

P. 25.747

9-089

27 FEB. 1964



293917

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 27 de noviembre de 1963, con el N° 293.917

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de S.A. ARGUS CHEMICAL N.V., entidad belga establecida

en 33, rue d' Anderlecht, Drogenbos, Bélgica, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPUESTOS

DE FOSFITO ORGANICO"

Esta invención se refiere a nuevos fosfitos orgánicos y a composiciones de resinas sintéticas y, en particular, a composiciones de resinas de poli (cloruro de vinilo) y de polímeros olefínicos que contienen los mismos, y que tienen como resultado de ello, una resistencia mejorada a la degradación, que se pone en evidencia especialmente por una estabilidad mejorada a largo plazo cuando se calientan a temperaturas elevadas.

Como estabilizadores para las resinas de poli(cloruro de vinilo) se han propuesto muchos fosfitos orgánicos, em-

pleándose solos o en combinación con otros compuestos estabi-
lizadores, tales como sales metálicas polivalentes de ácidos
grasos y de alcohol fenoles. Tales estabilizadores a base de
fosfitos contienen normalmente un radical alcoholo o arilo en
5 número suficiente para satisfacer las tres valencias de fos-
fito, describiéndose fosfitos típicos en la bibliografía de
patentes, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núms.
2.564.646, 2.716.092 y 2.997.454.

Los fosfitos se emplean también en combinación con
10 otros estabilizadores, tales como fenoles bicíclicos y monocí-
clicos polivalentes, para la estabilización de polipropileno
y de otras poliolefinas contra la degradación por calentamiento
o por envejecimiento en las condiciones ambientes. Se piensa
que el fenol polivalente funciona como antioxidante en estas
15 combinaciones. En muchos casos, es también deseable incorporar
un antioxidante de este tipo a las resinas de poli(cloruro de
vinilo) y a otras resinas que contienen halógenos. Sin embar-
go, los fenoles polivalentes son sólidos y los fosfitos orgá-
nicos son líquidos y, por consiguiente, cuando sus combinacio-
20 nes se venden para ser utilizadas por el convertidor de las
resinas, son suspensiones no homogéneas. El fenol tiende a se-
dimentarse en el recipiente y el hecho de que la composición
esté en forma de una suspensión, hace difícil incorporar a la
resina las proporciones apropiadas de fenol y fosfito. Además,
25 los fenoles tienen tendencia a comunicar un color o tinte os-
curo a las composiciones de resinas sintéticas que contienen
los mismos.

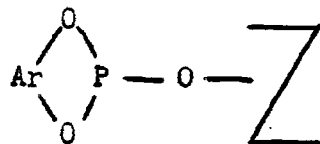
De acuerdo con la invención, se proporcionan fos-
fitos orgánicos que contienen un radical fosfito que es impor-
30 tante para el tipo de estabilización comunicada por un fosfito,



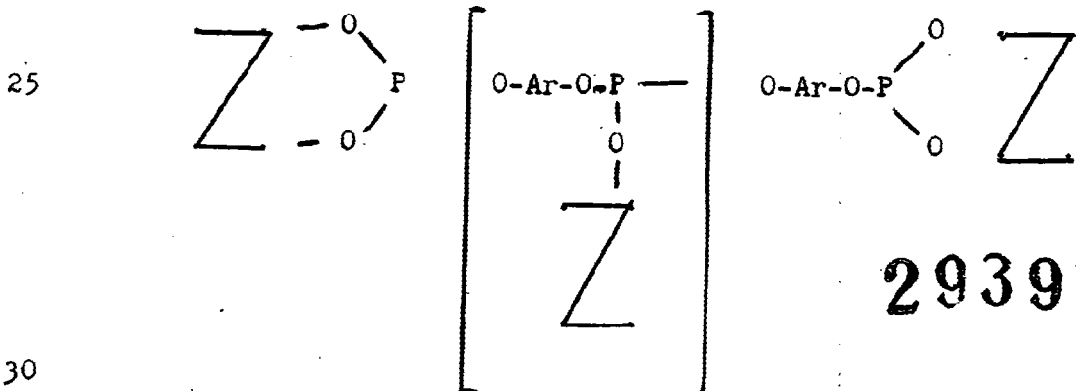
y un grupo aromático policíclico que preferiblemente no contiene azufre y que procede de un fenol divalente o polivalente que tiene más de un anillo aromático, pero que tiene menos de un grupo hidroxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.

5 Se ha descubierto que tales grupos en los fosfitos de la invención, comunican eficacia antioxidante, incluso si no hay ningún grupo hidroxilo fenólico libre presente. De hecho, los fosfitos de la invención tienen una eficacia estabilizadora que es superior a la del fosfito y el fenol tomados por separado
10 y en mezcla. Estos compuesto son líquidos y se incorporan fácilmente a las composiciones estabilizadoras para ser añadidas a la resina, siendo asimismo completamente compatibles con las poliolefinas y con las resinas de poli(cloruro de vinilo) en las proporciones requeridas para la estabilización.

15 Los fosfitos monoméricos de la invención son del tipo:



20 Los fosfitos poliméricos que contienen por lo menos dos radicales fosfito y por lo menos un grupo fenólico policíclico por molécula, son los preferidos. Muchos de los fosfitos orgánicos poliméricos de la invención, pueden estar caracterizados por la siguiente fórmula:



293917

30

Ar es un núcleo aromático policíclico que preferiblemente no contiene azufre y que procede de un fenol policíclico divalente o polivalente. Z es uno o una pluralidad de radicales tomados aisladamente o juntos en un número suficiente para satisfacer las valencias de los átomos de oxígeno del fósforo. m es un número de cero a veinte aproximadamente, que corresponde al número de grupos fosfito de la cadena. Z puede ser hidrógeno o un radical o radicales orgánicos, que puede ser o incluir grupos aromáticos policíclicos del tipo Ar, tal como en el caso de los fosfitos poliméricos.

El grupo Ar tiene desde aproximadamente diez hasta aproximadamente sesenta átomos de carbono por grupo policíclico.

El núcleo aromático Ar puede estar sustituido, si se desea, por uno o por una pluralidad de átomos de halógeno, tales como fluor, cloro y bromo, y/o uno o una pluralidad de sustituyentes alcohilo, arilo o cicloalcohilo que tengan uno o más átomos de carbono, hasta el número total de sesenta átomos de carbono por grupo policíclico. Los núcleos aromáticos policíclicos pueden estar unidos mediante cualquier núcleo de enlace divalente, preferiblemente distinto del azufre como se describirá más tarde, incluyendo tales núcleos grupos arileno, alcohileno y cicloalcohileno. Ar no tendrá por lo general, más de aproximadamente diez y ocho átomos de carbono en cualquiera de los grupos alcohilo, arilo, cicloalcohilo, arileno, cicloalcohileno o alcohileno. El grupo Ar puede tener de uno a cuatro radicales sustituyentes por cada seis núcleos aromáticos asociados.

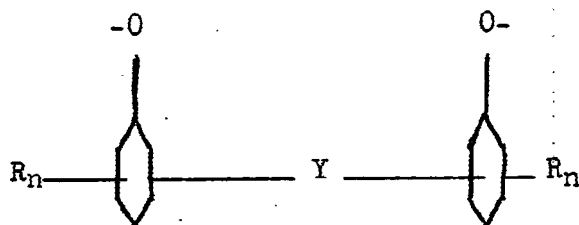
293917



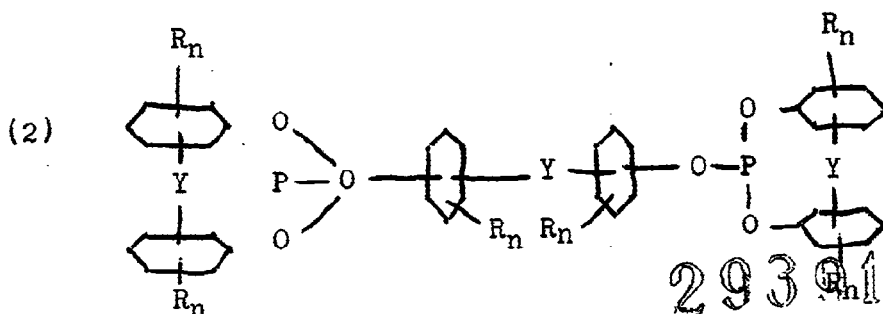
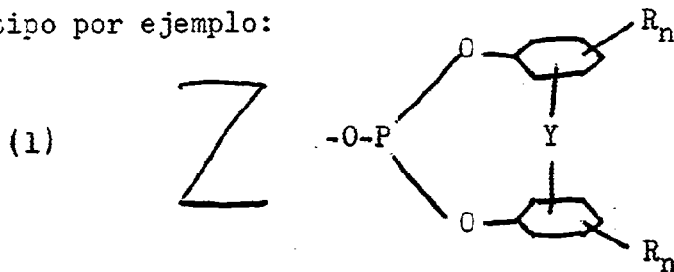
El radical Ar incluye por lo menos dos anillos aromáticos carbocíclicos, que pueden estar condensados o separados, y cuando los anillos están separados pueden estar unidos por cualquier núcleo de enlace divalente o directamente por medio de uno o más enlaces entre átomos de carbono de los varios anillos. Ar puede incluir, así, dos o más grupos fenilo, naftilo, fenantrilo, trifenilenilo, antraceni-
 5 pirenilo, crisenilo, y fluorenilo.

En los compuestos preferidos hay un grupo hidróxi-
 10 lo fenólico por cada anillo aromático, pero, si se desea, puede haber dos o tres de tales grupos hidróxilo en cualquier anillo.

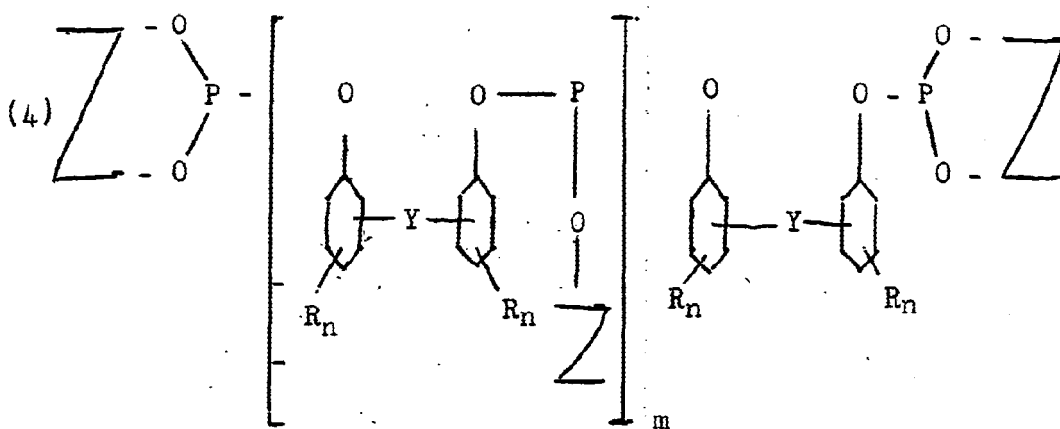
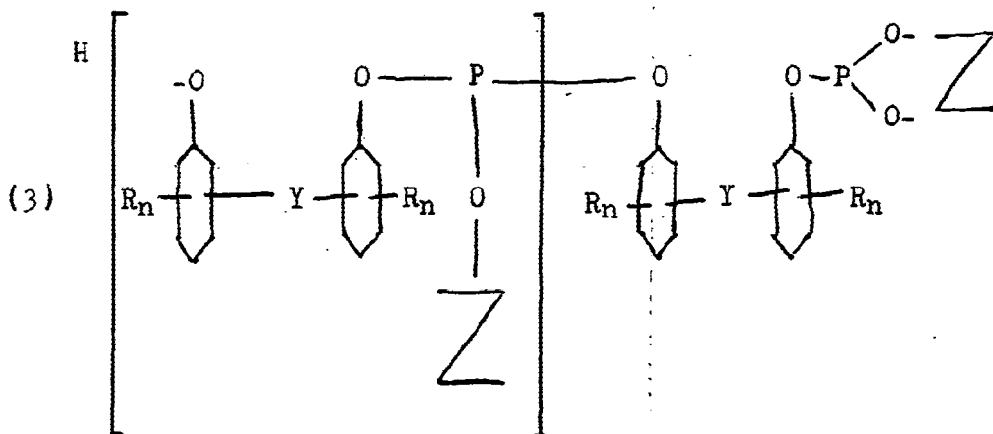
En el caso de un fenol divalente en el que los anillos de los fenoles están separados, el grupo fenólico de los fosfitos de la invención tiene la estructura:
 15



el cual está unido al fosfito en una molécula del siguiente tipo por ejemplo:



293917



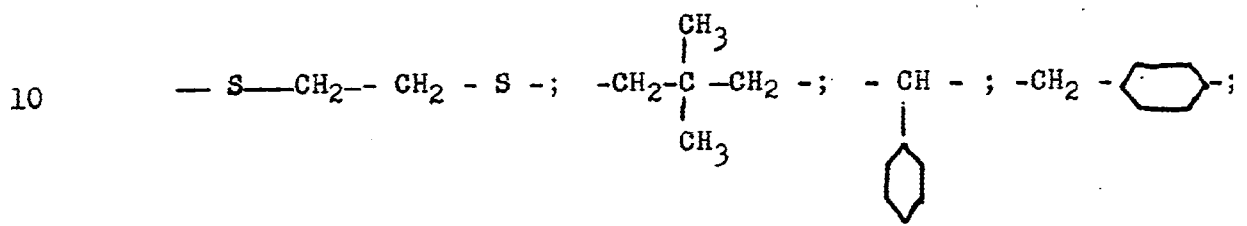
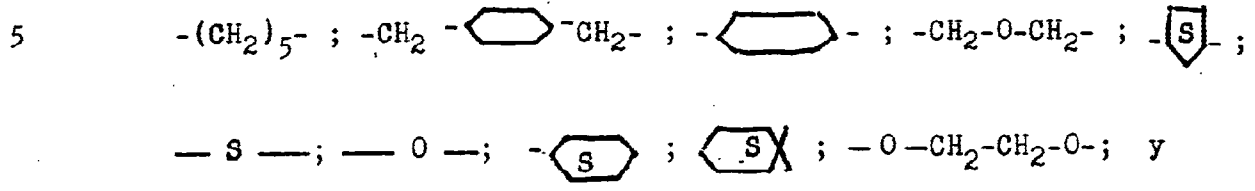
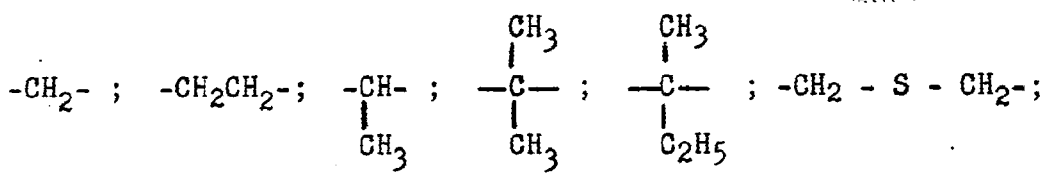
20

En estas fórmulas, R representa hidrógeno o un grupo alcoholo de uno a veinticuatro átomos de carbono, n el número de grupos R del anillo, de uno a cuatro, m el número de tales unidades en la molécula, de cero a veinte aproximadamente, e Y es un núcleo de enlace.

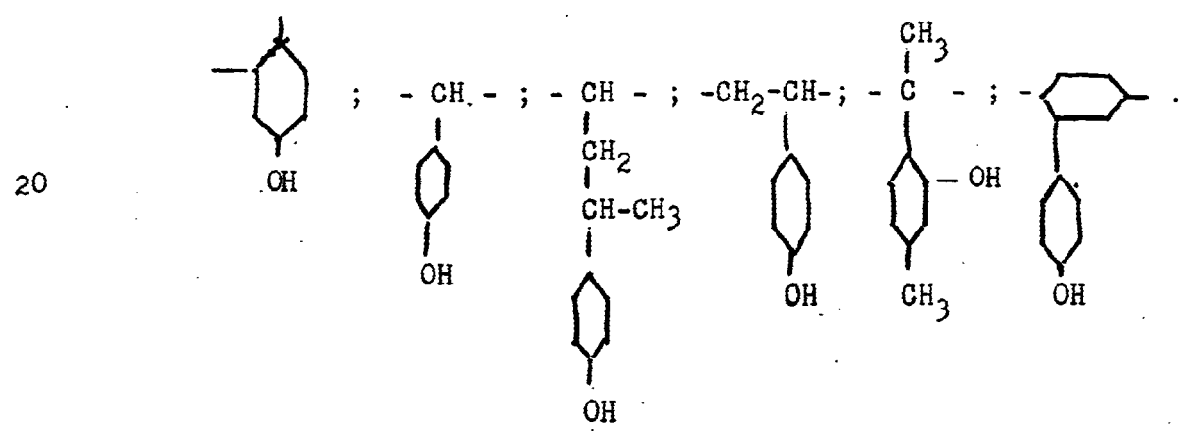
25

Cuando Y es un enlace sencillo carbon-carbono, Ar puede ser por ejemplo difenilo y trifenilo. El núcleo de enlace divalente puede ser también un átomo de azufre o de oxígeno, o un grupo hidrocarburo que tenga de uno a veinte átomos de carbono aproximadamente, tal como un radical alcoholeno, un radical alcoholideno, un radical arileno, un radical aralcoholeno, un radical alcohol-arileno, o un radical cicloalcoholeno, tal como:

30



15 y $-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2-$. El núcleo de enlace puede incluir también un radical aromático que tenga un grupo hidróxilo fenólico, tal como:

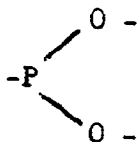


25 Los radicales Z de la fórmula anterior tienen en general, de aproximadamente uno hasta aproximadamente veinticuatro átomos de carbono. Por ejemplo, Z puede ser dos radicales monovalentes, tales como uno o dos átomos de hidrógeno, uno o dos radicales de hidrocarburo alifático,

30 tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-

butilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, isoamilo,
 hexilo, isohexilo, hexilo secundario, heptilo, octilo, isoocti-
 lo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetrade-
 cilo, tridecilo, octadecilo y behenilo, uno o dos radicales
 arilo monovalentes, tales como fenilo, bencilo, fenetilo, xi-
 lilo, tolilo y naftilo, uno o dos radicales cicloalifáticos
 monovalentes, tales como ciclohexilo, ciclopentilo y ciclo-
 heptilo y uno o dos radicales heterocíclicos, tales como pi-
 ridilo, tetrahidrofurfurilo, furilo y piperidinilo.

10 Z puede ser también un solo radical que forme un anillo heterocíclico con el grupo

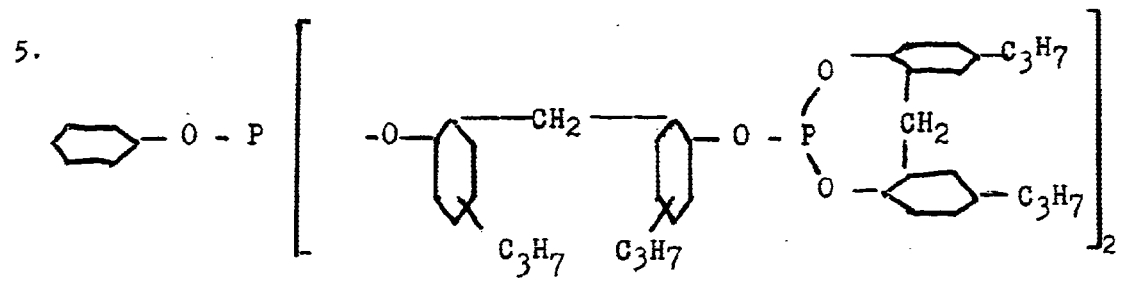
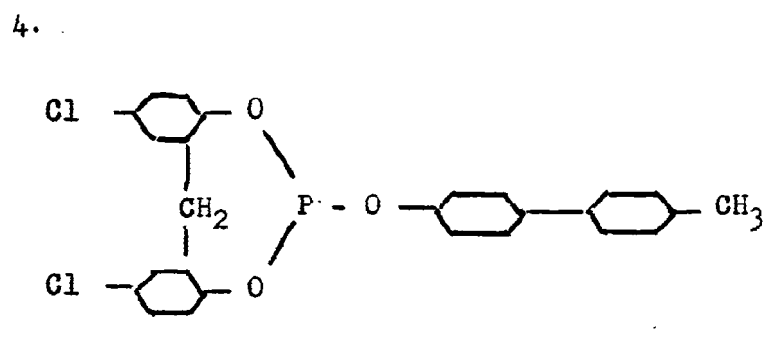
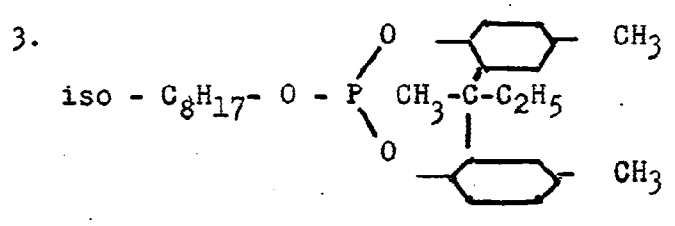
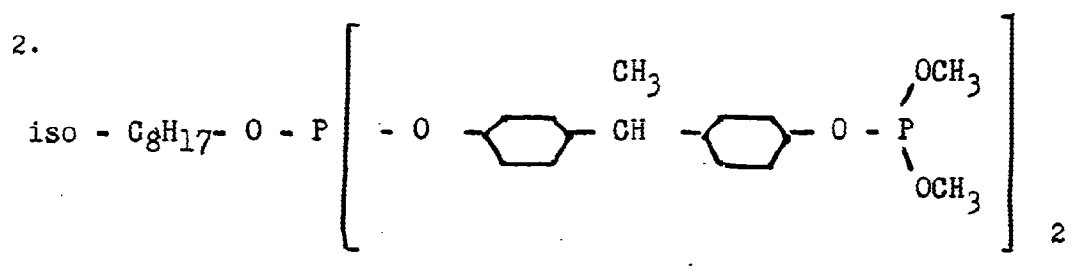
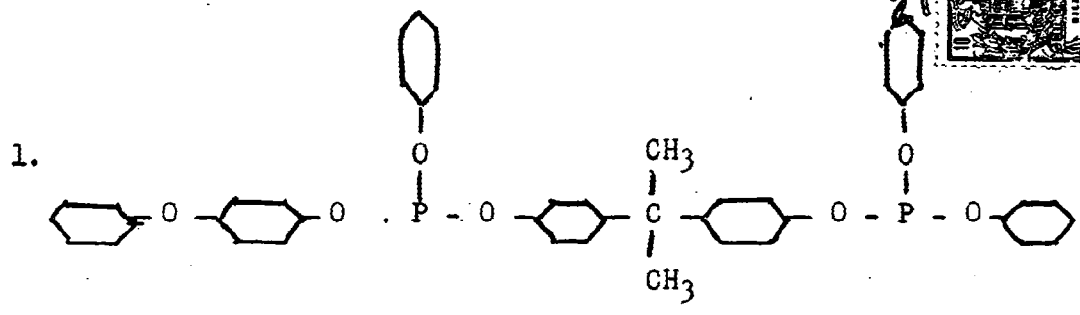


15 tal como un radical de hidrocarburo alifático bivalente, por ejemplo, etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, neopentileno y 1,3-pentileno, o un radical tal como pentaeritriteno; un radical bivalente de arileno o mixto de alcoholileno arileno (en cuyo caso puede
 20 proceder de un fenol divalente o polivalente), tal como 2-fenetileno, 1,4-fenileno, difenileno, m-xilileno, orto-xilileno y para-xilileno, un radical divalente de ciclo-alcoholileno, tal como ciclohexileno y ciclopentileno; y un radical heterocíclico divalente, tal como el que procede de una piridina di-
 25 sustituida.

Z puede incluir, como es natural, grupos Ar tal como se han definido arriba.

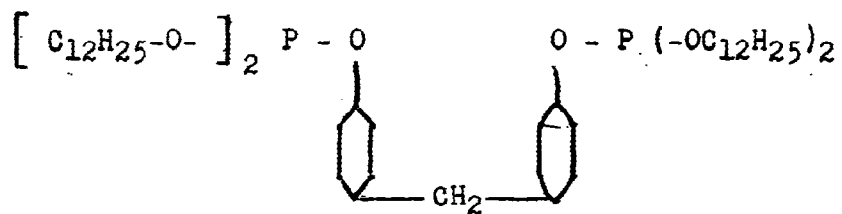
Los siguientes compuestos son ilustrativos de los compuestos de fosfito que entran dentro de la inven-
 30 ción:

293917

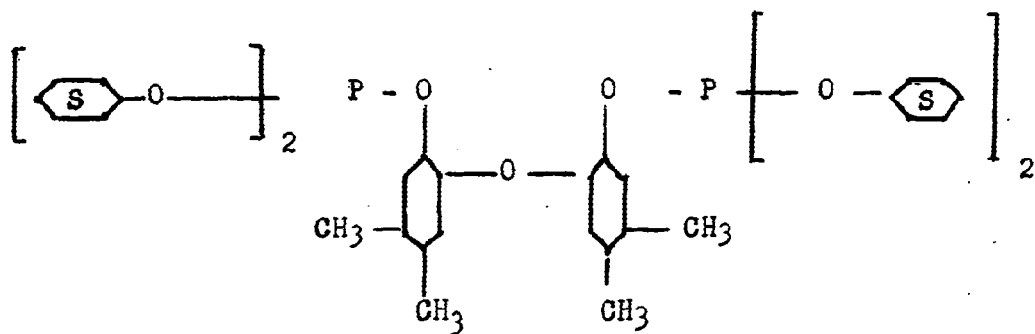


203917

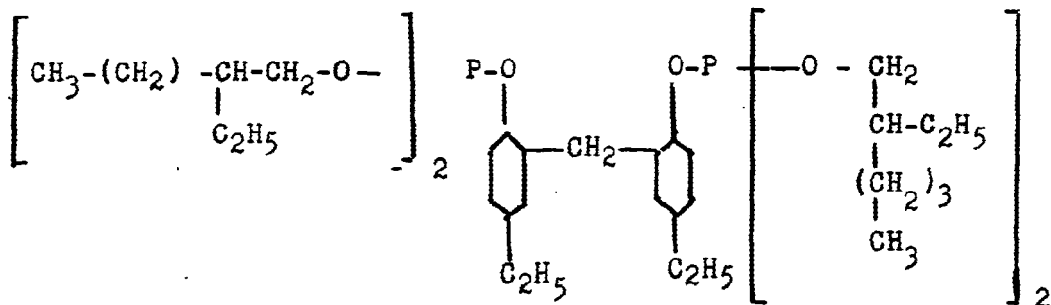
6.



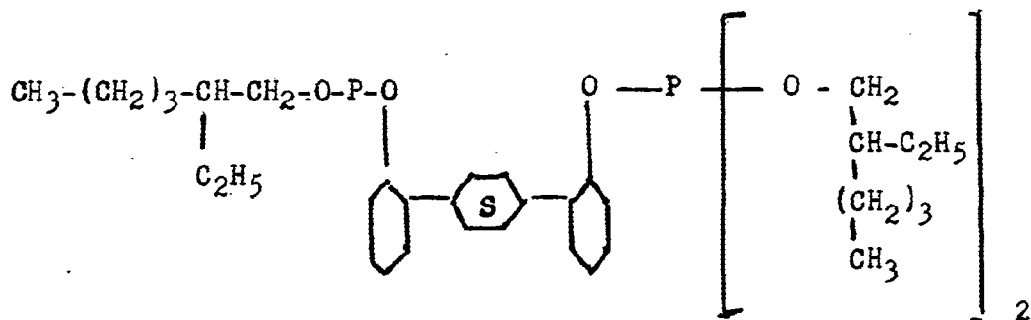
7.



8.

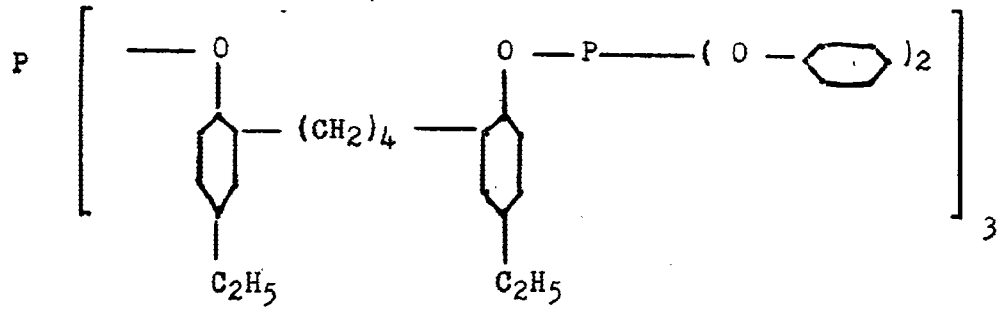


9.

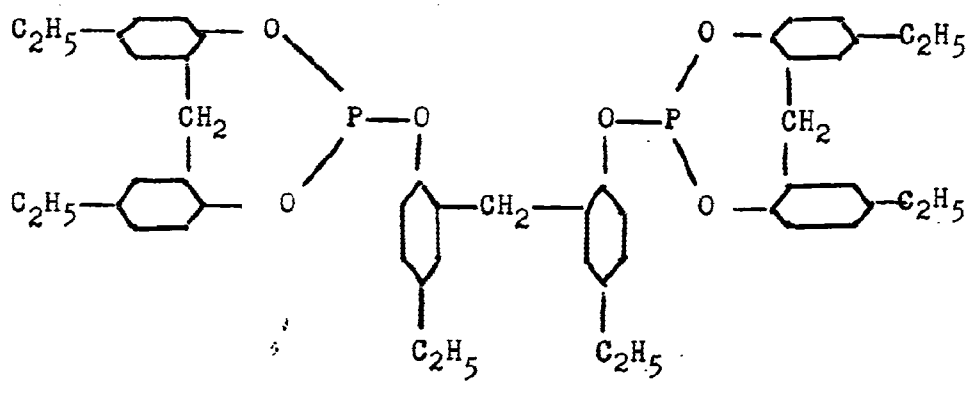




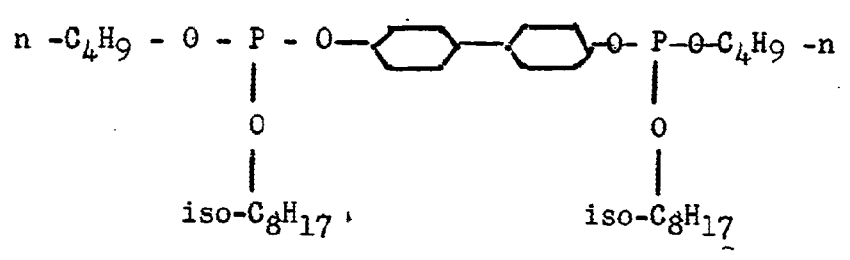
10.



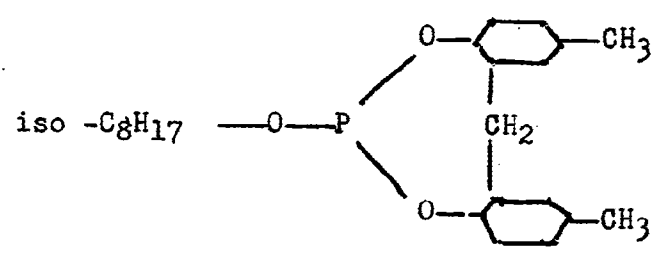
11.



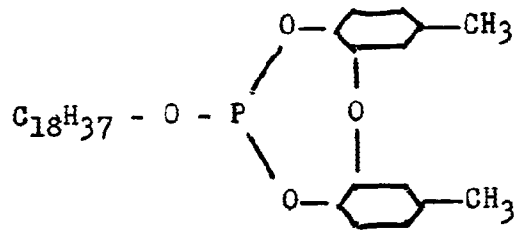
12.



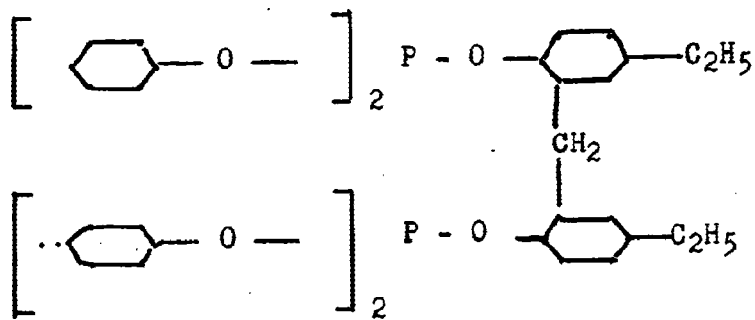
13.



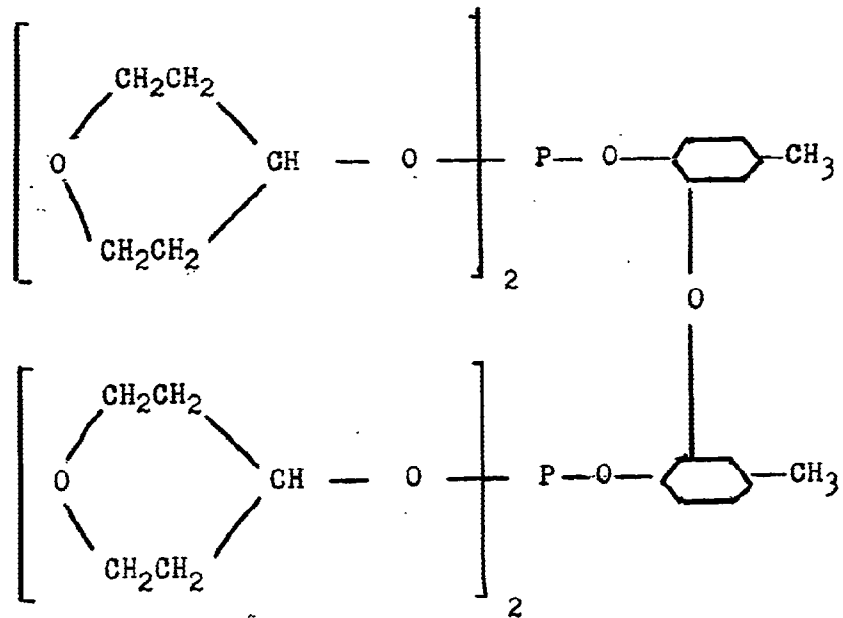
14.



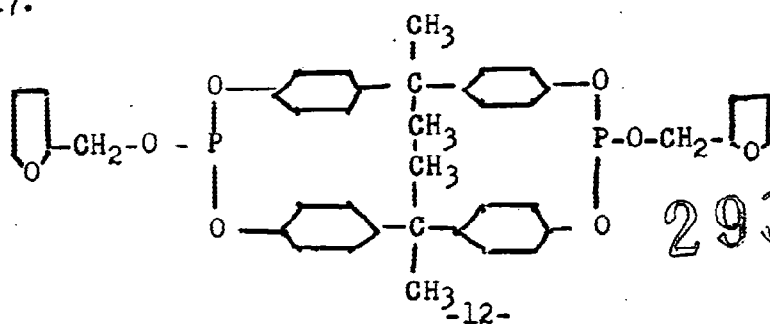
15.



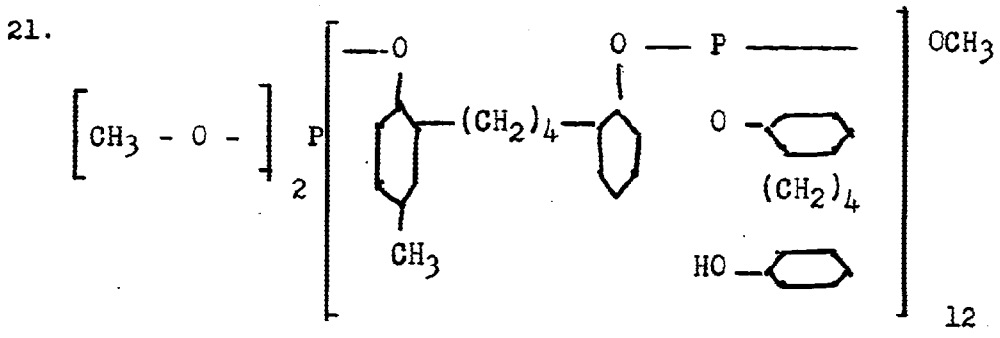
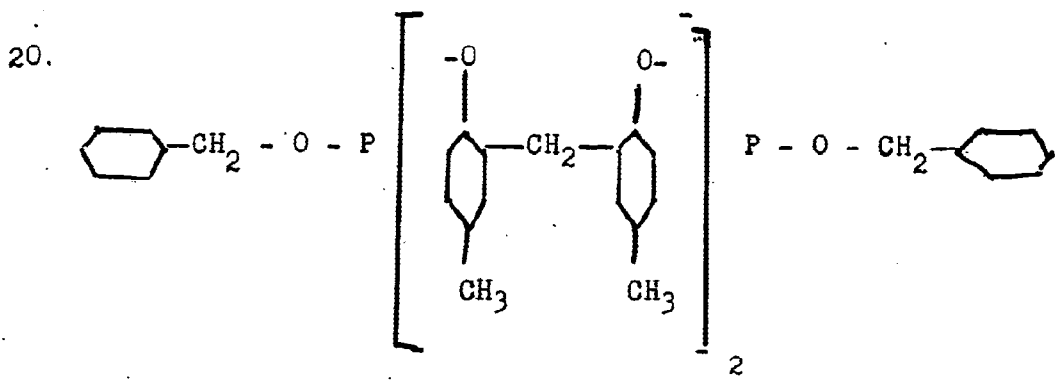
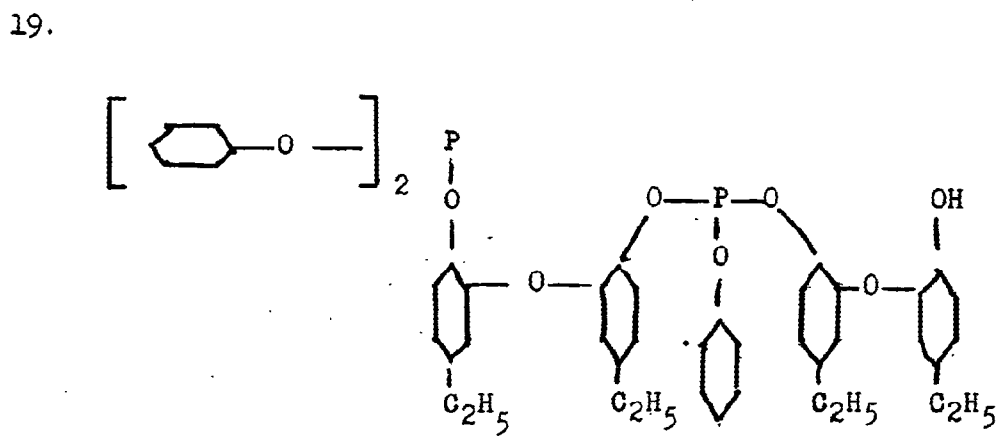
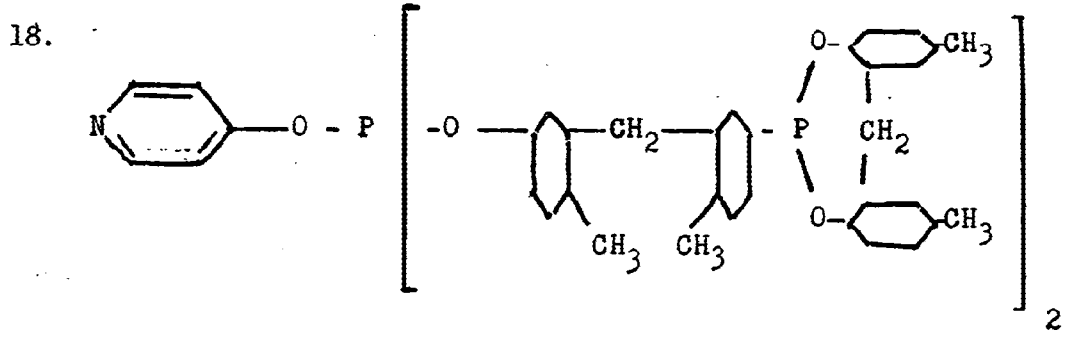
16.

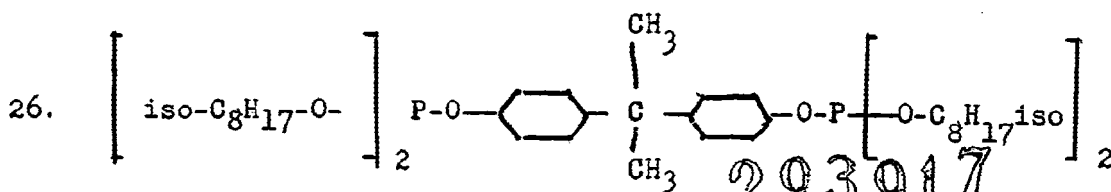
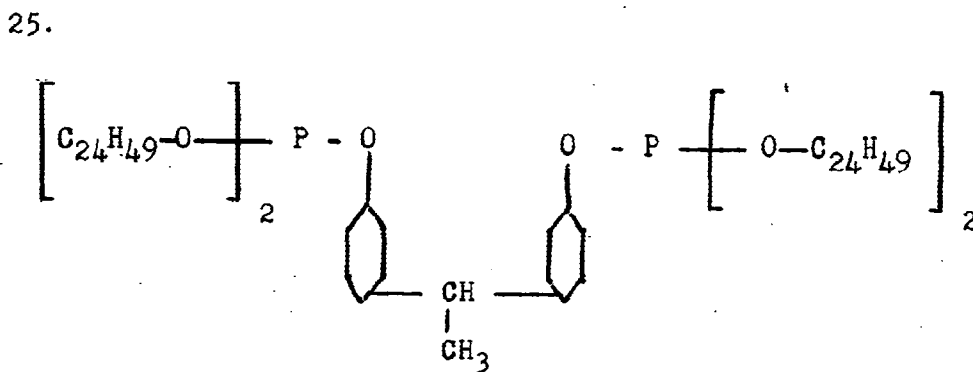
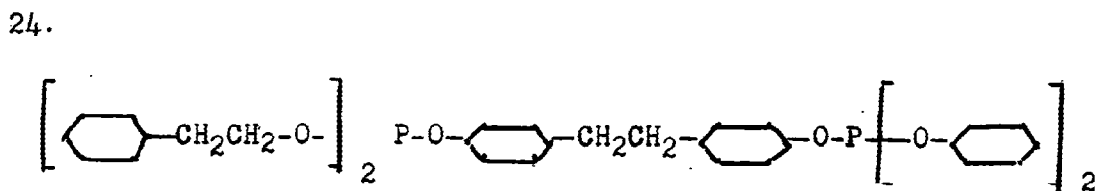
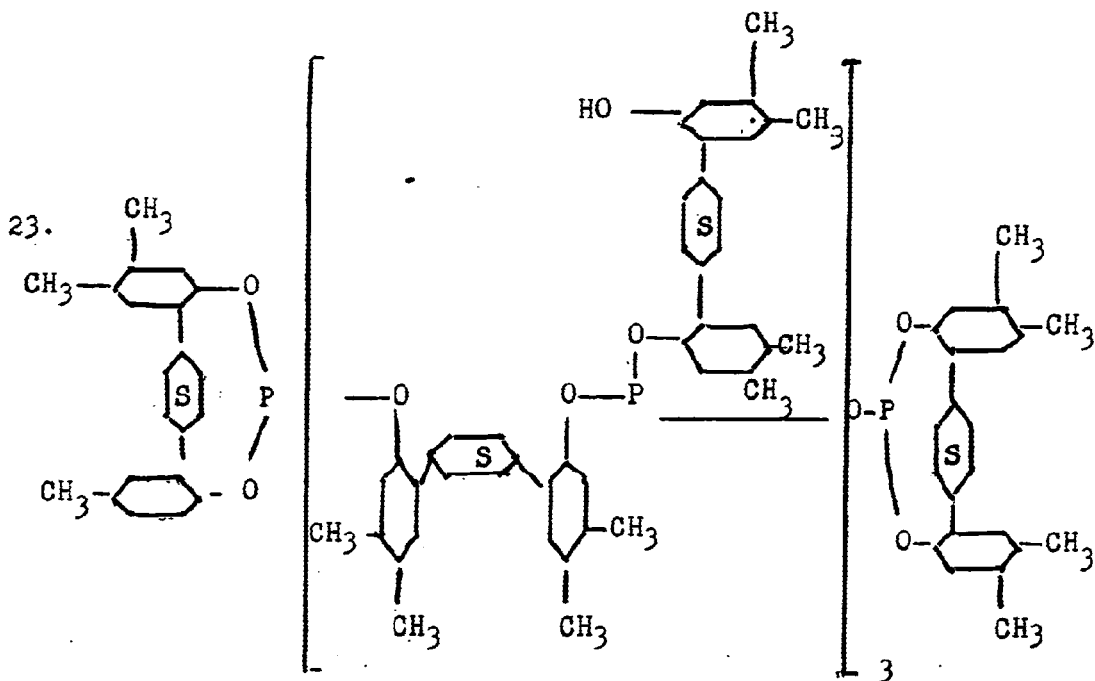
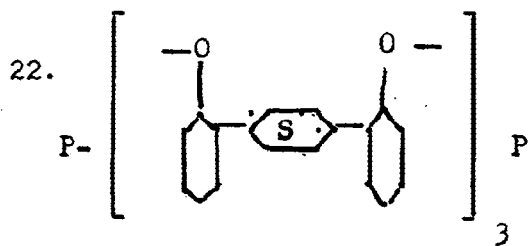


17.



293917

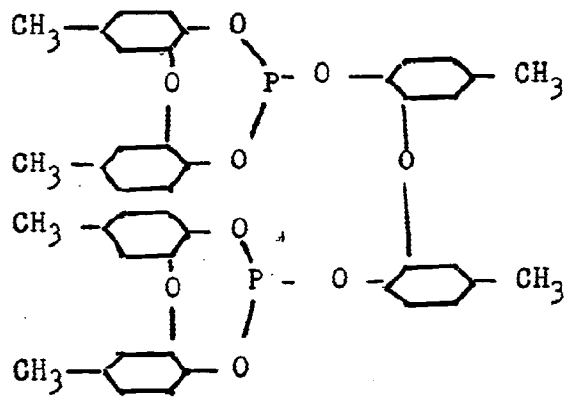




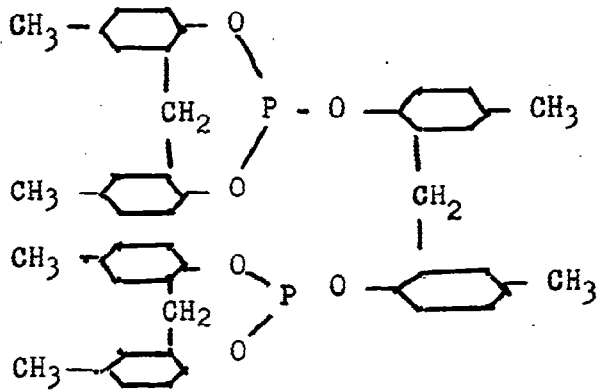
2,939,177



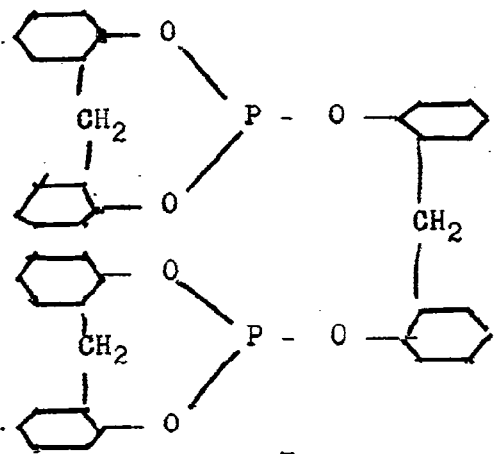
27.



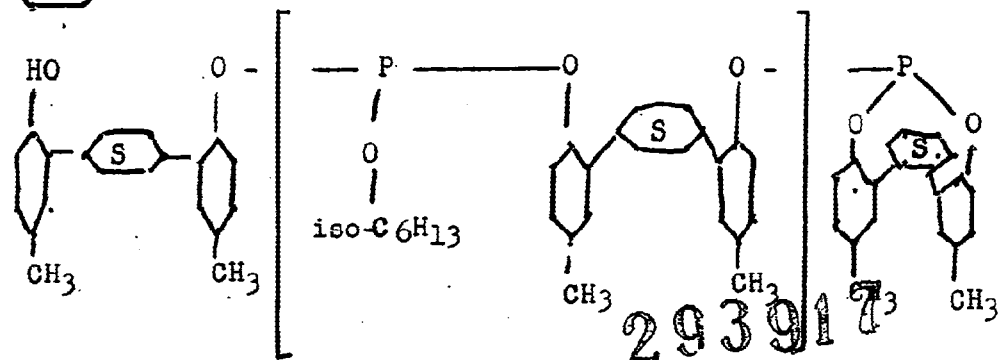
28.



29.

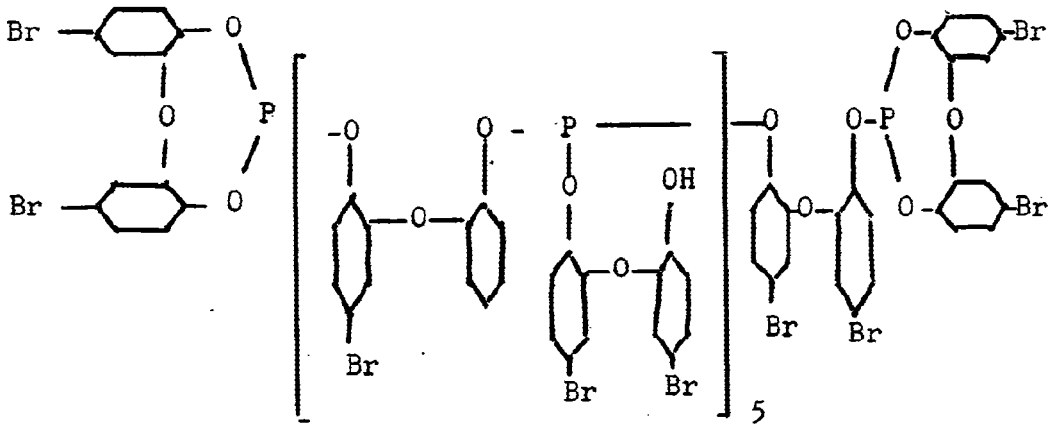


30.

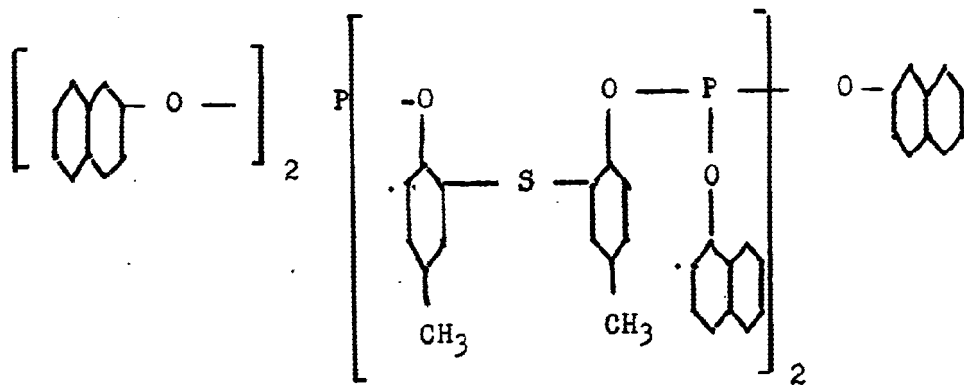


2939173

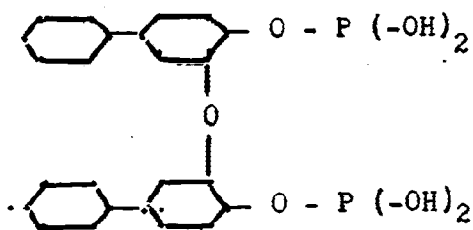
31.



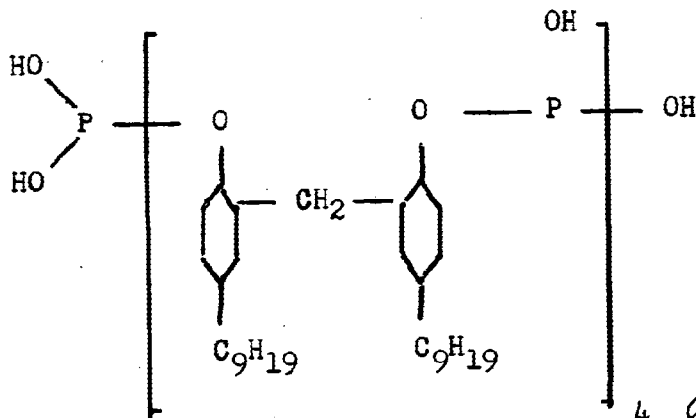
32.



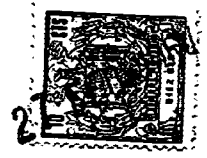
33.



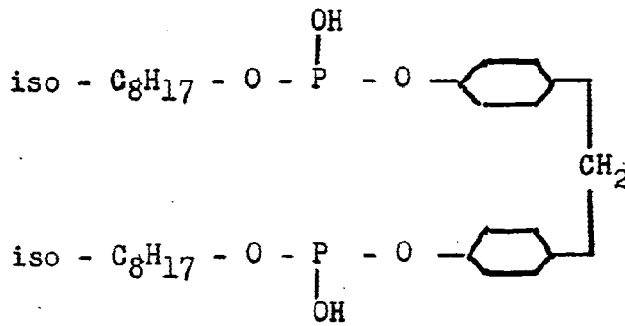
34.



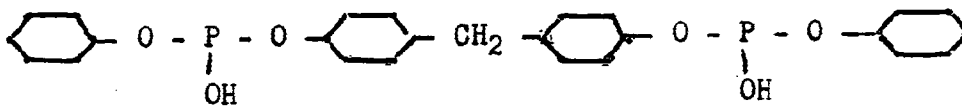
293917



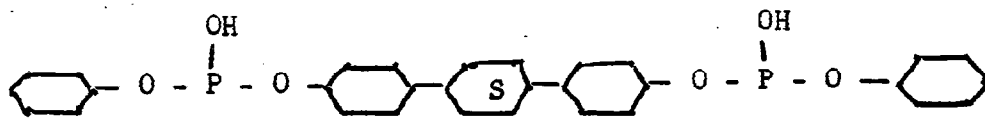
35.



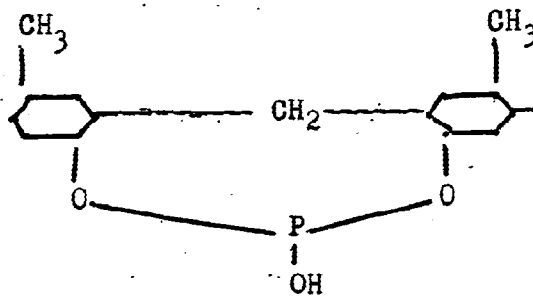
36.



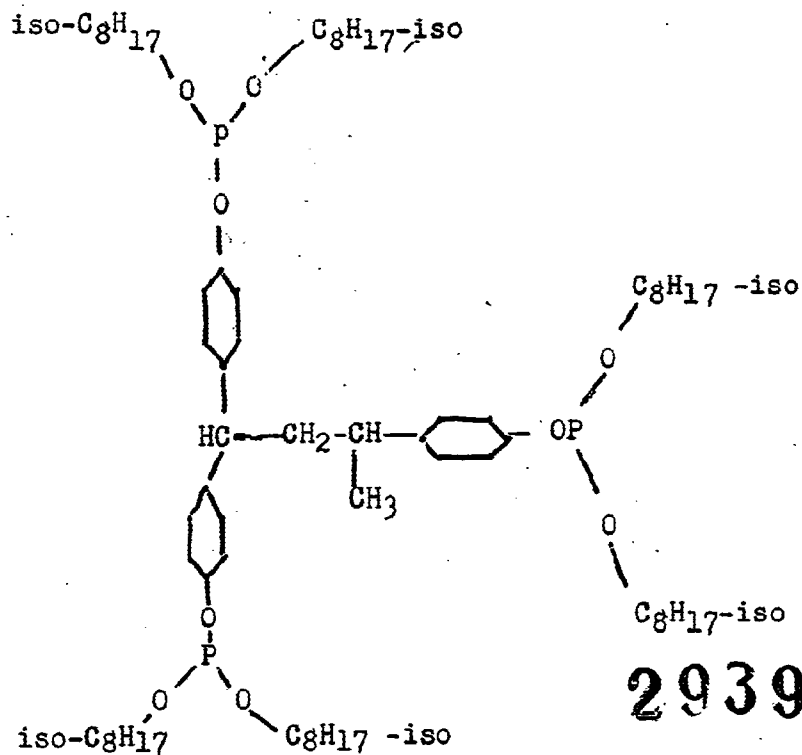
37.



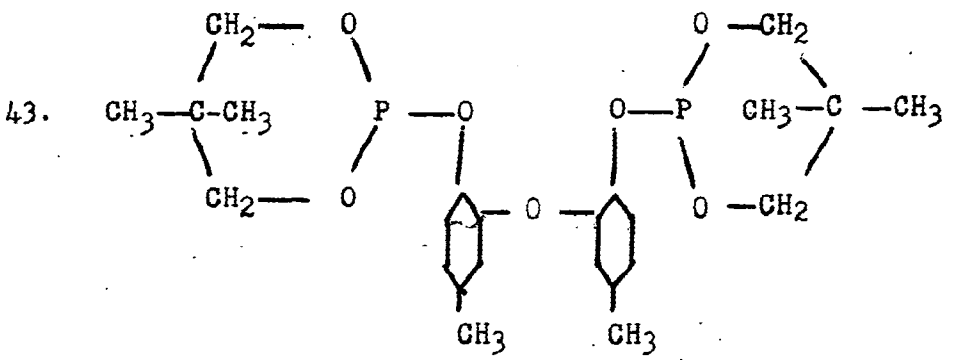
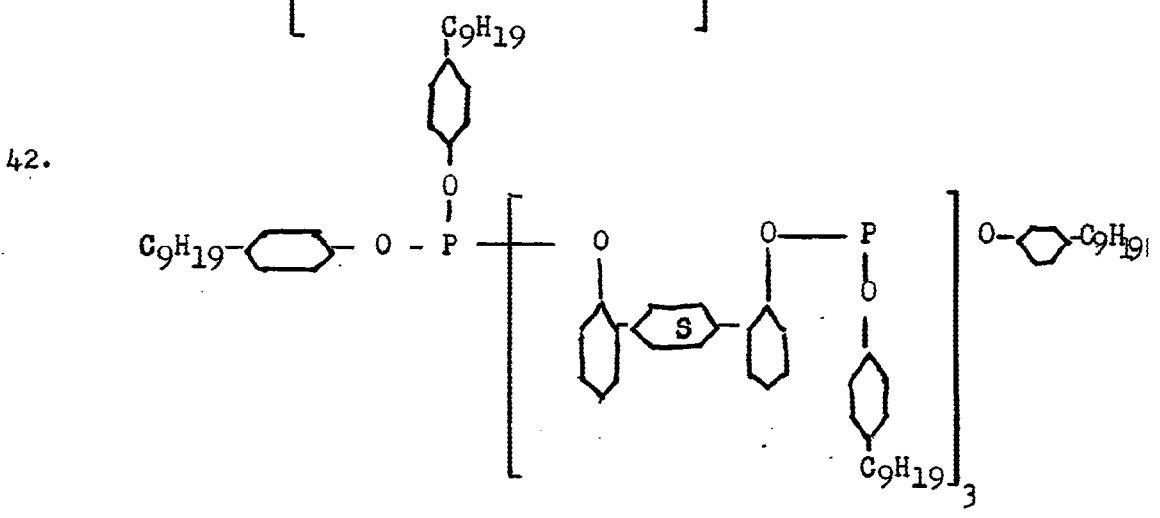
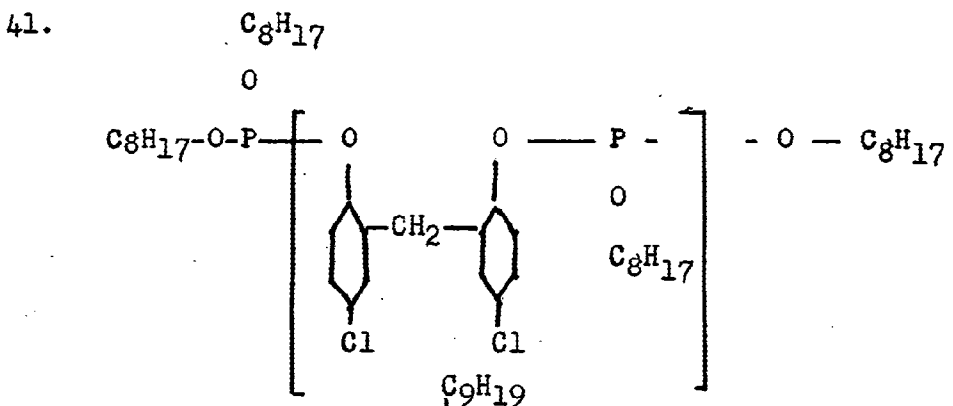
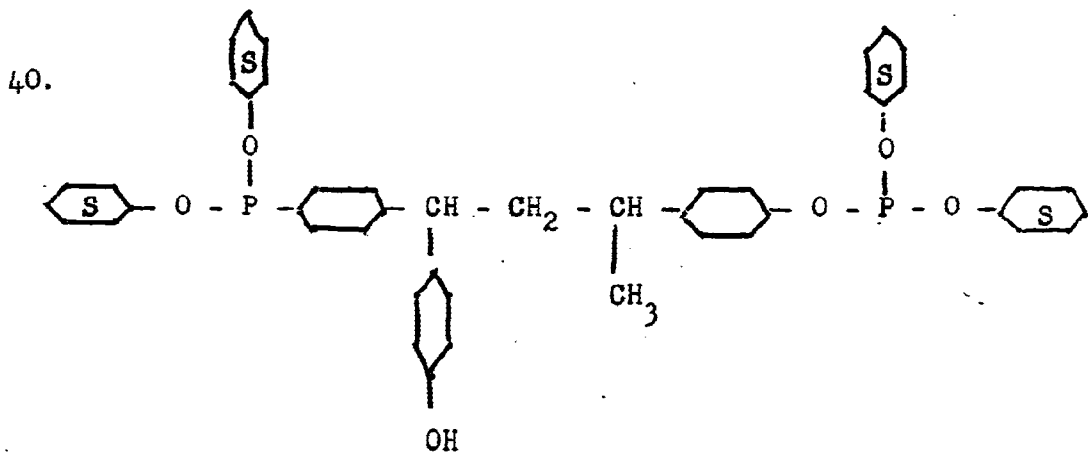
38.



39.



293917



293917



27

Los compuestos de la invención se obtienen fácilmente por transesterificación de un fosfito de arilo o de alcoholilo o de alcohol arilo con un fenol policíclico polivalente. En el curso de la reacción, los radicales alcoholilo o arilo del fosfito son reemplazados por los radicales del fenol policíclico, y la transesterificación se lleva a cabo hasta un grado suficiente para absorber todos los grupos hidroxilo fenólicos disponibles o, por lo menos, hasta un grado suficiente para que haya menos de un OH fenólico por cada grupo fosfito.

Las porciones molares de los grupos fosfito y de fenol policíclico dependen de las proporciones de estos ingredientes utilizados como materiales de partida. La estructura del fosfito dependerá de la manera en que se puedan asociar en la molécula estas proporciones de fenol y fosfito y si es posible teóricamente una diversidad de estructuras, se pueden obtener en mezcla en el producto final una o varias de todas estas posibilidades dependiendo hasta cierto grado del procedimiento de preparación. Cuanto más complejas sean las posibilidades, más difícil será poner en claro la composición del producto final. En el mejor de los casos, la comprobación de la estructura de estos fosfitos es un problema difícil. Sin embargo, los ejemplos dados arriba sirven como indicación de los tipos de productos obtenibles para proporciones molares típicas de fosfito y fenol.

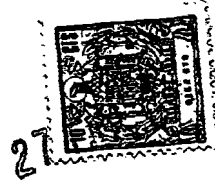
Es importante en la mayor parte de los casos, dirigir la reacción hacia la formación de un dímero o polímero lineal, en vez de hacia un polímero tridimensional del tipo de jaula o de red. Este último se forma a temperaturas elevadas y con tiempos de reacción largos a partir de polímeros

293913

lineales que contienen grupos hidróxilo fenólicos libres en puntos intermedios de la cadena, de tal manera que la reacción debe ser detenida en la etapa lineal.

Un método para asegurar la formación del dímero o del polímero lineal es introducir en el sistema un terminador de cadena monovalente, en forma de un fosfito de alcohol arilo como fosfito de partida, cuyos grupos arilo son más fácilmente reemplazables por el fenol, o en forma de un alcohol o fenol monovalente utilizando con el fenol policíclico un fosfito de triarilo como fosfito de partida. El control de la proporción de fosfito a fenol puede servir también para evitar la formación del polímero del tipo de jaula. Los fenoles que tienden a ciclarse con el fosfito para formar un anillo heterocíclico conteniendo fósforo y oxígeno, tienden también a formar polímeros lineales en vez de polímeros del tipo de jaula.

La reacción transcurrirá en ausencia de un catalizador, pero si se utiliza un catalizador, se obtiene una reacción más rápida y más completa. El catalizador empleado ordinariamente es un metal alcalino o alcalino-térreo, el cual puede ser añadido en forma de metal o en forma de un compuesto alcalino, tal como un óxido o hidróxido alcalino, o una sal alcalina, tal como el carbonato o el hidruro, o como alcoholato. El sodio es muy satisfactorio y asimismo lo son el hidróxido de sodio, carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido de litio, hidróxido potásico, hidruro sódico, hidruro de litio, hidruro potásico, hidruro cálcico, los óxidos e hidróxidos de calcio, de estroncio y de bario, y los alcoholatos, generalmente de alcohol metílico, etílico o isopropílico, o los fenolatos de todos estos metales. Solamente se necesita emplear una cantidad muy pequeña del catalizador,



por ejemplo, tan pequeña como de 0'01 a 2% en peso del fosfito.

Generalmente, es conveniente que las sustancias reaccionantes sean anhídras, aunque se pueden tolerar en el sistema cantidades de agua muy pequeñas. Si se añade sodio o potasio o los óxidos de calcio, bario y estroncio, reaccionarán con el agua o con el alcohol presentes para formar el hidróxido o los alcoholatos correspondientes, y entonces este último compuesto servirá como catalizador. Si las sustancias reaccionantes son incompatibles, se puede añadir como disolvente un alcohol volátil, tal como etanol, metanol o alcohol isopropílico.

Las sustancias reaccionantes, por ejemplo el fenol policíclico, cualquier alcohol o fenol monovalente, el fosfito, el alcohol anhidro si se desea, y el catalizador, se mezclan y, seguidamente, se calienta la mezcla de reacción a una temperatura elevada, generalmente a reflujo. Se puede emplear una temperatura comprendida en el margen de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 150°C. El alcohol o el fenol que corresponde al grupo alcohilo o arilo del fosfito que está siendo sustituido por el fenol policíclico, es liberado en el curso de la reacción y, con el fin de completar la reacción, es conveniente por lo general separar continuamente por destilación el alcohol o el fenol liberados. La reacción puede ser realizada durante un tiempo de varias horas, y, entonces, el alcohol o el fenol se separan por destilación con el fin de completar la reacción. Se puede utilizar destilación a vacío si el fenol o el alcohol tienen un elevado punto de ebullición.

Los fenoles policíclicos ejemplares utilizados para preparar fosfitos de la invención, son el bis-hidroxi fenol, orto-, meta-, y para-difenil- fenol, metilenobis-(2,6-

293917

dibutilo terciario-fenol), 2,2-bis(4-hidroxi-fenil) propano, metilenobis-(para-cresol), 4,4'-tiobis-fenol, 4,4'-oxobis(3-metil-6-isopropil-fenol), 4,4'-tio-bis(3-metil-6-butilo terciario-fenol), 2,2'-oxobis-4-dodecil-fenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-butilo terciario-fenol), 4,4'-n-butilideno-bis-(2-t-butil-5-metil-fenol), 2,2'-metilenobis-(4-metil-6,1'-metil-ciclohexil-fenol), 4,4'-ciclohexilidenobis-(2-butilo terciario-fenol), 2,6-bis (2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metil-bencil)-4-metil-fenol, naftaleno-1,5-diol, naftaleno-1,8-diol, naftaleno-2,5-diol y naftaleno-2,7-diol.

Los siguientes Ejemplos son ilustrativos del procedimiento de preparación:

Ejemplo I

100 g de 4,4'-tio-bis (2-butilo terciario-5-metil-fenol), 150 g de fosfito de trifenilo y 0,3 g de sodio metálico, se agitaron juntos y se calentaron a 120-125°C durante tres horas. Al cabo de este tiempo, se formó una solución homogénea y transparente de color pardo. La mezcla de reacción se calentó seguidamente bajo presión reducida a 135°C, y se separaron por destilación 51 g de fenol. El producto de reacción determinado por el peso del fenol recuperado, correspondía al (4,4'-tio-bis (2-butilo terciario-5-metil-fenil) difosfito de tetrafenilo, con una pequeña cantidad de (4,4'-tio-bis (2-butilo terciario-5-metil-fenil) polifosfito de fenilo.

Ejemplo II

100 g de 4,4'-bencilideno-bis(2-butilo terciario-5-metil-fenol), 60 g de fosfito de trifenilo y 0,48 g de



hidróxido sódico, se calentaron a 120°-125°C durante tres horas, formando una solución transparente de color pardo. Esta solución se calentó seguidamente a 140°C bajo presión reducida, y se recuperó el fenol que se separó por destilación. El peso de fenol recuperado (45 g) demostró que el producto de reacción era difosfito de di(4,4'-bencilideno-bis(2-butilo terciario-5-metil-fenil)) difenilo.

Ejemplo III

Un mol de fosfito de trifenilo, 0'5 moles de 4,4'-n-butilideno (2-butilo terciario-5-metilfenil)-2-butilo terciario-5-metil-fenol y dos moles de alcohol tridecílico, se hicieron reaccionar en dos etapas. El fosfito de trifenilo fué primeramente transesterificado con el fenol en presencia de 0'5 g de hidróxido sódico, haciendo reaccionar los ingredientes a 110°-120°C durante tres horas y sometiendo la mezcla a separación a vacío de la trompa de agua, a 170°C. Seguidamente, se añadió el alcohol tridecílico y se calentó de nuevo la mezcla hasta 110-120°C., durante tres horas, y, seguidamente, se sometió a separación a vacío de la trompa de agua a una temperatura de 170°C. Las fracciones separadas reunidas proporcionaron un 89% de la cantidad calculada de fenol en la primera etapa, y un 98% en la segunda etapa. El producto de reacción era (4,4'-n-butilideno-bis (-2-butilo terciario-5-metil-fenil)) difosfito de tetra-tridecilo, $D_{25} = 0,931$, $N_D^{25} = 1,4910$, 4'48% de fósforo trivalente (patente nº 3.056.824).

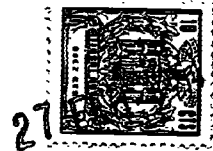
Ejemplo IV

1'1 moles de fosfito de triisooctilo y 0'4 mo-

les de 4,4'-tiobis(-2-butilo terciario-5-metil-fenil)-2-butilo terciario-5-metil fenol se calentaron juntos en presencia de 0'5 g de hidróxido sódico a 110-120°C., durante tres horas. La mezcla de reacción fué sometida seguidamente a separación a vacío de la trompa de agua, a 170°C., obteniéndose un 93% de la cantidad calculada de isooctanol. El producto de reacción se destiló seguidamente en un destilador molecular de película frotada y se separó en una fracción más volátil que consistía en su mayor parte en fosfito de tri-isooctilo, y en una fracción menos volátil que consistía en su mayor parte en 4,4'-tiobis(2-t-butil-5-metilfenil) difosfito de tetra-isooctilo.

Ejemplo V

1'1 moles de fosfito de trifenilo, 0'85 moles de 2-etilhexanol y 1'1 moles de 2,2'-metileno bis-(-4-metil-6-1'-metil ciclohexil fenol) se hicieron reaccionar juntos en dos etapas. En primer lugar, se hicieron reaccionar el fosfito de trifenilo y el 2-etilhexanol a una temperatura de 110°C. a 120°C. durante tres horas, en presencia de 0'5 g de hidróxido sódico, y esta mezcla se sometió seguidamente a separación al vacío de la trompa de agua a una temperatura de 170°C. Se recuperó el 98% de la cantidad calculada de fenol. Seguidamente, se añadió el 2,2'-metileno bis-(-4-metil-6-1'-metilciclohexil fenol) y se calentó de nuevo la mezcla de reacción a 110°C-120°C. durante tres horas, y se sometió a separación a vacío de la trompa de agua a una temperatura de 170°C. Se recuperó un 83% del fenol calculado. El producto de reacción era 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-1'-metilciclohexil fenil) polifosfito de 2-etilhexilo, con un peso molecular de 1600 ±



160 (por ebulioscopia en benceno).

Ejemplo VI

5 Se calentaron durante 4 horas a 135° C., fosfito de trifenilo (93 g., 0,3 moles), 61,5 g (0,27 moles) de 4,4'-isopropilidenobisfenol, y 0,1 g de sodio metálico; durante este tiempo se disolvió gradualmente el 4,4'-isopropilidenobisfenol. Durante la subsiguiente separación bajo presión reducida la mezcla de reacción se volvió muchos más viscosa. El destilado consistía en fenol y pesaba 48 g (aproximadamente un 90% de la cantidad equivalente a la reacción de ambos hidróxilos de bisfenol). Después de enfriar a la temperatura ambiente el producto era un sólido gomoso identificado como 4,4'-isopropilidenobisfenil polifosfito de fenilo.

10

15

Ejemplo VII

Se transesterificó fosfito de trifenilo (103 g., 0,33 moles) con isooctanol (2 horas a 110-120°) y con 4,4'-isopropilideno bisfenol (3 horas a 120-140°), utilizando diversas proporciones de reactivos, como se ha indicado en la Tabla A a continuación. Al final de la reacción las mezclas de 4,4'-isopropilideno bisfenil polifosfitos de isooctilo fueron destilados a vacío a una temperatura de 150°, para separar el fenol y el isooctanol (caso de haberlo). Todos los productos de reacción eran líquidos. En la Tabla A se dan las proporciones y las propiedades.

20

25

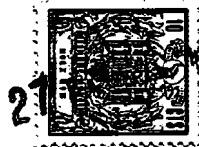
TABLA A

		Ejemplo de fosfito (gramos)			
	<u>COMPOSICION</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
5	Fosfito de trifenilo	103	103	103	103
	Isooctanol	56	65	73	78
	4,4'-isopropilideno				
	bisfenol	64,5	57	53	45,5
	Sodio	0,1	0,1	0,1	0,1
10	Fenol destilado	87	86	87	88
	Isooctanol destilado	nada	nada	1,2	3,4
	Densidad a 25°	1.027	1.038	1.023	1.011
	²⁵ n _D	1.5445	1.5331	1.5233	1.5133

15

Ejemplo VIII

Se preparó butano-1,1,3-tris (2'-metil-5'-t-butil-fenil-4'-) trifosfito de tri-tridecilo a partir de 91,7 g. (0'167 moles) de 1,1,3-tris (2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)butano, 155 g. (0'5 moles) de fosfito de trifenilo, 200 g. (1 mol) de alcohol tridecílico (una mezcla comercial de alcoholes de cadena ramificada con el grupo alcohol en el carbono décimotercero primario), y un gramo de carbonato potásico anhidro. El fosfito de trifenilo fué transesterificado con el fenol trivalente, sometido a separación a vacío, añadiéndose el alcohol y calentando y sometiendo de nuevo a separación la mezcla. La separación proporcionó un 89% de la cantidad calculada de fenol en la primera etapa y un 98% en la segunda etapa. El producto analizado dió un 4,35% de fósforo trivalente y tenía una



densidad $d_{25} = 0'940$, $n_D^{25} = 1'4945$.

Ejemplo IX

Se preparó 2,6-bis (2'-hidroxi-3',5-dinonilbencil)-
4-nonilfenol a partir de 5 moles de nonilfenol, 10 moles de
dinonilfenol, 10 moles de paraformaldehido y 0'7% de cataliza-
dor a base de ácido oxálico en tolueno hirviente durante 24
horas. El catalizador fué neutralizado con carbonato sódico,
separándose el tolueno y utilizándose el trisfenol así obte-
nido directamente para la preparación del fosfito.

Un mol (936 g) del trisfenol, un mol (346 g) de di-
fenilfosfito de isooctilo y 1'2 g de hidróxido sódico fueron
calentados durante 3 horas a 110-120° y sometidos a separación
hasta 150°C. Se obtuvo fenol que ascendió a un 93% de la can-
tidad calculada. El producto (2,6-bis(2'-hidroxi-3,5-dinonil-
bencil)-4-nonilfenil)) fosfito de isovetilo tenía $d_{25} = 0'961$
y $n_D^{25} = 1'4952$.

Ejemplo X

Se preparó 4,4'-isopropilidenobisfenil difosfito
de tetra-tridecilo a partir de 0'5 moles de 4,4'-isopropili-
denobisfenol, 1 mol de fosfito de trifenilo, 2 moles de alcohol
tridecílico y sodio metálico como catalizador en una sola ope-
ración de transesterificación. El fenol obtenido fué un 89% de
la cantidad calculada. El producto tenía $d_{25} = 0'953$,
 $n_D^{25} = 1'4853$.

Ejemplo XI

Se preparó de una manera similar difosfito de tetra-
tridecil-4,4'-oxidifenilo a partir de 62 g de fosfito de tri-

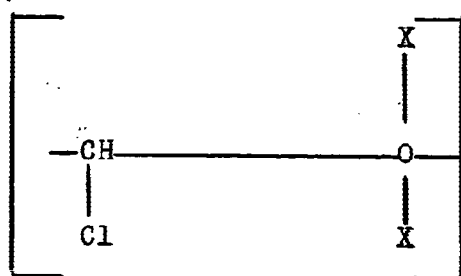
fenilo, 20,4 g de 4,4'-oxidifenol y 80 g de alcohol tridecílico. El fenol obtenido fué un 88,7% de la cantidad teórica. El producto tenía $d_{25} = 0'932$ y $n_D^{25} = 1'4830$.

Ejemplo XII

5 De manera similar se preparó 4,4'-n-butilidenobis (2-t-butil-5-metil-fenil)difosfito de tetra-n-dodecilo a partir de 1550 g de fosfito de trifenilo, 950 g de 4,4'-butilidenobis-(2-t-butil-5-metilfenol), 1860 g de n-dodecanol y 4 g de hidróxido sódico. El fenol obtenido era un 90,4% de la cantidad calculada y el producto analizado dió 4,24% de fósforo trivalente.

10 La invención es aplicable a cualquier resina de poli (cloruro de vinilo). El término "policloruro de vinilo" como se utiliza aquí incluye cualquier polímero formado por lo menos en parte por el grupo recurrente:

15

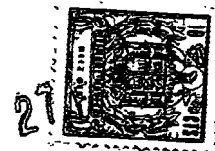


20

25

30

y que tenga un contenido de cloro de más de un 40%. En este grupo, los grupos X pueden ser cada uno de ellos hidrógeno o cloro. En los homopolímeros de poli (cloruro de vinilo) cada uno de los grupos X es hidrógeno. Así, el término incluye no solamente homopolímeros de poli (cloruro de vinilo) sino también como clase poli (cloruros de vinilo) post-clorados, por ejemplo, los que se describen en la patente británica nº 893288 y, también, copolímeros de cloruro de vinilo en una proporción mayor y otros monómeros copolimerizables en una proporción menor,



tales como copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con ácidos o esteres maléico o fumárico, y copolímeros de cloruro de vinilo con estireno. La invención es aplicable también a mezclas de poli (cloruro de vinilo) en una mayor proporción con una proporción menor de otras resinas sintéticas, tales como polietileno clorado o un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

La invención es de una particular aplicación para la estabilización de composiciones de resinas de poli(cloruro de vinilo) rígidas, es decir, composiciones de resinas que se formulan para que resistan elevadas temperaturas de elaboración, del orden de los 190°C. y superiores. Sin embargo, las composiciones estabilizadoras de la invención pueden ser utilizadas con composiciones de resinas de poli(cloruro de vinilo) plastificadas de formulación usual, en las que no constituye un requisito la resistencia a la distorsión por el calor. Se pueden emplear plastificantes usuales bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como por ejemplo ftalato de dioctilo, difenilfosfato de octilo y aceite de soja epoxidado.

Los plastificantes particularmente útiles son los esteres superiores epóxidos que tienen de veintidós a ciento cincuenta átomos de carbono. Tales esteres tendrán inicialmente una insaturación en la parte de alcohol o de ácido de la molécula, la cual es absorbida o eliminada por la formación del grupo epóxido.

Acidos no saturados típicos son los ácidos acrílico, oléico, linoléico, linolénico, erúcico, ricinoléico y brasídico, pudiendo ser estos esterificados con alcoholes orgánicos monovalentes o polivalentes, estando comprendido el número

total de átomos de carbono del ácido y del alcohol dentro del margen indicado. Los alcoholes monovalentes típicos incluyen alcohol butílico, alcohol 2-etil hexílico, alcohol laurílico, alcohol isoocílico, alcohol estearílico, y alcohol oleílico. Los alcoholes octílicos son los preferidos. Los alcoholes polivalentes típicos incluyen pentaeritrita, glicerina, etilén glicol, 1,2-propilén glicol, 1,4-butilén glicol, glicol neopen-
5 tílico, alcohol ricinolélico, eritrita, manita y sorbita. Se prefiere la glicerina. Estos alcoholes pueden ser total o par-
10 cialmente esterificados con el ácido epoxidado. También son utilizables las mezclas epoxidadas de esteres de ácidos gra-
sos superiores que se encuentran en los aceites naturales, tales como los esteres de ácidos grasos del aceite de soja epoxidado, del aceite de oliva epoxidado, del aceite de semi-
15 lla de algodón epoxidado, del tallol epoxidado, aceite de coco epoxidado y sebo epoxidado. De estos se prefiere el aceite de soja epoxidado.

El alcohol puede contener el grupo epóxido y tener una cadena larga o corta, y el ácido puede tener una cadena
20 larga o corta, tales como el acetato de epoxiestearilo, estearato de epoxiestearilo, estearato de glicidilo, y el metacrilato de glicidilo polimerizado.

Los fosfitos orgánicos de la invención pueden ser empleados si se desea, en combinación con otros estabilizado-
25 res para resinas de poli(cloruro de vinilo) aunque, en la mayor parte de los casos, la estabilización comunicada por el fosfito orgánico será suficiente, puesto que es mejor que una mezcla de fosfito y un fenol. En algunos casos sin embargo, para usos finales particulares, pueden ser convenientes efec-
30 tos de estabilización especiales.



Como estabilizadores suplementarios, se pueden emplear estabilizadores a base de sales metálicas del tipo descrito en la patente de Leistner y otros, números 2.564.646 y 2.716.092, y en otras patentes sobre este tema. El estabilizador a base de sal metálica es una sal de un metal polivalente y un ácido orgánico que tenga de seis a diez y ocho átomos de carbono. El ácido debe ser monocarboxílico y no debe contener átomos de nitrógeno en la molécula. Como clase, son utilizables los ácidos monocarboxílicos heterocíclicos que contienen oxígeno y los ácidos alicíclicos, aromáticos, alifáticos. Los ácidos pueden estar sustituidos si se desea, con grupos tales como halógeno, azufre e hidróxilo. Los ácidos heterocíclicos que contienen oxígeno incluyen en la estructura del anillo oxígeno y carbono, de los cuales son ejemplares los ácidos furoicos sustituidos por alcoholos. Como ejemplos de los ácidos se pueden mencionar los siguientes: ácido caproico, ácido cáprico, ácido 2-etil hexoico, ácido laurico, ácido clorocaproico, ácido hidroxicáprico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido palmítico, ácido oléico, ácido mirístico, ácido dodecil tioeterpropiónico $C_{12}H_{25}-S-(CH_2)_2-COOH$, ácido hexahidrobencóico, ácido benzoico, ácido fenilacético, ácido isobutil benzoico, éster monoetílico del ácido ftálico, ácido etilbenzoico, ácido isopropilbenzoico, ácido ricinoléico, ácido para-t-butylbenzoico, ácido n-hexilbenzoico, ácido salicílico, ácido naftoico, ácido 1-naftaleno acético, ácido ortobenzoil benzoico, ácidos nafénicos derivados del petróleo, ácido abiético, ácido dihidroabiético, y ácido metil furoico. Estos se utilizan en forma de sus sales metálicas, en particular sales de metales alcalino-térreos, tales como magnesio, bario, estroncio y cal-

cio, y las sales de zinc, cadmio, plomo y estaño. Cuando no se conocen estas sales, se preparan por los tipos usuales de reacción, tales como por mezclado del ácido, del cloruro de ácido o del anhídrido con el correspondiente óxido o hidróxido del metal en un disolvente líquido, y calentando si es necesario hasta completar la formación de la sal. Se prefieren los compuestos de bario, cadmio y zinc.

También son estabilizadores eficaces los compuestos orgánicos que contienen por lo menos un grupo epóxido.

Estos compuestos pueden ser utilizados para suplementar los estabilizadores esenciales. La cantidad puede estar comprendida entre 0 y 100 partes en peso por cada 100 partes de resina, dependiendo del efecto deseado puesto que muchos compuestos epóxido son también plastificantes para las resinas de poli(cloruro de vinilo), como se indicará en la explicación que sigue.

Se puede utilizar cualquier compuesto epóxido.

Los compuestos pueden ser de carácter alifático o cicloalifático, pero también puede haber presentes grupos aromáticos, heterocíclicos y alicíclicos. Los compuestos tienen de diez a ciento cincuenta átomos de carbono. Los compuestos alifáticos de cadena más larga de veintidos átomos de carbono y más, son también plastificantes. Compuestos epóxido típicos que no son plastificantes, son los ácidos epoxi carboxílicos, tales como el ácido epoxi esteárico, éteres glicidílicos de alcoholes y fenoles polivalentes, tales como el éter triglicidílico de glicerina, el éter diglicidílico de dietilen glico, el éter glicidil epoxi estearílico, el 1,4-bis(2,3-epoxi-propoxi)benzeno, el éter 4,4'-bis(2,3-epoxipropoxi) difenílico, el 1,8-bis(2,3-epoxipropoxi)octano, el 1,4'-bis(2,3-epoxipropoxi)

27



ciclohexano y el 1,3-bis(4,5-epoxi pentoxi) 5-clorobenceno, los poliéteres epoxidados de fenoles polivalentes obtenidos por reacción de un fenol polivalente con un epóxido halogenado o dihalohidrina, tales como los productos de reacción de la resorcina, catequina, hidroquinona, metil resorcina, o fenoles polinucleares, tales como 2,2'-bis(4-hidroxi-fenil)propano (Bisphenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 4,4'-dihidroxi-benzofenona y 1,5-dihidroxi naftaleno con epóxidos halogenados tales como 3-cloro-1,2-epoxibutano, 3,cloro-1,2-epoxioctano y epiclorhidrina. Los compuestos epóxido típicos que reúnen una actividad estabilizadora con una actividad plastificante, se enumeran a continuación como plastificantes.

Por cada 100 partes en peso de la resina se puede utilizar un total de 0,5 a 10 partes en peso de los estabilizadores. Se puede utilizar más composición estabilizadora, pero, por lo general, no se obtienen resultados mejores y, por lo tanto, tales cantidades son antieconómicas y ruinosas.

También se puede incluir una pequeña cantidad, por lo general no más de un 1,5%, de un agente de separación. Los agentes de separación típicos son los ácidos alifáticos superiores que tienen doce a veinticuatro átomos de carbono, tales como el ácido estearico, ácido laúrico, ácido palmítico y ácido mirístico, aceites lubricantes minerales, poli(es tearato de vinilo), polietileno y cera de parafina.

La preparación de la composición estabilizada se lleva a cabo fácilmente mediante procedimientos convencionales. La combinación estabilizadora seleccionada se mezcla ordinariamente con el plastificante y, seguidamente, se mezcla éste con la resina de poli(cloruro de vinilo), utilizando por ejemplo rodillos amasadores para plásticos, a

una temperatura a la cual la mezcla es fluída, lo que facilita el mezclado íntimo, amasando el plastificante y el estabilizador con la resina sobre una amasadora de 2 rodillos a una temperatura de 120 a 177°C. y durante un tiempo suficiente para formar una hoja homogénea, que es generalmente de cinco minutos. Una vez que la masa es uniforme, se lamina de la manera usual.

En la opinión de los inventores, los siguientes ejemplos representan realizaciones preferidas de composiciones de resinas de poli(cloruro de vinilo) de su invención:

Ejemplo 1

Se prepararon una serie de formulaciones de homopolímeros de poli(cloruro de vinilo), que tenían la siguiente composición:

<u>Composición del plástico</u>	<u>Partes en peso</u>
Dow PVC 111-4 (Homopolímero de poli(cloruro de vinilo))	100
Ftalato de dioctilo	45
Epoxiestearato de isooctilo	5
Fosfito como se ha indicado en la Tabla 1	3

El ftalato de dioctilo, el epoxiestearato de isooctilo y el fosfito fueron mezclados entre sí, y después, con el poli(cloruro de vinilo). La mezcla se calentó sobre una amasadora de 2 rodillos hasta los 177°C. y se laminó, calentándose después muestras en una estufa a 177°C durante 3 1/2 horas para ensayar la estabilidad al calor. La decoloración fué observada a intervalos de 15 a 30 minutos, como se registra en la Tabla I a continuación.

293917

TABLA I

Tiempo de calentamiento (minutos)	A	B	C	D	E	F
-----	Fosfito de trifenilo	Difenil fosfito de isoocetilo	Fosfito del Ejemplo III: 4,4'-n-butilideno-bis(2-butilo terciario-5-metil difosfito de tetra-tridecilo	Fosfito del Ejemplo IV: 4,4'-tio-bis(2-butilo terciario-5-metil fenil) difosfito de tetra-isoocetilo	Fosfito del Ejemplo V: 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-1'metil-ciclohexil fenil) poli fosfito de isoocetilo	Fosfito del Ejemplo VII: 4,4'-isobopilideno-bisfenil polifosfito de isoocetilo
15	Incoloro	Incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro
60	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
90	naranja pardo	naranja oscuro	naranja	ámbar	naranja	ámbar
120	rojo pardo	naranja pardo	naranja oscuro	naranja oscuro	naranja oscuro	naranja
135	rojo pardo	rojo pardo	naranja oscuro	naranja oscuro	naranja oscuro	naranja
150	pardo oscuro	pardo oscuro	naranja oscuro	naranja oscuro	naranja oscuro	naranja
180			naranja oscuro	naranja oscuro	naranja oscuro	naranja
210		rojo pardo	naranja pardo	naranja pardo	naranja oscuro	naranja
			rojo pardo	rojo pardo	rojo pardo	rojo pardo



27

293917

De los resultados anteriores resulta evidente que los fosfitos de la invención proporcionan una estabilidad superior a largo plazo y un mejor color al cabo de 3 1/2 horas de calentamiento a 177°C. El hecho de que fueron capaces de proporcionar una mejor estabilidad térmica a largo plazo durante 3 1/2 horas, es muy notable.

Ejemplo 2

Se prepararon una serie de formulaciones que tenían la siguiente composición.

	<u>Composición del plástico</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Pliovic DB80-V (homopolímero de poli(cloruro de vinilo))	100
	Fosfato de tri-2-etilhexilo	40
	Aceite de soja epoxidado	5
	Estearato de zinc	0,1
20	Fosfito como se ha indicado en la Tabla II	3

El fosfito de tri-2-etilhexilo, el aceite de soja epoxidado, el estearato de zinc y el fosfito fueron mezclados entre sí y, seguidamente, con el poli(cloruro de finilo). La mezcla se calentó en una amasadora de 2 rodillos hasta 177°C., se laminó y se calentaron muestras en una estufa a 177°C. durante dos horas, para ensayar la estabilidad térmica. La decoloración se observó a intervalos de 15 minutos, y se registra en la Tabla II a continuación.

293917

TABLA II

Tiempo de calentamiento (minutos)	Fosfito de trifenilo	Fosfito del Ejemplo III: (4,4' n-butilideno-bis-(2-butilo terciario-5-metil fenil) fosfito de tridecilo	Fosfito del Ejemplo VII: 4,4'-isopropilideno-bis-fenil poli-fosfito de isoocctilo
Inicial	Incoloro	incoloro	incoloro
15	rojo oscuro	amarillo	amarillo
30	rojo pardo oscuro	ámbar	ámbar
45		ámbar	ámbar
60		ámbar	ámbar
75		ámbar	ámbar
90		naranja oscuro	naranja
105		naranja oscuro	naranja
120		rojo pardo	naranja pardo



De los resultados anteriores resulta evidente que los fosfitos de la invención proporcionan una estabilidad superior a largo plazo y un mejor color al cabo de dos horas de calentamiento a 177°C. Estos resultados son particularmente destacados, debido a que las composiciones de resinas de poli(cloruro de vinilo) que contienen plastificantes a base de fosfato de tri-2-etilhexilo y de fosfatos similares, son particularmente difíciles de estabilizar.

10 Ejemplo 3

Se prepararon una serie de formulaciones que tenían la siguiente composición:

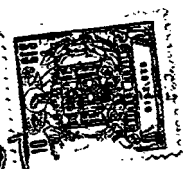
	<u>Composición del plástico</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Geon 101 EP (homopolímero de poli(cloruro de vinilo))	100
	Ftalato de dioctilo	50
	Laurato de cadmio y bario	2
	Fosfito como se ha indicado en la Tabla III	1

20 El ftalato de dioctilo, el laurato de cadmio y bario y el fosfito fueron mezclados entre sí y, seguidamente, con el poli(cloruro de vinilo). La mezcla se calentó en una amasadora de dos rodillos hasta 177°C., se laminó y, seguidamente, se calentaron muestras en una estufa a 177°C.
25 para ensayar su estabilidad térmica. El tiempo total de calentamiento fué de 4 horas. La decoloración fué observada a intervalos de 15 minutos y se registra en la Tabla III a continuación.

203917

TABLA III

	J	K	L	M	N	O
Tiempo de calentamiento	Fosfito de trifenilo	Fosfito del Ejemplo III: (4,4'-n-butilideno-bis-(2-butilo terciario-5-metil fenil)) difosfito de tetra-tridecilo	Fosfito del Ejemplo IV: (4,4'-tiobis-(2-butilo terciario-5-metil fenil)) difosfito de tetra-isooc-tilo	Fosfito del Ejemplo V: 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-1' metil-ciclohexil)fenil polifosfito de 2-etilhexilo	Fosfito del Ejemplo VI: 4,4'-iso-propilideno-bis-fenil-polifosfito de fenilo	Fosfito del Ejemplo VII: 4,4'-isopropilideno-bis-fenil-polifosfito de isooc-tilo
Inicial	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
15	Amarillo muy pálido	Amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	muy pálido amarillo	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido
30	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido
45	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido
60	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido
75	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido
90	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido
105	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido



203017

TABLA III (continuación)

	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>O</u>
120	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo	amarillo pálido
135	amarillo	amarillo pálido	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
165	amarillo con bordes pardos	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
180	amarillo con bordes pardos	amarillo	amarillo	amarillo	ámbar	amarillo
195	amarillo oscuro con bordes negros	amarillo	amarillo	amarillo con bordes ligeramente pardos	ámbar	amarillo
210	Negro	amarillo	amarillo	amarillo con bordes pardos	ámbar	amarillo
225		amarillo	amarillo con bordes ligeramente pardos	amarillo con bordes pardos	ámbar con bordes ligeramente negros	amarillo con bordes pardos
240		amarillo con bordes pardos	amarillo con bordes pardos	amarillo con bordes negros	ámbar con bordes negros	amarillo con bordes pardos



27

De los resultados anteriores resulta evidente que los fosfitos de la invención proporcionan una estabilidad superior a largo plazo y un mejor color al cabo de dos a cuatro horas de calentamiento a 177°C. El hecho de que sean capaces de proporcionar una mejor estabilidad térmica a largo plazo durante un tiempo de cuatro horas, es muy notable.

Ejemplo 4

	<u>Composición del plástico</u>	<u>Partes en peso</u>
10	Dow PVC111-4 (homopolimero de poli(cloruro de vinilo))	100
	Difenil fosfato de 2-etilhexilo	25
	Epoxiestearato de isooctilo	10
	Laurato de cadmio y bario	2
15	Fosfito como se ha indicado en la Tabla IV	1

El difenil fosfato de 2-etilhexilo, el laurato de bario y cadmio, el estearato de isooctilo epoxidado y el fosfito fueron mezclados entre sí y, seguidamente, con el poli(cloruro de vinilo). La mezcla se calentó en una amasadora de dos rodillos hasta 177°C., se laminó y, seguidamente, se calentaron muestras en una estufa durante cuatro horas a 177°C., para determinar la estabilidad térmica. Se observó la decoloración y se registra en la Tabla IV a continuación.

293917

TABLA IV

	P	Q	R	S
Tiempo de ca- lenta- miento (minu- tos)	Fosfito del Ejemplo III: 4,4' n-butilide no-bis-(2-butilo ter- ciario-5-metil fenil) difosfito de tetra- tridecilo	Fosfito del Ejemplo IV: 4,4'-tiobis(2-bu- tilo terciario-5-me- til fenil) difosfito de tetra isoocitilo	Fosfito del Ejemplo V: 2,2'-metileno-bis-(4- metil-6,1-metil ciclo- hexil) fenil polifos- fito de 2-etihexilo	Fosfito del Ejemplo VII: 4,4'-isopropilideno-bis- fenil-polifosfito de iso- octilo
Inicial	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro
15	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo pálido
30	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo pálido
45	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo
60	amarillo pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo
75	amarillo pálido	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido	amarillo
90	amarillo	amarillo	amarillo muy pálido	ámbar
105	amarillo	amarillo	amarillo	ámbar
120	amarillo	amarillo	amarillo	ámbar
135	ámbar	amarillo	amarillo	ámbar
150	ámbar	amarillo	ámbar	naranja
165	naranja	amarillo	ámbar	naranja
180	naranja	amarillo	ámbar	naranja oscuro
195	naranja	ámbar	ámbar	naranja oscuro
210	naranja	ámbar	naranja	naranja pardo
225	naranja	naranja	naranja	naranja pardo
240	naranja	naranja	naranja	naranja pardo



De los resultados anteriores resulta evidente que los fosfitos de la invención proporcionan una estabilidad superior a largo plazo y un mejor color al cabo de dos a cuatro horas de calentamiento a 177°C. El hecho de que sean capaces de proporcionar una mejor estabilidad térmica a largo plazo durante un tiempo de cuatro horas, es muy notable.

Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 1, empleando como resina Vynylite VYHH, un copolímero de 87% de cloruro de vinilo y 13% de acetato de vinilo, y 50 partes de ftalato de dioctilo. Se obtuvieron resultados similares.

Los fosfitos orgánicos de la invención son también estabilizadores eficaces para los polímeros olefínicos tales como polietileno, polipropileno, polibutileno y poliolefinas superiores.

Los polímeros olefínicos al ser calentados y elaborados en presencia de aire experimentan degradación, dando como resultado una pérdida de viscosidad en fusión. Este problema resulta particularmente grave con el polipropileno. Los fosfitos orgánicos de la invención son eficaces para superar esta reducción de la viscosidad en fusión, y en este aspecto representan un complemento de la solicitud de patente de EE.UU. nº de serie 712.306, presentada el 31 de enero de 1958.

Los fosfitos orgánicos pueden ser empleados con cualquier polímero olefínico, incluidos el polietileno de baja densidad, el polietileno de elevada densidad, los polietilenos preparados por el proceso Ziegler, los polipropilenos preparados por el proceso Ziegler y por otros métodos de polimerización a partir de propileno, poli(buteno-1), poli(penteno-1), poli(3-me-

tilbuteno-1), poli(4-metil penteno-1), poliestireno, y mezclas de polietileno y polipropileno con otros polímeros compatibles, tales como mezclas de polietileno y polipropileno, y copolímeros de estas olefinas, tales como copolímeros de etileno, propileno y buteno, entre sí y con otros monómeros copolimerizables, que presentan el problema de inestabilidad que es resuelto mediante los fosfitos de la invención. El término "polímero olefínico" abarca tanto homopolímeros como copolímeros.

El fosfito es incorporado al polímero olefínico solo o en combinación con otros estabilizadores del polímero olefínico. Varios de estos estabilizadores se describen en las patentes francesas 1.294.998 y 1.239.496 y pueden emplearse como se describe aquí. El fosfito puede ser añadido a un polímero olefínico tal como polipropileno o polietileno, el cual no ha sido degradado hasta un grado importante y, si se añade en esta etapa, es capaz de mantener la velocidad de reducción de la viscosidad en fusión a un nivel muy bajo. Si el estabilizador o la combinación estabilizadora se añade al polímero olefínico en una etapa de degradación, es capaz de mantener después la velocidad de reducción de la viscosidad en fusión hasta un nivel muy bajo.

Se utiliza una cantidad suficiente del estabilizador para mantener la variación de la viscosidad en fusión con el tiempo a la temperatura de trabajo en caliente, en el límite requerido para el trabajo con el equipo de que se disponga. Generalmente, son adecuadas cantidades muy pequeñas. Las cantidades comprendidas en el margen de aproximadamente 0'005 hasta aproximadamente 5% en peso del polímero olefínico son satisfactorias. Para una estabilización óptima se emplea preferiblemente de 0,1 a 1%. No existe un límite superior real



para la cantidad de estabilizador, pero como estos compuestos son caros, es conveniente en general utilizar la cantidad mínima necesaria para obtener la estabilización requerida.

Una vez que el polipropileno ha sido trabajado de tal manera que su viscosidad en fusión ha sido reducida al margen deseado, se incorpora el estabilizador al polímero en un equipo de mezclado adecuado, tal como una amasadora o un mezclador de Banbury. La elaboración y el mezclado se continúan hasta que la mezcla es sustancialmente uniforme. La composición resultante se retira seguidamente del equipo de mezclado y se reduce al tamaño y forma deseados para la venta o el uso.

Los siguientes ejemplos representan realizaciones de polipropileno estabilizado con fosfitos de acuerdo con la invención:

Ejemplo 7

Se preparó una composición de polipropileno estabilizado, utilizando como fosfito estabilizador el fosfito del ejemplo 3, junto con una sal metálica, como el 2-etil hexoato de zinc. El fosfito, el fenol y la sal metálica fueron mezclados entre sí para obtener un estabilizador de la composición siguiente:

	<u>Composición estabilizadora</u>	<u>Partes en peso</u>
25	4,4'-n-butilideno-bis-(2-butilo terciario-5-metil fenil) difosfito de tetra tridecilo	375
30	2-etilhexoato de zinc	125

La mezcla estabilizadora fué dispersada por agitación a mano en polipropileno pulverizado y previamente inestabilizado (Pro-Fax 6501, viscosidad específica reducida (VER) 3'0, índice de fusión 0'4, ASTM D1238-57T a 190°C.) en una cantidad de 0'5% de estabilizador por peso de la resina. La mezcla se colocó en una amasadora de dos rodillos y se fundió durante cinco minutos a $170 \pm 2^{\circ}\text{C}$. En los ensayos normalizados descritos a continuación se utilizaron trozos cortados de la hoja laminada. La muestra normalizada utilizada para el ensayo era de 200 g., a excepción de la del plastógrafo Brabender que era de 35 g. Los estabilizadores fueron incorporados como se ha descrito en el Ejemplo de elaboración, y laminados hasta obtener la hoja. Seguidamente, se utilizaron en los procedimientos de ensayo trozos cortados de la hoja laminada.

Plastógrafo de Brabender (reducción de la viscosidad en fusión)

Este instrumento es esencialmente una amasadora de hoja en forma de sigma, calentada, en la cual el momento de torsión aplicado a las hojas a 60 r.p.m. es medido y registrado continuamente sobre un gráfico como kg-cm de momento de torsión. El recipiente se mantiene a 193°C . La carga es de 35 g de polipropileno. La temperatura del plástico es de $205-215^{\circ}\text{C}$., debido a la acumulación de calor de fricción.

Ensayo en estufa, 205°C . (estabilidad térmica)

Pequeños cuadrados cortados de una hoja laminada se exponen en una estufa con circulación de aire forzada, depositándolos de plano sobre chapa de aluminio. Las muestras se retiran a intervalos de 15 minutos y se examina



27

su pérdida de forma, exudación o fusión, lo que constituye un fallo. Se observa el color en el momento del fallo.

Moldeo por compresión, 190°C (resistencia a la fragilización y a la pérdida de plasticidad)

5 Se moldean por compresión a 190°C, durante cinco minutos, trozos cortados de una hoja laminada, para obtener planchas de 152 x 152 mm., de un espesor de 0,5 mm. aproximadamente o 1,9 mm. de espesor. Seguidamente, se observan la plasticidad y el color.

10

Envejecimiento por el calor, 150°C. En estufa (estabilidad térmica de muestras moldeadas)

15

Muestras moldeadas preparadas como se ha indicado arriba, se calientan colocadas de plano sobre chapa de aluminio, en una estufa con circulación de aire, a una temperatura de 150°C. Las muestras se retiran diariamente y se examinan para determinar el cuarteamiento o la pulverización, cualquiera de cuyos fenómenos constituye un fallo. Al cabo de los dos días se observa el color, si es que la muestra no ha fallado todavía.

20

Weatherómetro o aparato de envejecimiento acelerado (resistencia a la degradación por la luz)

25

Las muestras moldeadas fueron mantenidas en un aparato de envejecimiento acelerado a 51°C. de temperatura de panel negro, y se observó cada 16-2/3 horas la producción del cuarteamiento constituyendo cada manifestación del mismo un fallo. Se observó el color al final de las cincuenta horas.

30

Moldeo por compresión a temperatura elevada, 287°C. (resis-

tencia a la fragilización y pérdida de plasticidad a temperaturas elevadas.

5 Las piezas moldeadas se preparan como antes, se mantienen en el molde durante treinta minutos a 287°C., se enfrían y se examina su color y su plasticidad. En estas condiciones, las formulaciones no estabilizadas así como las sobreestabilizadas, se cuarteán y se decoloran.

Plastógrafo de Brabender, 193°C., 60 r.p.m.

10	<u>Sistema estabilizador</u>	<u>Kg - m de momento de torsión</u>
	Al cabo de 5 minutos de funcionamiento	1300
	Al cabo de 15 minutos de funcionamiento	1260
	Al cabo de 25 minutos de funcionamiento	1160
15	Color, 25 minutos	gris claro

Ensayo en estufa, 205°C.

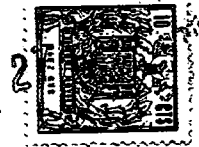
	<u>Sistema estabilizador</u>	
	Tiempo hasta el fallo	2 horas
	Color inicial	Incoloro
20	Color en el fallo	Gris claro

Moldeo por compresión, planchas de 152,4 x 152,4 mm., de un espesor de 0,508 y 1,905 mm.

	<u>Sistema estabilizador</u>	
25	Condición	Buena
	Color	Incoloro

Envejecimiento térmico: Probetas moldeadas de 0,508 mm. de espesor, 150°C.

	<u>Sistema estabilizador</u>	
30	Días hasta el momento del fallo	6-1/2



Color, 2 días

Gris claro

Exposición en el aparato de envejecimiento artificial a la interperie, probetas de 0.508 mm., 51°C. Temperatura de panel negro.

Sistema estabilizador

Horas hasta el momento del fallo 120

Color, 50 horas Incoloro

Moldeo por compresión a temperatura elevada, 287°C.

Sistema estabilizador

Condición Buena

Color Incoloro

Ejemplo 8

Se prepararon dos composiciones de polipropileno estabilizadas, utilizando el fosfito estabilizador del Ejemplo IV junto con sal metálica, los cuales fueron mezclados para obtener un estabilizador de la siguiente composición:

<u>Composición estabilizadora</u>	<u>Partes en peso</u>
4,4'-tiobis(2-butilo terciario-5-metil-fenil) fosfito de tetra-isooctilo	375
2-etilhexoato de zinc	125

Esta composición fué mezclada con polipropileno (Pro-Fax 6501) en la cantidad indicada en la Tabla y, seguidamente, fué sometida al ensayo de envejecimiento térmico normalizado, en comparación con una composición similar que contenía la mezcla adicionada con tiodipropionato de dilaurilo.

TABLA V

Envejecimiento térmico, probetas moldeadas a 150°C. de 0,508 mm de espesor

Sistema estabilizador	Composición estabilizadora	Tiodipropionato de dilauroilo	Días hasta el momento del fallo	Color al cabo de 2 días
A	0	0	1	Incoloro
B	0,25	0	3	Incoloro
C	0,50	0	6	Incoloro
D	1,00	0	8	Incoloro
E	0	0,3	3	Incoloro
F	0	1	3	Incoloro
G	0,10	0,3	4	Incoloro
H	0,25	0,3	3	Incoloro
I	0,45	0,1	15	Incoloro
J	0,45	0,2	26	Incoloro
K	0,45	0,3	34	Incoloro
L	0,35	0,5	40	Incoloro
M	0,55	0,3	37	Incoloro
N	0,75	0,3	34	Incoloro

293917



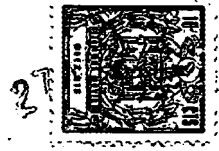
De los datos resulta evidente la mejora muy considerable de resistencia al envejecimiento a 150°C. debida al tio-dipropionato de dilaurilo. La reducción de viscosidad en fusión fué pequeña en un espacio de 45 minutos, y la estabilidad térmica, resistencia a la fragilización y pérdida de plasticidad a temperaturas baja y elevada, y la resistencia a la degradación por acción de la luz, son estimadas todas ellas como excelentes.

Ejemplo 9

Se prepararon dos composiciones de polipropileno estabilizadas, utilizando una mezcla de fosfito, fenol y sal metálica, 4,4'-n-butilideno-bis(2-butilo terciario-5-metil-fenil) difosfito de tetra tridecilo (Ejemplo III), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6,1'-metilciclohexil) fenil polifosfito de 2-etil hexilo (Ejemplo V), y 2-etil-hexoato de zinc, de la composición siguiente:

<u>Composición estabilizadora</u>	<u>Partes en peso</u>
4,4'-n-butilideno-bis(2-butilo terciario-5-metil-fenil) difosfito de tetra tridecilo	100
2,2'-metileno-bis (4-metil-6,1'-metil-ciclohexil)fenil trifosfito de 2-etilhexilo	275
2-etilhexoato de zinc	125

Esta composición fué mezclada con polipropileno (Pro-Fax 6501) en cantidad de 0,6% y, seguidamente, fué ensayada mediante el ensayo normalizado de envejecimiento tér-



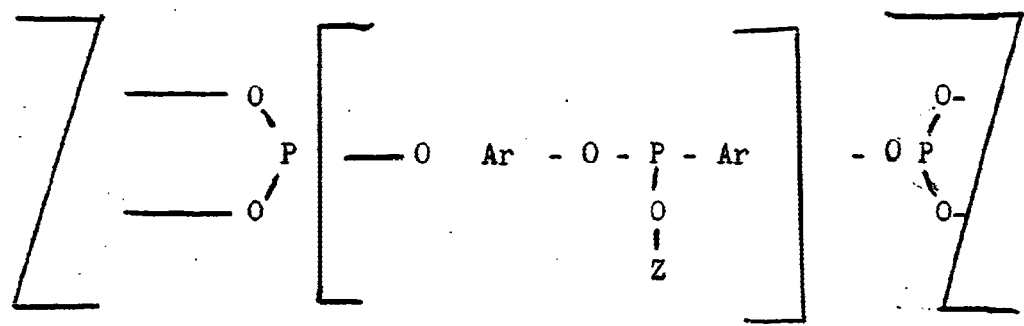
los mismos tienen en la molécula al menos un grupo aromático bicíclico bivalente que no contiene azufre derivado de un fenol, y menos de un grupo hidróxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.

5 3.- Mejoras introducidas en la preparación de compuestos de fosfito de arilo caracterizadas porque los mismos tienen en la molécula al menos un grupo aromático bicíclico bivalente que no contiene azufre derivado de un fenol, y menos de un grupo hidróxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.

10 4. Mejoras introducidas en la preparación de compuestos de fosfito de alcoholilarilo caracterizadas porque los mismos tienen en la molécula al menos un grupo aromático bicíclico bivalente que no contiene azufre derivado de un fenol, y menos de un grupo hidróxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.

15 5. Mejoras introducidas en la preparación de compuestos de fosfito heterocíclico caracterizadas porque los mismos tienen en la molécula al menos un grupo aromático bicíclico bivalente que no contienen azufre derivado de un fenol, y menos de un grupo hidróxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.

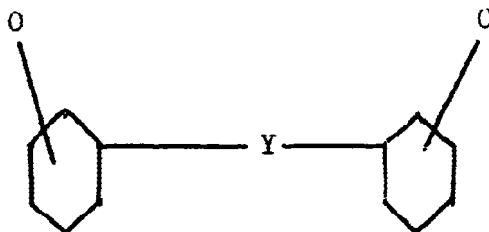
20 6. Mejoras introducidas en la preparación de fosfitos orgánicos, caracterizadas porque los mismos tienen la fórmula siguiente:



203017

en donde Ar. es un núcleo aromático bicíclico que no contiene azufre derivado de un fenol, Σ está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y radicales orgánicos tomados en número suficiente para satisfacer la valencia de los átomos de oxígeno del fosfito, y m tiene un valor de 0 a aproximadamente 20.

7. Mejoras de acuerdo con el punto 6, según las cuales -O-Ar-O tiene la estructura:



en donde Y es un grupo divalente de enlace seleccionado del grupo que consta de oxígeno, radicales hidrocarbonados seleccionados del grupo que consta de grupos alcohileno, arileno, alcohileno, alcarileno, aralcohileno y cicloalcohileno que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, incluyendo tales radicales un átomo de oxígeno, e incluyendo tales radicales un átomo de azufre.

8. Mejoras de acuerdo con el punto 6, según las cuales Σ es al menos un grupo alcohilo.

9. Mejoras de acuerdo con el punto 6, según las cuales Σ es al menos un grupo arilo.

10. Mejoras de acuerdo con el punto 6, según las cuales Σ es al menos un radical alcohil arilo mixto.

11. Mejoras introducidas en la preparación de fosfitos orgánicos polímeros, caracterizadas porque los mismos tienen en la molécula al menos un grupo aromático bicíclico bivalente que no contiene azufre derivado de un



21

fenol, y menos de un grupo hidróxido fenolico libre por cada grupo fosfito.

5 12. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de resina de poli(cloruro de vinilo) que tienen una resistencia mejorada a la degradación cuando se calientan, a 177°C., caracterizadas porque las mismas comprenden una resina de poli(cloruro de vinilo) y un fosfito que tiene en la molécula al menos un grupo aromático biciclico bivalente derivado de un fenol y que tiene menos de un grupo hidróxilo fenolico libre por cada grupo fosfito.

10 13. Mejoras de acuerdo con el punto 12, según las cuales la resina de poli(cloruro de vinilo) es un homopolímero de poli(cloruro de vinilo).

15 14. Mejoras de acuerdo con el punto 12, según las cuales la resina de poli(cloruro de vinilo es poli(cloruro de vinilo)clorado posteriormente.

20 15. Mejoras de acuerdo con el punto 12 en que la resina de poli(cloruro de vinilo) es un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

25 16. Mejoras de acuerdo con el punto 12, según las cuales dichas composiciones incluyen un compuesto epóxido que tiene de 10 a 150 átomos de carbono.

30 17. Mejoras de acuerdo con el punto 12, según las cuales dichas composiciones incluyen una sal de un metal polivalente y un ácido orgánico que tiene de 8 a 16 átomos de carbono.

18. Un procedimiento para mejorar la resistencia a la degradación cuando se calienta a 177°C. de las resinas de poli(cloruro de vinilo), que comprende incorporar con la resina un fosfito que tiene en la molécula al

menos un grupo aromático bicíclico bivalente derivado de un fenol y que tiene menos de un grupo hidróxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.

5 19. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones polímeras olefínicas que tienen resistencia mejorada a la degradación cuando se calientan, caracterizadas porque las mismas comprenden un polímero olefínico y un fosfito que tiene en la molécula al menos un grupo aromático bicíclico bivalente derivado de un fenol y que tiene menos de
10 un grupo hidróxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.

20. Mejoras de acuerdo con el punto 19, según las cuales el polímero de olefina es polipropileno.

21. Mejoras de acuerdo con el punto 19, según las cuales el polímero de olefina es polietileno.

15 22. Un procedimiento para mejorar la resistencia a la degradación al calentarse de los polímeros olefínicos, que comprende incorporar al polímero un fosfito que tiene en la molécula al menos un grupo aromático bicíclico bivalente derivado de un fenol y que tiene menos de un grupo hidróxilo fenólico libre por cada grupo fosfito.
20

23. Mejoras introducidas en la preparación de compuestos de fosfito orgánico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 FEB 1954

P. A. Alberto de Elzaburg
Por Páden

293917