



374602

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>B-07</u> <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>K</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCIÓN POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA
A FAVOR DE MONSANTO CHEMICALS LIMITED, DE NACIONALIDAD
BRITANICA, RESIDENTE EN LONDRES SW 1 , 10-18 Victoria
Street.

S o b r e

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA EMULSION ACUOSA DE
UN ESTER DE FOSFITO.

POOR
QUALITY



Este invento se refiere a composiciones que contienen fosfitos que son útiles como estabilizadores en gomas sintéticas, y a algunos de los fosfitos que son composiciones nuevas de materia.

- 5.- La mayoría de las gomas sintéticas no vulcanizadas experimentan deterioro en el almacenaje, a menos que se les añada un agente protector o estabilizador caracterizándose en muchos casos el deterioro por la formación del gel, es decir regiones en una goma que se han puesto duras y donde las propiedades elásticas se han perdido. La formación de gel algunas veces puede observarse como el endurecimiento y agrietamiento de la superficie de una goma. Con anterioridad se ha propuesto utilizar fosfitos orgánicos como estabilizadores para la goma sintética, y materiales tales como tris (nonilfenil) fosfito en los que el grupo nonilo se deriva de un recorte de propileno, habiendo sido utilizados ampliamente para este propósito, comercialmente. Un inconveniente de este material y los fosfitos alquilfenilo o fenilos relacionados propuestos hasta ahora, sin embargo, es que tienen una resistencia relativamente baja a la hidrólisis. Este hecho es de importancia puesto que en la producción comercial de goma sintética el estabilizador se incorpora de ordinario en un latex acuoso antes de la coagulación y secado de la goma y para la adecuada compatibilidad con el latex y distribución en el mismo, el estabilizador se formula en si mismo, como una emulsión acuosa. Una consecuencia importante de las bajas estabilidades hidrolíticas de los fosfitos convencionales es que la emulsión estabilizadora no puede ser almacenada durante un periodo apreciable antes de uso, o al contrario, cualquier emulsión que no pueda ser utilizada dentro de un periodo.
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

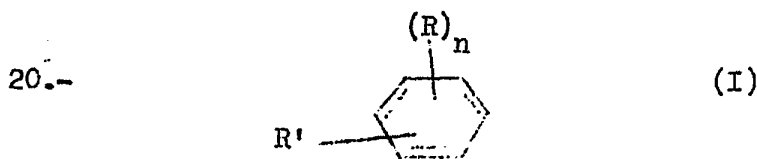


de tiempo relativamente corto se desaprovecha, El efecto observado de hidrolisis del fosfito es la separación de fase de la emulsión.

5.- Se han sugerido diversas modificaciones de los fosfitos de fenilo y alquifenilo simple con vistas a aportar estabilizadores con una estabilidad hidrolítica mejorada. Aunque en algunos casos se han logrado una mejora, los productos son a menudo líquidos que poseen una alta viscosidad no deseable que hace difícil la formulación de emulsiones satisfactorias.

10.- Ahora, hemos encontrado un grupo de fosfitos que tiene estabilidad hidrolítica mejorada en comparación con los fosfitos de alquifenilo anteriormente conocidos y que son líquidos de tal movilidad que son perfectamente emulsificados,

15.- De conformidad con esto, el presente invento aporta una emulsión acuosa que comprende un éster de fosfito caracterizado por la presencia de la molécula de un grupo alquifenilo de la fórmula.

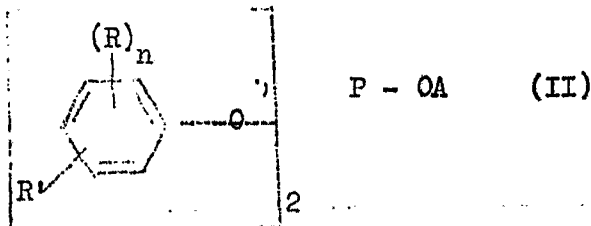


25.- enlazado a través de un átomo de oxígeno a un átomo de fósforo, donde R es un grupo alquilado que contiene de 6 a 12 átomos de carbono, unido a un átomo de carbono secundario del núcleo de benceno, pero por otra parte está libre de ramificaciones en la cadena de carbono, n es 1, 2 ó 3 y R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

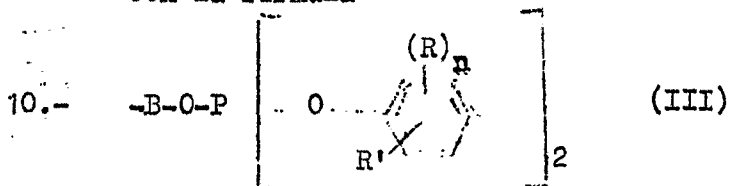
30.- En los fosfitos preferidos, la molécula contiene por lo menos 2 de tales grupos alquifenilo, y una clase típica



puede ser representada por la fórmula general.



donde A es un grupo fenilo o alquilfenilo, con preferencia un grupo alquilfenilo con la fórmula I anterior o un grupo con la fórmula



donde B es un grupo fenileno o naftileno o un radical que comprende 2 nucleos de benceno enlazados directamente a través de un átomo o grupo intermedio, por ejemplo un átomo de oxígeno o de azufre, o a través de un grupo alquileo, alquilidono, carbonilo o sulfonilo, y cada átomo de oxígeno del agrupamiento -O-B-O está enlazado a un átomo de carbono nuclear de B, y R, n y R' tienen el mismo significado de antes.

Los compuestos preferidos son los fosfitos tris (alquilfenilo) en los que cada grupo alquilfenilo tienen la fórmula (I), y los compuestos de la fórmula (II) donde A tienen la fórmula (III) y B representa un radical 4,4'-isopropilidobis(fenileno).

Aunque pueden utilizarse compuestos individuales conteniendo el grupo alquilfenilo que caracteriza a los estabilizadores del presente invento, es más económico producir y usar estabilizadores que son mezclas de diferentes fosfitos. Tales mezclas pueden contener compuestos que difieran con respecto al valor de n; por ejemplo mientras n en los compuestos individuales es 1, 2 o 3; el valor promedio de n es entre 1 y 2.



Además de ser mezclas de compuestos con diferentes valores de n , los estabilizadores también, pueden contener compuestos que difieran con respecto al número de átomos de carbono en el grupo alquilo R, el número promedio de átomos de carbono en R o ser cada R de 6 a 12. Las mezclas útiles como estabilizadores pueden contener compuestos que tengan grupos R conteniendo menos de 6 o más de 12 átomos de carbono, pero tales grupos, en general, deben constituir cada uno un máximo del 10 por ciento por peso de los grupos alquilo totales R de la mezcla. La situación del átomo de carbono secundario mediante el cual está unido el grupo alquilo R al núcleo de benceno no es crítica, y los fosfitos del invento contienen por lo general compuestos que difieren a este respecto incluso cuando el número de átomos de carbono del grupo alquilo es el mismo.

Los fosfitos donde n tiene un valor promedio de 1,5 a 2,0 pueden contener grupos fenilo mono-, di- y trialquilados. Las proporciones de grupos fenilos tri- y dialquilados disminuyen según el valor promedio de n desciende por debajo de 1,5 y las mezclas donde n tiene un valor de 1 a 1,2 por ejemplo pueden contener una pequeña proporción de fosfitos en la que R esté ausente.

El grupo alquilo o grupos R generalmente ocupan posiciones orto y/o para, con respecto al átomo de oxígeno a través del cual el grupo alquilfenilo está unido al átomo de fósforo, pero los fosfitos del invento incluyen compuestos alquilados meta.

Son especialmente preferidos los fosfitos en los que R es un grupo alquilo que contiene de 7 a 11 átomos de carbono o donde el número promedio de átomos de carbono en un grupo R



os de 7 a 11, los fosfitos donde n tiene un valor promedio de 1,2 a 1,9, por ejemplo de 1,4 a 1,9; y los fosfitos donde R' representa un átomo de hidrógeno un grupo metilo.

- 5.- Los nuevos fosfitos del invento son (a) mezclas de fosfitos tris (alquilonilo) en los que cada grupo alquilonilo I anterior, n en los compuestos individuales es 1, 2 ó 3 pero en la mezcla tiene un valor promedio de 1 a 2 y (b) los fosfitos y mezclas de fosfitos de la fórmula (II), donde A tiene la fórmula (III) y B representa un grupo fenileno o naftileno o un radical comprendiendo 2 nucleos de benceno enlazados directamente o a través de un átomo de oxígeno o de azufre, o a través de un grupo alquilonilo, alquilideno, carbonilo o sulfonilo, estando cada átomo de oxígeno del agrupamiento -O-B-O eslabonado a un átomo de carbono nuclear de B.
- 10.- Se puede preparar una emulsión del invento por el método usual de preparación de las emulsiones de aceite en agua, es decir, la agitación vigorosa de las dos fases de líquido en la presencia de un agente emulsificador. Es adecuada una variedad de agentes emulsificadores; el agente emulsificador puede ser aniónico, por ejemplo una sal de metal alcali de un ácido graso de cadena larga (conteniendo por ejemplo de 14 a 20 átomos de carbono), por ejemplo estearato de sodio, laurato de potasio, estearato de litio u oleato de potasio. Otros ejemplos de emulsificadores aniónicos son el lauril sulfato de sodio, el alquilnaftaleno sulfonato de sodio, el sulfosuccinato de sodio, y el sulfonato de sodio de aceite de castor. Se pueden utilizar agentes emulsificadores no iónico alternativos, incluyendo por ejemplo los éteres y ésteres de alcohol graso de polioxietileno, y los ésteres de ácido graso de polioxipropileno poliol.
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



5.- Cuando la emulsión vaya a ser utilizada como medio para incorporar el estabilizador de fosfito en un latex acuoso de una goma sintética que se coagula a continuación, es conveniente que las condiciones y reactivos utilizados para producir la coagulación rompan también la emulsión. La coagulación de las gomas sintéticas se efectúa por lo general por medio de la adición de ácidos y/o sales, y los agentes emulsificadores preferidos para uso del presente invento son por lo tanto los emulsificadores aniónicos, que son sensibles a los electrolitos y a los ácidos. Son más adecuadas las sales de metal alcali de ácidos grasos de cadena larga tales como el oleato de sodio y el oleato de potasio.

15.- El método de mezclar los componentes formadores de emulsión no es crítico, pero por lo general el emulsificador será disuelto en el fosfito o en el agua, según tenga las características de solubilidad más adecuadas. Antes de mezclarse las fases de líquido. De manera alternativa, en casos apropiados, el emulsificador puede ser formado in situ, por ejemplo, un método muy conveniente en el que el emulsificador es una sal de metal alcali de un ácido graso de cadena larga, es disolver el ácido en el fosfito y mezclar esta solución bajo condiciones de agitación vigorosa con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcali conteniendo la cantidad necesaria de hidróxido para formar la sal.

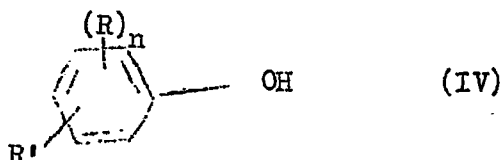
25.- Se pueden preparar emulsiones estables con una gama de proporciones de fosfito a agua y son adecuadas para la adición a los latex de goma. Los peritos en el arte se darán cuenta de que los límites de estabilidad variarán con la clase y cantidad de emulsificador usado. Cuando el emulsificador sea una sal de metal alcali o un ácido graso, sin embargo, las



proporciones por peso de fosfito a agua pueden variar de 1:10 a 2:1 utilizando una cantidad de emulsificador de la ganada de por ejemplo el 1 por ciento del peso del fosfito. Las emulsiones preferidas contienen fosfito y agua en la gama 1:8 a 1:1 y una cantidad de sal de ácido graso de metal alcali del 2 al 20 por ciento del peso del fosfito.

Una emulsión del invento puede contener a opción un agente engrosador, por ejemplo alcohol de poliéster de alquil arilo, caseína o alginato.

El metodo usual para la producción de los fosfitos del invento, comprende la reacción de un alquilfenol de la formula



donde R, n y R' tienen el mismo significado que antes, y un trihaluro de fósforo. Para la producción de fosfito de la formula (II) donde A es un grupo alquilfenilo de formula (I) correspondiente al alquilfenol (IV), se puede utilizar un procedimiento de fase individual comprendiendo la reacción de un trihaluro fósforo, por lo general tricloruro de fósforo con tres moles de alquilfenol (IV) por mol de trihaluro de fósforo. Cuando A es distinta de un grupo alquilfenilo derivado de un alquilfenol (IV) se forma primero un bis(alquilfenil) fosfohalidito como un intermedio, reaccionando 2 moles de un alquilfenol (IV) con un mol de trihaluro de fósforo, y el intermedio se reacciona entonces con fenol o un alquilfenol donde A representa un grupo fenilo o alquilfenilo, o con un fenol dihidrico HO-B-OH donde B es según se define arriba.



5.- Los ejemplos de alquirlfenol que pueden ser utilizados para reacción con el intermedio bis(alquirlfenil) fosfohalidito incluye los cresoles, etilfenoles, y butilfenoles y los ejemplos de fenoles dihidricos HO-B-OH incluyen la hidroquinona, 4,4'- dihidroxibifenil, 4,4'-isopropilideno bisfenol, el 4,4'-isopropilideno bis (o cresol), 4,4' dihidroxifenil sulfuro, 4,4'-dihidrosidifenil eter, 4,4'-dihidroxidifenil sulfona y 2,4'-dihidroxibenzofenona.

10.- En una reacción típica entre el alquirlfenol (IV) y el trihaluro de fósforo, el último es tricloruro de fósforo y se añade al anterior a una temperatura dentro de la gama de 50 a 100°C. Cuando la adición es completa, la temperatura puede ser elevada, por ejemplo hasta 200°C, y con preferencia hasta dentro de la gama de 140 a 180°C, para completar la
15.- reacción y eliminar el subproducto cloruro e hidrógeno. Se pueden utilizar condiciones similares para la reacción de un intermedio bis(alquirlfenil) fosfocloridito con fenol, un alquirlfenol o bis(fenol). Con preferencia, se utiliza un ligero exceso general de reactante o reactantes fenolicos para garan
20.- tizar que el producto final esté exento de tricloruro de fosforido de fósforo. La reacción se realiza con preferencia en una atmósfera inerte, por ejemplo. una atmósfera de nitrógeno y si se desea, se puede introducir un gas inerte a través de la mezcla de reacción para ayudar a eliminar el cloruro de
25.- hidrógeno.

30.- De manera alternativa, las reacciones que comprenden el tricloruro de fósforo o el bis(alquirlfenil)fosfocloridito pueden ser realizadas en la presencia de una sustancia que combine con el cloruro de hidrógeno, por ejemplo una amina terciaria tal como piridina o trietilamina. El medio de



16

5.- reacción en tales casos se diluye con preferencia en un disolvente inerte. Aunque bajo estas condiciones la reacción se produce más perfectamente y a temperaturas más bajas que en el procedimiento arriba descrito, la última es económicamente más atractiva.

En procesos anteriores se puede utilizar el tribromuro en lugar del tricloruro de fósforo.

10.- Una característica crítica de los fosfitos del presente invento es la naturaleza del grupo R. Los alquilfenoles (IV) que tienen grupos R de la estructura requerida pueden ser hechos por alquilación, en presencia de un catalizador de alquilación de fenol o un fenol sustituido en R' por ejemplo un cresol, etilfenol, o isopropilfenol con una alfa-olefina de cadena recta, por ejemplo una alfa-olefina conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono por molécula o una mezcla de olefinas de cadena recta conteniendo un promedio de 6 a 12 átomos de carbono por molécula. También se obtienen productos útiles por medio del uso de mezclas de olefinas de cadena recta con un promedio de 6 a 12 átomos de carbono por molécula y conteniendo como máximo el 10 por ciento por peso de olefinas de cadena recta con menos de 6 átomos de carbono por molécula y como máximo el 10 por ciento por peso de olefinas de cadena recta con más de 12 átomos de carbono por molécula. También pueden utilizarse alcoholes secundarios o mezclas de alcoholes secundarios correspondientes a las olefinas de cadena recta arriba descritas, para producir los alquilfenoles.

25.- Los catalizadores preferidos para la reacción utilizando una olefina de cadena recta son las arcillas ácido-activadas. Son estas, por lo general, arcillas de aluminio-silica

30.-



- to, que han sido activadas por un tratamiento con ácido fuerte, por lo general ácido sulfurico o un ácido sulfónico orgánico. El tratamiento da como resultado la absorción a la adsorción del ácido por arcilla, y la cantidad absorbida o adsorbida cuando la arcilla activada por ácido va a ser utilizada como catalizador de alquilación, es con preferencia del 2 al 15 por ciento por peso de la arcilla. La arcilla puede ser activada con ácido antes de ser añadida a la mezcla de alquilación o puede ser activada in situ. Si se activa in situ, la arcilla se seca convenientemente de antemano hasta que contiene del 5 al 8 por ciento por peso de agua. Después de secada; la arcilla se pone en la mezcla reactante junto con un 0,02 a un 0,1 gr. de ácido por gramo de arcilla. Cuando se ha activado de antemano, la arcilla se pone en contacto con una solución de ácido anhídrico, tal como ácido sulfurico en éter. La parte acuosa se filtra y se lava repetidamente con disolvente, para eliminar el exceso de ácido. Después de un breve secado, la arcilla es un buen catalizador sin añadir más ácido.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.- La gama de temperatura óptima para la alquilación, utilizando una arcilla activada con ácido como catalizador, es de 140 a 150°C. A temperaturas inferiores a 140°C, la cantidad de éter alquilarilo formada aumenta a expensa del alquilfenol, mientras que a temperaturas que exceden mucho de los 150° C , aumenta el riesgo de reacciones secundarias no deseables. No obstante, se pueden obtener productos útiles conteniendo cantidades mayores de alquilfenoles, por medio de la alquilación a temperaturas fuera de la gama óptima, por ejemplo fuera de la gama más amplia de 120 a 180° C.
- 25.-
- 30.- La cantidad óptima de catalizador de arcilla activada



depende de la arcilla particular y su contenido de ácido, pero la cantidad es, por lo general, del 18 al 22 por ciento por peso del fenol a alquilar. Se pueden utilizar cantidades inferiores, por ejemplo hasta el 5 por ciento por peso del fenol que se vaya a alquilar, pero la mezcla de reacción elige entonces un período de reposo más largo a la temperatura de reacción, para llegar al equilibrio,

5.-

Otros catalizadores de alquilación que pueden ser utilizados para preparar los materiales de partida de alquil fenol incluyen el trifluoruro de boro, los complejos de trifluoruro de boro y los ésteres de trifluoruro de boro y el ácido sulfúrico.

10.-

La cantidad de olefina utilizada variará de conformidad con el grado de alquilación requerido en el producto.

15.-

Bajo las condiciones de reacción óptima referidas la mezcla de reacción de equilibrio contiene muy poca olefina sin reaccionar, por lo que se pueden obtener alquilfenoles secundarios conteniendo un promedio de 1,4 a 1,9 grupos alquilo por molécula de fenol, por ejemplo, utilizando de

20.-

1,5 a 2,0 moles de olefina por mol de fenol. Con estas razones de reactantes, el producto es en esencia una mezcla de equilibrio de fenol mono-, di- y tri-alquilado. Los grupos alquilo están presentes en su mayor parte en las posiciones orto y para, pero algunos fenoles meta- alquilados se forman con ciertos catalizadores de arcilla activada. Además,

25.-

el producto, aún cuando se emplee una olefina de cadena recta única, es una mezcla de alquilfenoles secundarios en los que el punto de unión del grupo alquilo al núcleo de fenol varia porque la unión doble de la olefina es móvil bajo las

30.-

condiciones de reacción, por ejemplo, la alquilación de un fenol con un alfa-hepteno puede dar una mezcla que contenga



hept-2-il-, hept-3-il- y hept-4-ilfenoles.

Cuando el producto requerido es homogéneo con respecto al número de grupos alquilo en el grupo alquilfenilo I, es decir n es 1, 2 ó 3, el procedimiento de alquilación se sigue por separación del producto que tiene el valor requerido de n desde cualesquiera fenoles subproducto con valores más bajos o más altos de n . Por ejemplo, dicha separación puede ser por destilación fraccional o por cromatografía de gas-liquido.

5.- Los fenoles en los que n tiene el valor 1 son los más fáciles de preparar de esta forma, porque por medio del uso de un exceso de fenol o fenol R'sustituido en la reacción de alquilación es posible suprimir más la formación de productos di- y tri-alquilados.

10.- La separación de los isómeros individuales de las mezclas de alquilación no es fácil, sin embargo, y puede ser necesario recurrir a métodos indirectos para la preparación de tales compuestos de conformidad con los ejemplos que se manifiestan más adelante,

15.- El presente invento aporta además una composición que comprende una goma no vulcanizada de una clase que, cuando no está protegida, se somete a deterioro oxidativo y, como estabilizador de la goma, un fosfito de invento.

20.- Los presentes estabilizadores son particularmente adecuados para la conservación de gomas que se producen por medio de un proceso de polimerización de emulsión acuosa, por ejemplo goma de estireno-butadieno o goma de butadieno-acrilonitrilo, y como se ha indicado arriba, es usual en tales casos formular el estabilizador como una emulsión para la adición de latex de goma. Cuando la goma es producida por polimerización del monómero o monómeros adecuados en solución esta solución puede ser tratada con una solución del estabi-



lizador en un disolvente adecuado antes de que se aisle la goma solida. Otra forma en la que se puede incorporar un estabilizador a la goma es trabajandolo en la forma convencional.

La cantidad del estabilizador utilizada en la goma puede variar entre amplios limites, por ejemplo de 0,2 a 5 partes por 100 partes de goma, pero en general se ha hallado preferible utilizar de 0,2 a 3 partes por peso y en especial de 0,5 a 2,5 partes por peso, por 100 partes por peso de polímero de goma.

10.- Una goma sintética conteniendo un estabilizador puede ser vulcanizada por un procedimiento convencional adecuado para la goma sintetica particular interesada.

El invento se ilustra con los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

15.- Este ejemplo describe la producción de un fosfito del invento por medio de la reacción de un bis (alquilfenil) fosfocloridito y 4,4'-tiobisfenol.

a) producción de alquilfenoles secundarios.

20.- Se añadieron 448 gr. de una mezcla de C₇-C₉ alfa-olefinas (4,0 moles suponiendo una composición promedio C₈H₁₆) gota a gota, durante 4 horas, a una suspensión renovada de 18,8 gr. de arcilla de Retrol número 6 en 188 gr. (2,0 moles) de fenol, a una temperatura de 140°C. La mezcla fue calentada durante una hora más, enfriada, y el catalizador filtrado. Se destilaron 93,6 gr. de olefina no reaccionada de la mezcla de reacción, indicando que habian reaccionado 1,6 moles de olefina por mol de fenol. Esto fue confirmado por una determinación de hidroxilo sobre el alquilfenol asi producido.

25.- b) Producción del fosfito.

30.- Se calentaron 276,8 gr. (1,0 mol) de los alquilfenoles entre 70°C y 80°C, con agitación y en una atmósfera de

374602



5.- nitrógeno, mientras que se añadieron 68,7 gr. (0,5 mol) de tricloruro de fósforo, gota a gota, durante una hora. Se recogió cloruro de hidrógeno en una trampa de agua y la reacción a 70-80°C continuó hasta que se produjo 1,0 mol correspondiendo a la formación de bis(C₇-C₉-sec-alkilfenil) fosfocloridito. A continuación se añadieron 54,5 gr. de 4,4'-tiobisfenol (0,25 mol) y la mezcla fue calentada a 150°C hasta después de 30 horas de haberse detenido la revolución del cloruro de hidrógeno. El fosfito así producido contenía el 10.- 3,80 por ciento del fósforo y era un aceite marrón pálido con una viscosidad de 20 poises a 20°C (determinado por comparación con normas de viscosímetro de burbuja P.R.S.).

15.- Los fosfitos del presente invento, según se ha declarado arriba, son poco usuales en virtud de su viscosidad relativamente baja. Por ejemplo, hubo un fosfito análogo preparado en la forma arriba descrita, pero utilizando alquilfenoles obtenidos por el fenol alquilante con recorte de propileno, era un aceite que tenía una viscosidad mayor de 200 poises.

20.-

EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la producción de un fosfito del invento a partir de tricloruro de fósforo y una mezcla de alquilfenoles secundarios.

a) Preparación de alquilfenoles secundarios.

25.-

Se secó una arcilla ácido-activada, conocida como Retrol 6 (169,5g) a 100°C durante la noche, y después se agitó con fenol (846. g, 9,0 mol) a 140 a 145°C. Se añadió octeno-1 (1.764 g, 15,75 moles) gota a gota, durante 4 horas y la mezcla se agitó durante otras 2 horas a 140 a 150°C. La

30.-

mezcla se enfrió durante la noche y el catalizador fue filtrado



a partir del producto de reacción fino para dar un aceite con una fluorescencia verde (2.754 g). El aceite fue calentado a temperatura de matraz de 160° C a 25 mm y se recuperaron 73,2 gramos de olefina. El peso del alquil fenol residual fue de 2.354 g. El peso molecular, calculado a partir del producto fue 282, correspondiendo a un promedio de 1,67 grupos alquilo por molécula.

5.- Las muestras fueron volumetrizadas en etileno diamina con solución de metóxido de potasio utilizando o-nitroanilina como indicador (J.S. Fritz y R.T. Keen, Anal Chem, 1.953 (25) 179) y se halló que el peso equivalente era 304,6.

b) Preparación de los fosfitos

10.- El alquilfenol (913,8 g, 3 equivalentes) fue calentado a 70 a 80° C, con agitación y con una corriente de nitrógeno pasando a través del líquido mientras se añadía tricloruro de fósforo (137,3 g, 1,0 mol) durante 3 horas. El cloruro de hidrógeno obtenido fue retenido en agua. Después de haberse obtenido 2,8 moles de cloruro de hidrógeno la temperatura de reacción se elevó a 160 a 170° C hasta que no se recogió más cloruro de hidrógeno en la trampa de agua. Se obtuvo un total 3,02 moles de cloruro de hidrógeno.

15.- El producto era un aceite amarillo con una fluorescencia verde pálido que tenía una viscosidad, determinada con el viscosímetro de burbuja P.R.S. de 2,5 poises. El contenido de fósforo calculado fue de 3,29 por ciento y se halló el 3,54 por ciento por análisis.

EJEMPLO 3

20.- Este ejemplo describe la producción de un fosfito del invento por medio de la reacción de un bis (alquilfenil) fosfocloridito y 4,4'-isopropilideno-bisfenol (bisfenola).



5.- Se calentaron 700 g (2,3 moles) de los alquil fenoles secundarios del ejemplo 2 a 70 - 80° C, con agitación y con una corriente de nitrógeno pasando a través del líquido mientras se añadía tricloruro de fósforo (157,9 g, 1,15 moles) durante 3 horas. El cloruro de hidrógeno formado fue tratado en agua. Después de haberse obtenido en esencia 2,3 moles de cloruro de hidrógeno, la mezcla de reacción fue enfriada a 30° C y se añadió bisfenol A (131,1 g, 0,575 mol).
10.- La mezcla fue lentamente calentada a 150-150° C para reducir al mínimo la formación de espuma y se mantuvo a 150-150° C hasta que se obtuvo un total de 3,35 moles de HCl.

15.- El producto era un líquido transparente, ambar con una viscosidad de 15 poisees determinada por el viscosímetro de burbuja PRS. El contenido de fósforo calculado era de 4,13 por ciento y se halló por análisis el 4,03 por ciento.

EJEMPLO 4

20.- Se obtuvo un fosfito del invento utilizando esencialmente el mismo procedimiento que el del ejemplo 3, pero con 4,4'-tiobisfenol como material de partida en lugar de bisfenol A.

El producto era un líquido ambar transparente con una fluorescencia verde pálida, con una viscosidad de 15 poises. El contenido de fósforo calculado era de 4,15 por ciento y se halló el 4,36 por ciento por análisis.

EJEMPLO 5

25.- Este ejemplo describe la preparación de un fosfito del invento a partir del tricloruro de fósforo y una mezcla de alquilfenoles secundarios con un número promedio diferente de sustitutos alquilo por molécula a partir de los alquil-
30.- fenoles utilizados en los ejemplos anteriores.



16418

a) Preparación de los alquifenoles secundarios.

El procedimiento fue esencialmente el mismo que el del ejemplo 2 utilizando fenol (846 g, 9,0 mol), octeno-1 (1.548 g, 13,5 moles) y Retrol 6 (169,2 g). El peso molecular del producto, calculado a partir de lo obtenido, fue 258,4 (es decir 1.464 moles de olefina reaccionados por mol de fenol). El peso equivalente, determinado por volumetrización, fue 273. El último valor se utilizó para calcular la cantidad de PCl_3 requerida para hacer fosfito.

5.-

10.- b) Preparación del fosfito.

El procedimiento experimental fue en esencia el mismo que en el ejemplo 2. Las cantidades usadas fueron 819 g (3,0 equivalente) de alquil fenol y 137,3 g (1,0 mol) de tricloruro de fósforo. El producto era un líquido ámbar transparente con una fluorescencia verde pálida y una viscosidad de 2 poises. El contenido de fósforo calculado fue del 3,66 por ciento, y se halló el 3,84 por ciento por análisis.

15.-

EJEMPLO 6

Por un procedimiento en esencia igual al del ejemplo 3, se obtuvo un producto de fosfito de 655 g (2,4 equivalentes) en los alquifenoles del ejemplo 5, 164,8 g (1,2 moles de cloruro de fósforo y 132,8 g (0,6 moles de bisfenol A. Se obtuvo un total de 3,71 moles de HCl y el producto era un líquido ámbar claro con una viscosidad de 25 poises. El contenido de fósforo calculado era el 4,51 por ciento y se halló el 4,7 por ciento por análisis.

20.-

25.-

EJEMPLO 7

Por un procedimiento en esencia igual al del ejemplo 4, se obtuvo un producto fosfito de 655 g (2,4 equivalentes) de los alquifenoles del ejemplo 5, 164,8 g (1,2 moles)

30.-

16 JUL



de tricloruro de fósforo y 130,8 g (0,6 moles) de 4,4'-trio
bisfenol. Se obtuvo un total de 3,63 moles de HCl y el pro-
ducto era un líquido ámbar claro con una viscosidad de 10
poises. El contenido de fósforo calculado era del 4,54 por
5.- ciento y se halló el 4,76 por ciento.

EJEMPLO 8

Este ejemplo describe la valoración de los fosfi-
tos de los ejemplos anteriores como estabilizadores para
gomas sintéticas.

- 10.- El metodo usado fue como sigue. Se preparó una e-
mulsión del fosfito añadiendo una solución de 1,0 g de ácido
eleico en 25 g de fosfito a una mezcla agitada vigorosamente
de 4,0 ml. de N. NaOH en 71 ml de agua destilada. Se añadie-
ron 4,0 g de esta emulsión a 440 ml. de un latex no estabili-
15.- zado 1502 SBR y la mezcla se agitó a 50°C mientras que se a-
ñadían 147 ml de una solución al 12,5 por ciento de cloruro
de sodio para hacer una crema del latex. Al latex en forma
de crema se le añadieron 200 ml de una solución al 0,5 por
ciento de ácido sulfurico para causar la coagulación, y el
20.- grumo fue lavado con varios cambios de agua destilada hasta
que quedó exento de ión de cloro. El grumo lavado fue expri-
mido de agua y secado en un horno de tiro de aire durante 2
horas, a 100° C. El grumo secado fue laminado en un laminador
de caucho no calentado para dar muestras de 4mm de espesor
25.- conteniendo un pir de estabilizador, y las muestras fueron
colocadas entonces en un horno de tiro de aire a 70° C o a
130° C . Se tomaron muestras individuales del horno a inter-
valos y sus contenidos de gel fueron determinados pasando con
exactitud unos 0,3 g de la muestra y suspendiendolos en un
30.- pequeño cesto de gasa de acero inoxidable en benceno puro en



la oscuridad, durante 48 horas, a temperatura ambiente. El material que permanece insoluble al final de este tiempo fue considerado como gel, y su peso fue determinado después de vaciar el benceno y secar a 100° C durante 1 hora. Esta determinación fue realizada por duplicado, y las cifras que se recogen en la tabla que sigue son promedios.

En una prueba comparativa utilizando un latex al que no se añadió estabilizador, se observaron agrietamientos y endurecimiento de la superficie y resinificación de las muestras, durante el periodo de secado durante 2 horas a 100° C

Estabilizador	Porcentajes de gel en muestras después de horas a 130° C					
	0	2	4	6	8	10
Ejemplo 1	Ninguno	5	10	13	14	15

	Porcentaje de gel en muestras después de días a 70° C		
	7	10	14
Ejemplo 2	0,7	0,7	0,9
Ejemplo 3	0,8	0,6	0,8
Ejemplo 4	0,7	0,7	0,8

Estos resultados, al ser comparados con la conducta de las muestras derivadas del latex no estabilizado muestra la eficacia de los fosfitos del invento como estabilizadores para goma de estiréno-butadieno.

EJEMPLO 9

Este ejemplo da el método utilizado y los resultados obtenidos en la valoración de las resistencia de los fosfitos a la hidrólisis.

Se preparó una emulsión del fosfito según se describe en el ejemplo anterior, y después de tamponar a pH 11,0 se

374602



almacenó a 50° C. Las muestras fueron retiradas a intervalos y voluencrizadas contra solución de 0,5N hidroxido de sodio. La hidrolisis de porcentajes se obtuvo aplicando la ecuacion

$$\text{Porcentaje de hidrolisis} = \frac{387,5 \times T}{W \times P}$$

5.-

En la que T= titulo de 0,5 N NaOH por 100 ml de emulsión
 W= peso del estabilizador en 750 g de emulsión.
 P= porcentaje de fosforo en el estabilizador.

En un experimento comparativo, se utilizó como estabilizador tris(nonilfenil) fosfito en el que el grupo nonilo fue derivado de recorte de propileno y contenia una preponderancia de átomos de carbono terciarios. Los resultados se dan en la siguiente tabla:

10.-

Estabilizador	Porcentaje de fosforo	Porcentaje de hidrólisis ocurrido en días				
		1	2	3	4	7
<hr/>						
Tris(nonilfenil)						
fosfito	3,35	53,7	58,0	+	+	+
Ejemplo 1	3,80	2,08	2,54	3,45	-	6,0
Ejemplo 2	3,29	0,0	-	0,46	0,64	1,01
20.- Ejemplo 3	4,03	0,59	1,17	1,25	1,67	1,84
Ejemplo 4	4,36	3,91	5,45	6,52	7,14	8,82
Ejemplo 5	3,84	0,61	1,05	1,31	2,62	1,75
Ejemplo 6	4,76	0,29	1,08	1,37	2,24	2,24
Ejemplo 7	4,76	3,67	4,96	5,67	7,73	8,23
<hr/>						

25.-

+ La emulsión se habia roto y el liquido tenia un pH 2,0. No se pudo obtener una muestra representativa.

La resistencia notablemente mejorada a la hidrólisis de los fosfitos del invento en comparación con el tris

30.-

(nonilfenil) fosfito conteniendo grupos nonilo de cadena rami



ficada es evidente.

EJEMPLO 10

Este ejemplo describe la producción de un fosfito del invento por la reacción de bis (mono-octilfenil) fosfocloridito con bisfenol, 4,4'-isopropilideno.

5.-

El mono-octilfenil se preparó primero, como sigue se añadieron 224 g (2 moles) de octeno-1 durante 4 horas y cuarto a una suspensión agitada de 73,6 g de arcilla Retrol en 376 g (4 moles) de fenol a 140-150° C en una atmósfera

10.-

de nitrógeno. La temperatura se mantuvo y se continuó la agitación durante otras 2 horas, después de lo cual el producto fue enfriado y filtrado. La destilación del filtrado dió fenol seguido por mono-octilfenil con una gama de ebullición de 138 a 150°C a la presión de 7mm de mercurio.

15.-

Se añadió 53,7 g de tricloruro de fósforo durante 4 horas a 194 g del mono-octil-fenil agitado a 70-80° C en un reactor a través del cual se pasó una corriente de nitrógeno. El cloruro de hidrógeno evolucionando en la reacción fue arrastrada en nitrógeno y el curso de la reacción fue seguido

20.-

calculando de manera periódica el contenido de cloruro de hidrógeno de la corriente de gas. La cantidad de cloruro de hidrógeno correspondiente a la formación del bis(mono-octilfenil) fosfocloridito había evolucionado después de 5 horas.

25.-

A continuación se añadieron 57 g de bisfenol 4,4'-isopropilideno a la mezcla de reacción, cuya temperatura fue elevada gradualmente a 145 a 150° C. La evolución del cloruro de hidrógeno estuvo completa en esencia después de 56 horas. El producto era un líquido móvil incoloro con un peso de 258 g.

30.-

Se obtuvo tris(octilfenil) fosfito de tricloruro de fósforo y el mono-octilfenol descrito en el ejemplo 10, en



5.- esencia por el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 2. La estabilidad hidrolítica del producto en emulsión acuosa fue determinada por el método del ejemplo 9. El fosfito estaba solamente en 0,9 por ciento hidrolizado después de 11 días de almacenaje de la emulsión a 50° C, mostrando que tenía muy buena estabilidad hidrolítica.

EJEMPLO 12

10.- Se obtuvo tris(octilfenil) fosfito de tricloruro de fósforo y mono-octilfenol esencialmente por el mismo procedimiento que el de el ejemplo anterior, pero el octilfenol se preparó primero como sigue:

15.- Se añadieron 398 g (3,5 moles) de octeno-1 durante un periodo de 2 horas a una solución agitada de 33 g de etrato de trifluoruro de boro en 239 g (e,5 moles) de fenol a 85 a 90° C en una atmósfera de nitrógeno. La agitación continuó durante otras 24 horas a 85-90° C después de terminar la adición. El producto se destiló a continuación para recuperar los materiales de partida y para dar una fracción mono-octilfenol con una gama de ebullición de 156 a 174° C, a una 20.- presión de 13 mm de mercurio.

El análisis cromatográfico de gas-líquido del mono-octilfenol mostro que su composición era en esencia la misma que la del mono-octilfenol del ejemplo 1, y que en ambos predominaban los isómeros orto-sustituídos.

25.-

EJEMPLO 13

30.- Se alquiló fenol con una mezcla de mono-olefinas de cadena recta de C₈ a C₁₀ utilizando una razón molar de olefina a fenol de aproximadamente 1,8 a 1 en la presencia de un catalizador de arcilla Retrol. El producto contenía un promedio de 1,5 grupos alquilo por molécula de alquilfenol, y se



374602

utilizó junto con el bisfenol 4,4'-isopropilideno y tricloruro de fósforo para preparar un fosfito por el mismo método en esencia que el descrito en el ejemplo 3.

5.- El fosfito era un agente con una viscosidad de 20 poises a 20°C. La valoración de su resistencia de hidrólisis por el método del ejemplo 9 dio un resultado de 2,4 por ciento hidrolizada después de 9 días.

10.- Para comparación. se preparó un fosfito análogo a partir de tricloruro de fósforo, 4,4'-isopropilideno bis (fenol) y un nonil fenol obtenido alquilando fenol con recorte de propileno y conteniendo un promedio de 1,5 grupos de nonil por molécula.

15.- El fosfito tenía una viscosidad demasiado alta para ser medida en el instrumento utilizado para medir la viscosidad del fosfito del invento referido y en emulsión acuosa fue hidrolizado el 49 por ciento después de un día, a 50°C.

EJEMPLO 14

20.- Se alquiló fenol con 2 proporciones diferentes de octeno-1 utilizando un catalizador arcilla Retrol, y los productos fueron utilizados, junto con tricloruro de fósforo y 4,4'-isopropilideno bis (fenol), para hacer ésteres de fosfito en esencia por el mismo método que se describe en el ejemplo 3.

25.- Las propiedades de los productos indicados por I y II se muestran en la siguiente tabla. Los valores promedio de η en los materiales de partida octilfenol fueron respectivamente 1,3 y 1,6.

	Porcentaje de viscosidad	Porcentaje de hidrólisis después de 7 días a 50°C.
30.- Fosfito	fósforo	(poises)



10/11/10

I	5,28	25	3,0
II	4,80	25	2,7

EJEMPLO 15

5.- Se sintetizó alfa-(1-metilheptil)fenol haciendo reaccionar el derivado de Grignard de o-bromoanisol con metil heptil cetona para dar 2-(O-metossilfenil) octan-2-ol, deshidratando el alcohol e hidrogenando el producto a o-(1-metilheptil) anisol, seguido por la demetilación del anisol.

10.- Se preparó un fosfito del invento a partir de o-(1-metilheptil) fenol tricloruro de fósforo y 4,4'-isopropileno bis (fenol) con el método del ejemplo 3. El producto era un liquido incoloro, movil, con un contenido de fósforo del 5,75 por ciento en comparación con el contenido teórico de fósforo para $C_{71}H_{98}O_6P_2$ del 5,59 por ciento. Una emulsión acuosa del producto fue hidrolizada al 4 por ciento después de 7 dias a 50°C.

EJEMPLO 16

20.- El procedimiento del ejemplo 14 fue repetido utilizando p-(1-metilheptil)fenol en lugar de o-(1-metilheptil) fenol. El producto era un liquido incoloro, movil, con un contenido de fósforo 5,55 por ciento.

EJEMPLO 17

25.- Se alquilo fenol con deceno-1 utilizando un catalizador de arcilla Retrol para dar un producto que contenia un promedio de 1,5 grupos decilo por molécula de decilfenol. El decilfenol se utilizo con tricloruro de fósforo y 4,4'-isopropileno bis(fenol) para preparar un éster de fosfito por el método del ejemplo 3. El fosfito era un liquido que tenia una viscosidad de 20 poises a 20°C y un contenido de fosforo del 4,31 por ciento. Una emulsión acuosa del fosfito fue hi-

30.-

16 JUL



hidrolizada al 3,8 por ciento después de 7 días a 50°C.

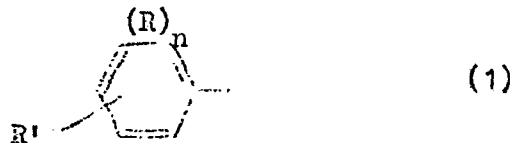
EJEMPLO 18

Se repitió el procedimiento del ejemplo 16 utilizando oxeno-1 en lugar de deceno-1. El fosfito era un líquido que tenía un contenido de fósforo del 5,55 por ciento. Una emulsión acuosa del fosfito fue hidrolizada en 3,7 por ciento después de 7 días a 50°C.

N O T A

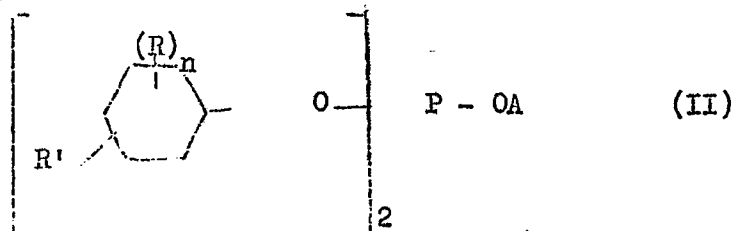
En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

1ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, caracterizado por la presencia en la molécula de un grupo alquilfenilo, con la fórmula:



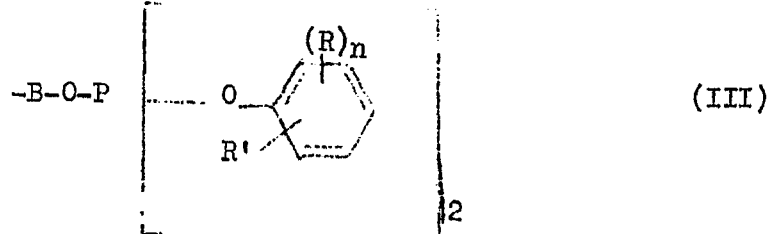
eslabonado por medio de un átomo de oxígeno a un átomo de fósforo, en donde R es un grupo alquilo conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono que está unido en un átomo de carbono secundario al núcleo de benceno pero por lo demás está libre de ramificaciones en la cadena de carbono, n es 1, 2 ó 3 y R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono

2ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación primera, caracterizado porque el éster de fosfito tiene la fórmula general:





donde A es un grupo fenilo o alquilo fenilo o un grupo que tiene la fórmula



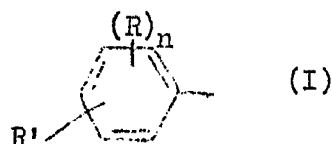
10.- donde B es un grupo fenileno o naftileno o un radical conteniendo dos núcleos de benceno eslabonados directamente a través de un átomo de oxígeno o de azufre, o a través de un grupo alquileno, alquilideno, carbonilo o sulfonilo, y cada átomo de oxígeno del agrupamiento -O-B-O- está eslabonado a un átomo de carbono nuclear de B.

15.- 3ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación segunda caracterizado porque A en la fórmula del éster de fosfato es un grupo alquilfenilo de la fórmula (I).

20.- 4ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación segunda, caracterizado porque A en la fórmula del éster de fosfito, es un grupo que tiene la fórmula (III) en la que B es un radical 4,4'-isopropilideno bis (fenileno).

25.- 5ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque n de la fórmula del éster de fosfito es 1 y R' es hidrogeno.

30.- 6ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación anterior caracterizado cada uno de ellos por la presencia en la molecula de un grupo alquilfenil de la fórmula





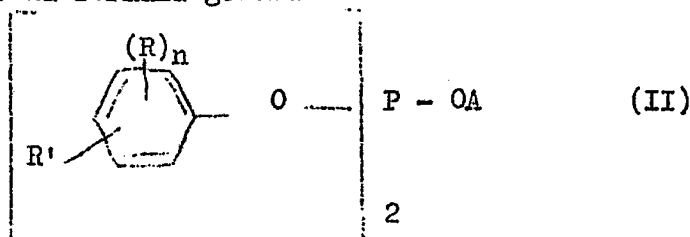
eslabonado a través de un átomo de oxígeno a un átomo de foforc, donde R es un grupo alquilo conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono que está unido en un átomo de carbono secundario al núcleo de benceno pero por lo demás está exento de ramificación en la cadena de carbono, n en los compuestos individuales es 1, 2 ó 3 pero en la mezcla tiene un valor promedio de 1 a 2, y R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono

5.-

10.-

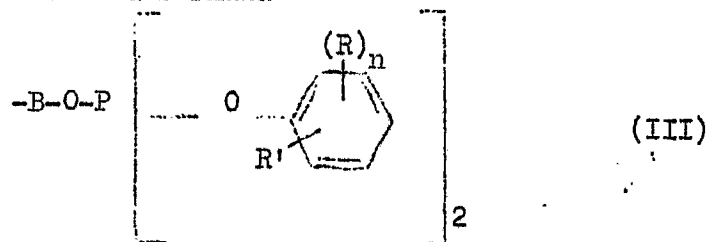
7ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación sexta, caracterizada porque los fosfitos están representados por la fórmula general

15.-



En la que A es un grupo fenilo o alquilfenilo o un grupo que tiene la fórmula

20.-



donde B es un grupo fenileno o naftileno o un radical que comprende dos núcleos de benceno eslabonados directamente o a través de un átomo de oxígeno o de azufre o a través de un grupo alquileno, alquilodeno, carbonilo o sulfonilo y cada átomo de oxígeno del agrupamiento -O-B-O está eslabonado a un átomo de carbono nuclear de B.

25.-

30.-

8ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación

374602

16 Dic



septima, caracterizado porque A en la fórmula del éster de fosfito en un grupo alquilfenilo de la fórmula (I).

9^a.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación

5.- septima, caracterizada porque A en la fórmula del fosfito es un grupo que tiene la fórmula (III) en la que B es un radical 4,4'-isopropilideno bis (fenileno) o un radical 4,4'-tiobis(benileno).

10.- 10.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según cualquiera de las reivindicaciones septima a novena, caracterizada porque R' en la fórmula del fosfito representa hidrogeno.

15.- 15.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según cualquiera de las reivindicaciones sexta a decima, caracterizada porque la mezcla contiene diferentes fosfitos con respecto al número de átomos de carbono en el grupo alquilo o grupos R.

20.- 20.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación once, caracterizada porque tambien contiene compuestos con grupos R de menos de 6 ó mas de 12 átomos de carbono, pero en donde tales grupos constituyen cada uno el 10 por ciento como máximo por peso de los grupos alquilo totales R de la mezcla y el número promedio de átomos de carbono de cada grupo R de la mezcla como total es de 5 a 12.

25.- 25.- 13^a.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según cualquiera de las reivindicaciones once y doce, caracterizado porque el número promedio de átomos de carbono del grupo o cada grupo R es de 7 a 11.

30.-



- 14^a.- Procedimiento para la obtencion de una emulsi3n acuosa de un ester de fosfito segun las reivindicaciones sexta a trece, caracterizado porque n tiene un valor promedio de 1,4 a 1,9.
- 5.- 15^a.- Procedimiento para la obtenci3n de una emulsi3n acuosa de un ester de fosfito segun cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque contiene como agente emulsificador una sal de metal alcalino de un 3cido graso C₁₄-C₂₀.
- 10.- 16^a.-Procedimiento para la obtenci3n de una emulsi3n acuosa de un 3ster de fosfito, segun la reivindicaci3n quince, caracterizado porque la fase 3ster de fosfito y agua est3n presentes respectivamente en proporciones por peso de 1%8 a 1%1.
- 15.- 17^a.- Procedimiento para la obtenci3n de una emulsi3n acuosa de un 3ster de fosfito, segun las reivindicaciones primera a quinta caracterizada por establecer una goma sintetica que cuando no est3 protegida queda sometida a deterioro oxidativo, comprendiendo la adici3n a un l3tex del caucho antes de la coagulaci3n de una emulsion acuosa en una cantidad tal que 0,1 a 5 partes por peso del fosfito estan presentes por 100 partes por peso del polimero de caucho.
- 20.- 18^a.- Procedimiento para la obtenci3n de una emulsi3n acuosa de un 3ster de fosfito, segun la reivindicaci3n diecisiete caracterizado porque la goma sintetica es goma estireno-butadico, que ha sido obtenida coagulando y secando el latex tratado.
- 25.- 19^a.- Procedimiento para la obtenci3n de una emulsi3n acuosa de un 3ster de fosfito, segun las reivindicaciones sexta a catorce, caracterizado por establecerse una goma sinte
- 30.-



tica que cuando no esta protegida experimenta una deterioración oxidativa, comprendiendo la adición a un látex de caucho, antes de la coagulación, de una emulsión acuosa, en una cantidad tal que están presentes de 0,1 a 5 partes por peso de la mezcla de fosfitos por 100 partes por peso de polímero de caucho.

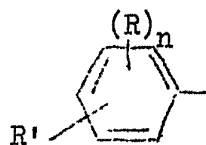
5.-

20ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación diecinueve, caracterizado porque la goma sintética es una goma de estireno butadieno que ha sido obtenida coagulando y secando el latex tratado.

10.-

21ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito caracterizado por una mezcla de ésteres de fosfito, comprendiendo cada uno de ellos la presencia en la molécula de un grupo alquifenilo con la fórmula

15.-



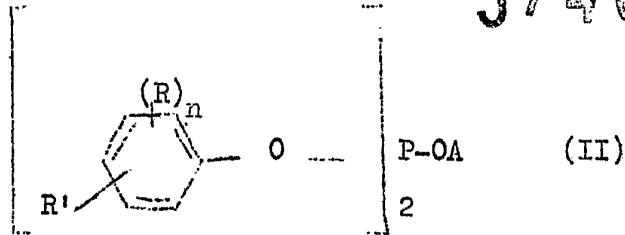
(I)

20.- eslabonada a través de un átomo de oxígeno a un átomo de fósforo, donde R es un grupo alquilo conteniendo de 6 a 12 átomos de carbono que se unen en un átomo de carbono secundario al núcleo de benceno, pero que por lo demás está exenta de ramificación en la cadena de carbono, R en el compuesto individual es 1, 2 ó 3 pero en la mezcla tiene un valor promedio de 1 a 2, y R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

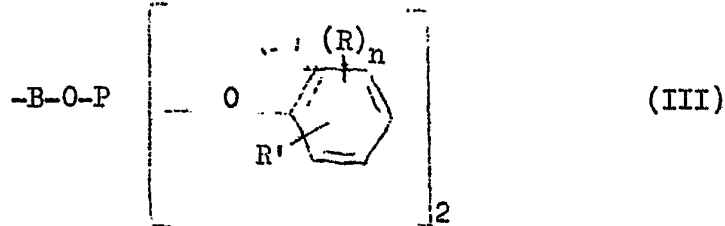
25.-

22ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación veintiuna caracterizado por la fórmula general

30.-



5.- en la que A es un grupo fenilo o alquilfenilo, o un grupo que tiene la formula



10.- donde B es un grupo fenileno o naftileno o un radical que comprende dos núcleos de benceno eslabonados directamente o a través de un átomo de oxígeno o de azufre o a través de un grupo alquileno, alquilideno, carbonilo o sulfonilo y cada átomo de oxígeno del agrupamiento -O-B-O está eslabonado a un átomo de carbono nuclear de B.

15.- 23ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación veintidos, caracterizado porque A en la formula del ester de fosfito es un grupo alquilfenilo de la fórmula (I).

20.- 24ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación veintidos caracterizado porque A en la fórmula de éster de fosfito es un grupo que tiene la fórmula (III) en la que B es un radical 4,4'-isopropilideno bis (fenileno) o un radical 4,4'-tiobis,(fenileno).

25.- 25ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según las reivindicaciones veintidos a veinticuatro, caracterizado porque R' en la fórmula de los fosfitos representa hidrógeno.

30.- 26ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según cualquiera de las

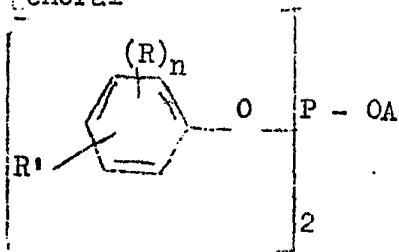


reivindicaciones veintiuna a veinticinco caracterizado por- que la resina contiene fosfitos diferentes con respecto al número de átomos de carbono en el grupo alquilo o grupos R.

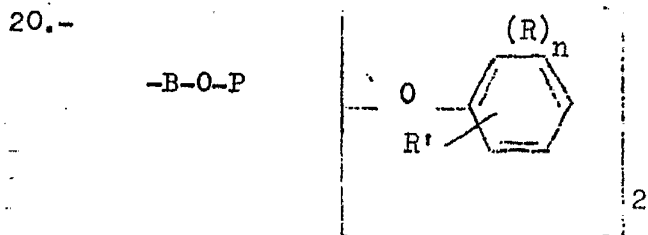
5.- 27ª.- Procedimiento para la obtención de una emul- sión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación veintiseis caracterizado porque el número promedio de áto- mos de carbono del grupo o cada R es de 7 a 11.

10.- 28ª.- Procedimiento para la obtención de una emul- sión acuosa de un éster de fosfito según cualquiera de las reivindicaciones veintiuna a veintisiete caracterizado por- que n tiene un valor promedio de 1,4 a 1,9. y de 1,2 a 1,9.

15.- 29ª.- Procedimiento para la obtención de una emul- sión acuosa de un éster de fosfito caracterizado por tener la fórmula general



en la que A es un grupo que tiene la formula



donde B es un grupo fenileno o naftileno o un radical que comprende dos nucleos eslabonados directamente o a través

25.- de un: átomo de oxígeno o de azufre, o a través de un grupo alquileno, alquilideno, carbonilo o sulfonilo, y cada átomo de oxígeno del agrupamiento -O-B-O- está eslabonado a un á- tomo de carbono nuclear de B, R es un grupo alquilo contienien

30.- do de 3 a 12 átomos de carbono que está unido en un átomo de



carbono secundario al nucleo de benceno, pero por lo demás está exenta de ramificación en la cadena de carbono, n es 1, 2 ó 3 y R' representa un átomo de hidrogeno o un grupo alquilo de 1 a 3 átomos de carbono.

5.-

30ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito, según la reivindicación veintinueve, caracterizado porque B es un radiaal 4,4'-isopropileno bis(fenileno).

10.-

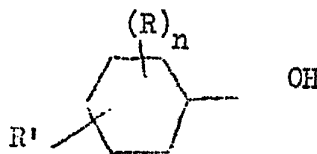
31ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque n tiene el valor 1 y R' es un átomo de hidrogeno.

15.-

32ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación treinta, caracterizado porque R es un grupo o-(1-metilheptil) o un grupo p-(1-metilheptil) n es 1 y R' representa un átomo de hidrogeno.

20.-

33ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según las reivindicaciones veintitres y veintiseis a veintiocho, caracterizado porque se hace reaccionar a un alquilfenol de fórmula.



25.-

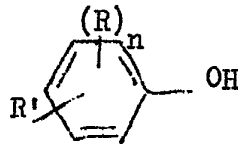
con un trihaluro de fósforo en las proporciones de 3 moles de alquilofenol por mol de trihaluro de fosforo.

30.-

34ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación veintidos, caracterizado porque A en la fórmula de dichos esterres de fosfito tiene la fórmula (III) que comprende la reac



ción de dos moles de un alquil fenol de formula



5.- con un mol del trihaluro de fosforo para formar un interme-
 10.- dio bis (alquilfenil) fosfonalidito, y la reacción del inter-
 medio con un fenol dihidrico HO-B-OH, en donde B es defini-
 da en la indicada reivindicación.

15.- 35ª.- Procedimiento para la obtención de una emul-
 sión acuosa de un éster de fosfito según cualquiera de las
 reivindicaciones treinta y tres y treinta y cuatro caracteri-
 zado porque el alquilfenol ha sido obtenido por medio de la
 alquilación en presencia de un catalizador de alquilación del
 fenol o de un fenol R'-sustituido con una olefina de cadena
 20.- recta o una mezcla de olefinas de cadena recta.

36ª.- Procedimiento para la obtención de una emul-
 sión acuosa de un éster de fosfito según la reivindicación
 treinta y cinco caracterizado porque la olefina de cadena
 recta o la mezcla de olefinas de cadena recta es una alfa-
 20.- olefina o mezcla de alfa-olefinas.

37.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA EMUL-
 SION ACUOSA DE UN ESTER DE FOSFITO.

Según se describe en la presente memoria que consta
 de treinta y cinco hojas mecanografiadas por una sola cara.

25.-

Madrid a 16 de Diciembre 1.969