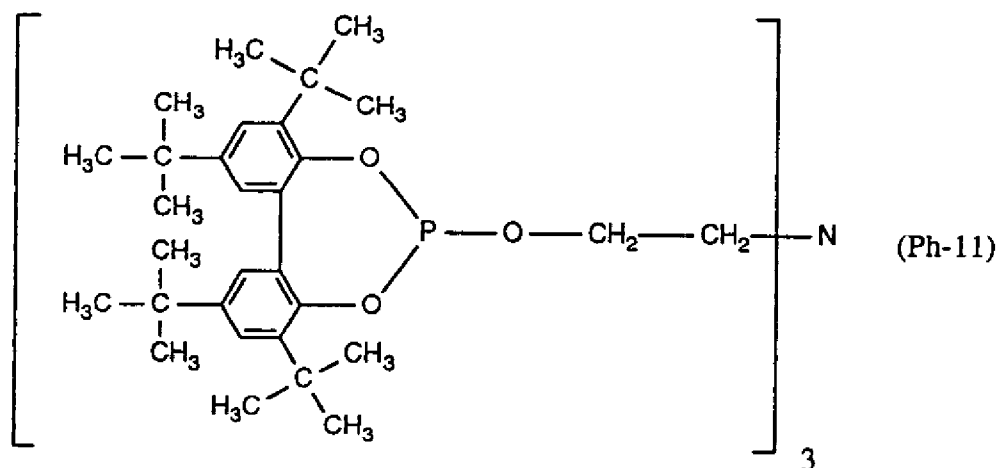
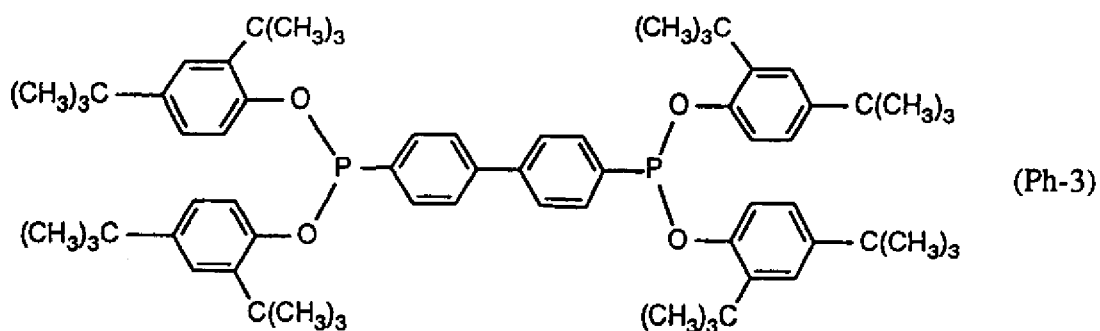
G è idrogeno oppure metile,

G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub> indicano idrogeno, metile oppure, insieme, indicano =O; oppure

(iii) (x) almeno un composto di un gruppo degli antiossidanti fenolici e (y) almeno un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici con un peso molecolare superiore a 500 e contiene almeno un radicale di formula III oppure IV.

2. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (b) rappresenta un composto di formule V, Ph-1, Ph-3 oppure Ph-11





in cui

$R_9$  e  $R_{12}$  indipendentemente l'uno dall'altro indicano idrogeno,  $C_1$ - $C_8$ -alchile, cicloesile oppure fenile, e  $R_{10}$  e  $R_{11}$  indipendentemente l'uno dall'altro rappresentano idrogeno oppure  $C_1$ - $C_4$ -alchile.

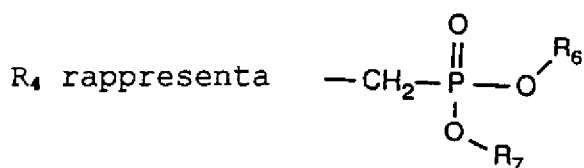
3. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (c)(i) rappresenta un composto di formula I oppure di formula II, in cui

$n$  indica il numero 1 oppure 3,

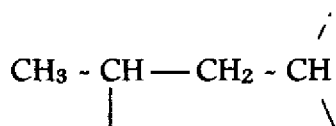
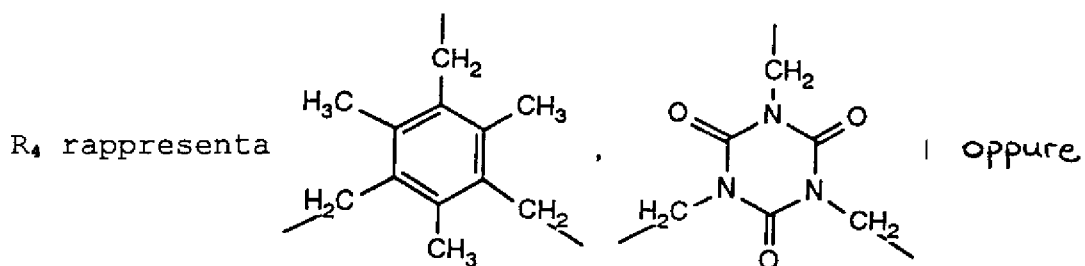
$R_1$  rappresenta  $C_1$ - $C_{12}$ -alchile,  $C_5$ - $C_8$ -cicloalchile, fenile oppure benzile,

$R_2$  indica idrogeno,  $C_1$ - $C_{12}$ -alchile,  $C_5$ - $C_8$ -cicloalchile, fenile oppure benzile,

R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno oppure metile,  
quando n indica 1,



quando n indica 3,



R<sub>5</sub> indica idrogeno oppure metile,

R<sub>6</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile oppure  $\frac{M^{r+}}{r}$

R<sub>7</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile,

M<sup>r+</sup> è un catione di un metallo r-valente, e

r indica 1, 2 oppure 3.

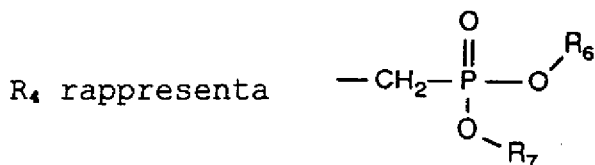
4. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (c)(i) rappresenta un composto di formula I, in cui

n indica il numero 1 oppure 3,

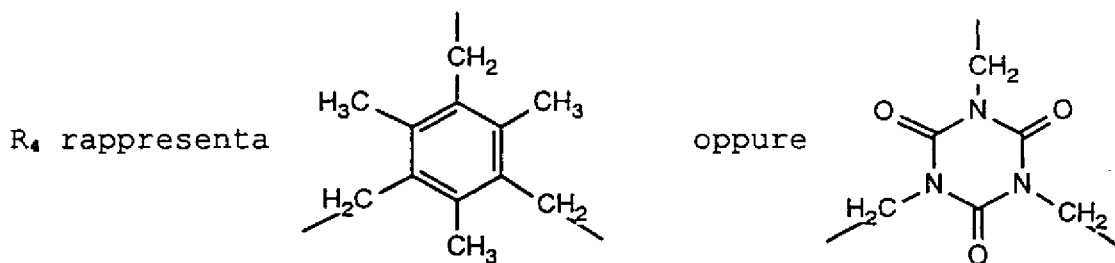
R<sub>1</sub> rappresenta tert.-butile, cicloesile oppure fenile,

R<sub>2</sub> indica idrogeno, tert.-butile, cicloesile oppure fenile;

R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno,  
quando n indica 1,



quando n indica 3,



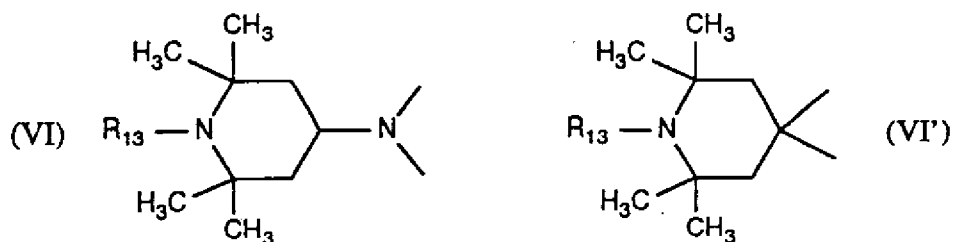
R<sub>6</sub> indica C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alchile oppure  $\frac{M^{r+}}{r}$

R<sub>7</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alchile,

M<sup>r+</sup> è calcio, e

r indica 2.

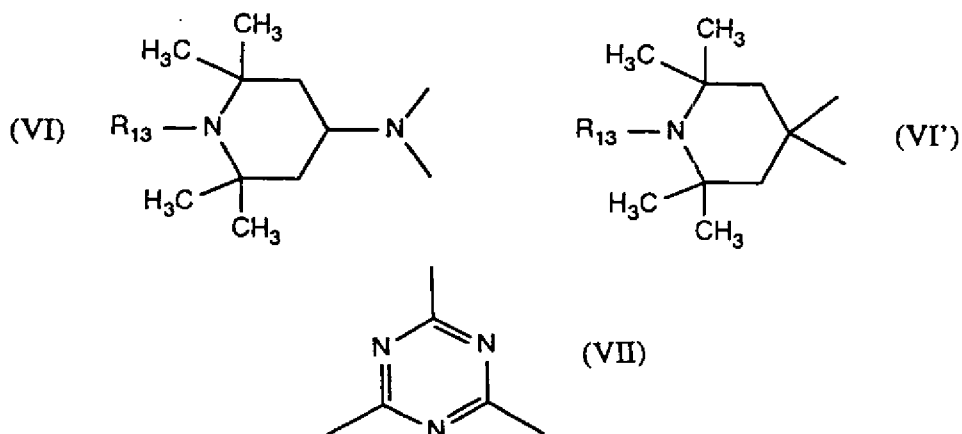
5. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (c)(ii) oppure il componente (c)(iii)(y) rappresenta un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici, in cui il peso molecolare è superiore a 1000 ed il composto contiene almeno un radicale di formula VI oppure VI'



in cui

R<sub>13</sub> indica idrogeno oppure metile.

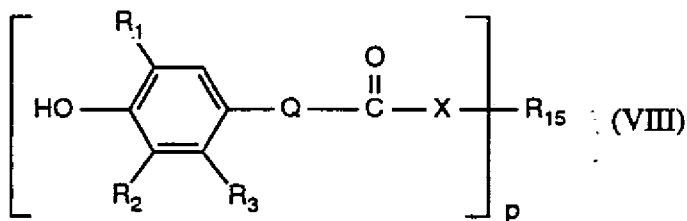
6. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (c)(ii) oppure il componente (c)(iii)(y) rappresenta un composto del gruppo delle ammine dotate di impedimenti sterici, in cui il peso molecolare è superiore a 1000 ed il composto contiene almeno un radicale di formula VI oppure VI' ed un radicale di formula VII



in cui

R<sub>13</sub> indica idrogeno oppure metile.

7. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (c)(iii)(x) rappresenta un composto di formula VIII



in cui

R<sub>1</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenile oppure C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalchile,

R<sub>2</sub> indica idrogeno, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alchile, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile, fenile oppure C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-fenilalchile,

R<sub>3</sub> rappresenta idrogeno oppure metile,

Q indica C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub> oppure  $\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ | \\ \text{R}_{14} \end{array}$

R<sub>14</sub> rappresenta C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alchile,

X indica ossigeno oppure -NH-,

m rappresenta il numero 0, 1, 2 oppure 3,

p indica il numero 1, 2 oppure 4, e

quando p è 1,

R<sub>15</sub> indica C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-alchile oppure C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalchile e quando p è 2 e X rappresenta **ossigeno**,

R<sub>15</sub> indica C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene oppure C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene interrotto da ossigeno oppure da zolfo; e

quando p è 2 e X rappresenta -NH-,

R<sub>15</sub> indica un legame diretto, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene o C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alchilene interrotto da ossigeno oppure zolfo, e

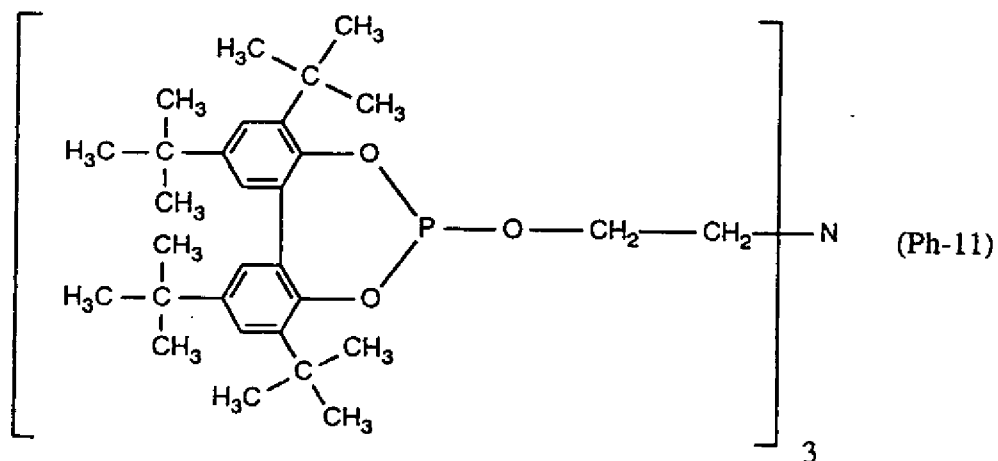
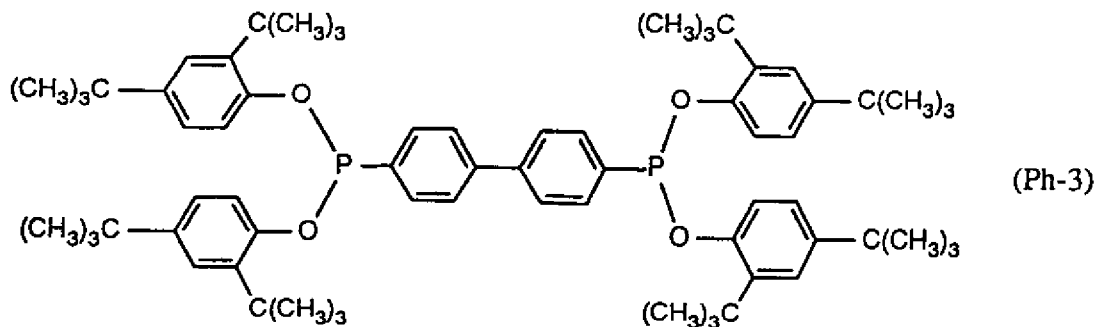
quando p è 4,

R<sub>15</sub> rappresenta C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alcantetraile.

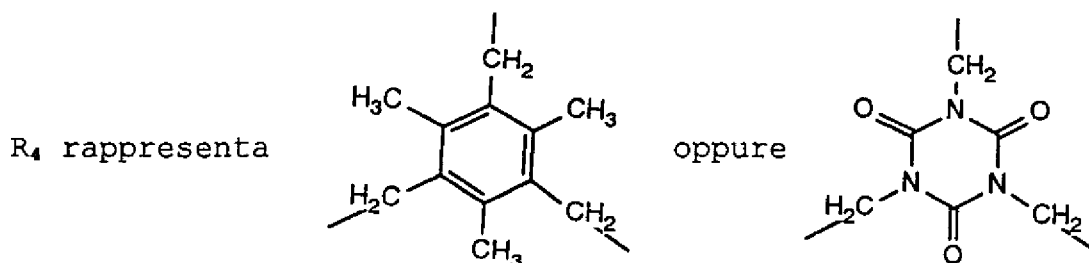
8. Composizione secondo la rivendicazione 7, in cui il componente (c) (iii) (x) rappresenta un composto di formula I, II oppure VIII, in cui R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> indicano tert.-butile e m rappresenta 2.

9. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (c) è il componente (i) oppure è il componente (iii).

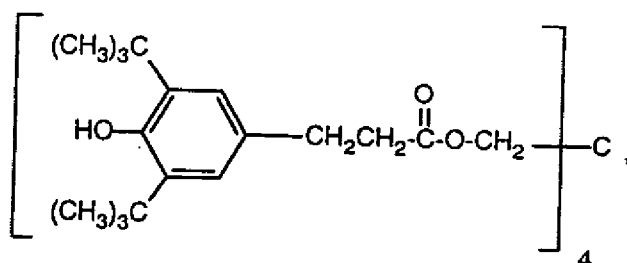
10. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (b) indica tris-(2,4-di-tert.-butilfenil)fosfito, bis(2,4-di-tert.-butil-6-metil)etilfosfito oppure un composto di formula Ph-3 oppure Ph-11

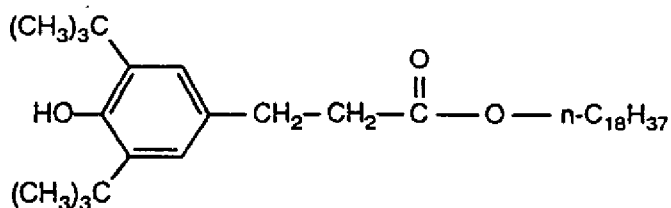
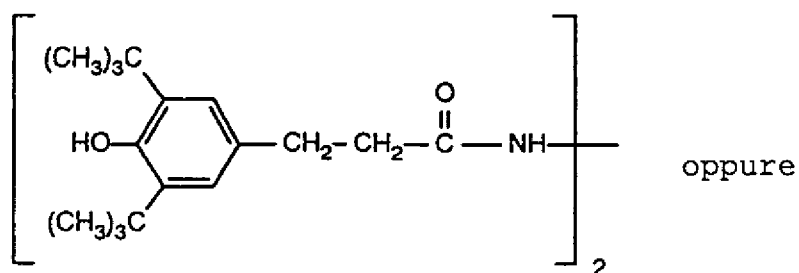


il componente (c) (i) indica un composto di formula I,  
 in cui n rappresenta il numero 3,  
 $R_1$  e  $R_2$  indicano tert.-butile,  
 $R_3$  è idrogeno e



i componenti (c) (ii) e (c) (iii) (y) indicano prodotti  
 di condensazione lineari oppure ciclici, preparati da  
 $N,N'$ -bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-esametilen-  
 diammina e 4-tert.-ottilammino-2,6-dicloro-1,3,5-  
 triazina; oppure un prodotto di condensazione pre-  
 parato da 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilammino-1,2,2,6,6-  
 pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-  
 amminopropilammino)etano; e  
 il componente (c) (iii) (x) rappresenta





11. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il mezzo estraente rappresenta una sostanza organica oppure inorganica liquida oppure gassosa.

12. Composizione secondo la rivendicazione 1, contenente, oltre ai componenti (b) e (c) anche ulteriori additivi.

13. Composizione secondo la rivendicazione 1, contenente come componente (a) polietilene oppure polipropilene e loro copolimeri con monoolefine e con diolefine.

14. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (b) è presente in una quantità di 0,02 fino a 0,6% ed il componente (c) è presente in una quantità di 0,02 fino a 1,0% riferito al peso del componente (a).

15. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il componente (c)(iii)(x) è presente in una quantità di 0,02 fino a 0,5% ed il componente

(c) (iii) (y) è presente in una quantità di 0,02 fino a 1,0% riferito al peso del componente (a).

16. Procedimento per la stabilizzazione di pezzi stampati di poliolefine a strati spessi, che sono in contatto durevole con mezzi estraenti, caratterizzato dal fatto che in questi pezzi stampati poliolefinici si incorpora oppure su di essi si applica almeno una miscela contenente un componente (b) ed un componente (c) secondo la rivendicazione 1.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il pezzo stampato poliolefinico presenta uno spessore dello strato di 1 fino a 50 mm.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il pezzo stampato poliolefinico rappresenta tubi oppure geomembrane.

19. Impiego di una miscela contenente un componente (b) ed un componente (c) secondo la rivendicazione 1, per la stabilizzazione di pezzi stampati poliolefinici a strati spessi, che sono in contatto durevole con mezzi estraenti.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

I MANDATARI  
(firma)

*A. Tappella*  
(per sé e per gli altri)

C/rb/936

