



P.- 47.231

Docket 143-SP

**389545**

Memoria descriptiva

**389545**

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

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION en ESPAÑA por ---- años

a nombre de WESTON CHEMICAL COMPANY, INC.

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en P.O. Box 816, Morgantown, West Virginia,  
Estados Unidos de América.

por: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 378.791, solicitada el 18 de abril de 1970, por:  
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR NUEVOS TIOFOSFITOS Y TIOFOSFATOS ORGANICOS"

(Clase Internacional C07f C08k)

18.3.71

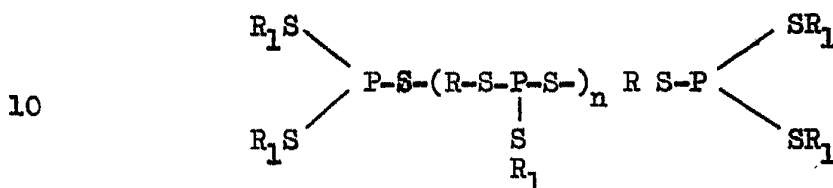


Tiofosfitos y estabilizadores a la luz ultravioleta  
para polímeros olefínicos

---

La presente invención se refiere a la combinación de ciertos tiofosfitos y tiofosfatos con estabilizadores a la luz ultravioleta, para proporcionar una estabilidad mejorada a la luz ultravioleta.

5 En la solicitud de patente serie nº 378.791, presentada el 18 de abril de 1970, se exponen nuevos tiofosfitos de fórmula:



15 donde n es 0 ó un entero, preferiblemente no mayor de 9; R es un grupo divalente aromático, alifático o cicloalifático; R<sub>1</sub> es alcoholo, haloalcoholo, arilo, haloarilo, alquenilo, haloalquenilo, cicloalcoholo o aralcoholo. Los grupos R<sub>1</sub> pueden ser iguales o diferentes. Toda la exposición de la anterior solicitud de patente se incorpora aquí por referencia.

20 En su aplicación anterior, los tiofosfitos han sido expuestos como poseedores de un cierto número de usos, incluyendo el uso como antioxidantes. Se ha hallado ahora que los compuestos de tiofosfito son particularmente valiosos cuando están mezclados con absorbedores de luz ultravioleta, para proporcionar una estabilización aumentada a la luz. Aparentemente se presenta

25



algún tipo de acción sinérgica, dado que la estabilidad perfeccionada a la luz no puede ser explicada por la estabilidad a la luz de los polímeros que tienen sus componentes individuales.

- 5                    Son ejemplos de tiofosfitos útiles en la presente invención el 1,2-dimercaptoetilén difosfito de tetraquis (mercaptoetilo), 1,2-dimercaptoetilén difosfito de tetraquis (mercaptohexilo), 1,2-dimercaptoetilén difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), 1,2-dimercapto-
- 10                    propilén difosfito de tetraquis (mercaptobutilo), 1,3-dimercaptopropilén difosfito de tetraquis (mercaptoisopropilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptometilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de di(mercaptoetilo) di(mercaptopropilo), 1,6-mercaptohexi-
- 15                    lén difosfito de tetraquis (mercapto terc-butilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercapto sec-butilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptohexilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercapto 2-etilhexilo), 1,6-dimercaptohexi-
- 20                    lén difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptodecilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de mercaptononilo mercaptodecilo mercaptolaurilo mercaptotetradecilo, 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptohexadecilo),
- 25                    1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptoisodécilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptooctadecilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptoeicosanilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercaptobencilo), 1,6-dimercap-
- 30                    tohexilén difosfito de tetraquis (mercaptociclopentilo),

**389545**

389545



1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (mercapto-  
ciclohexilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetra-  
quis (2-mercaptometilciclohexilo), 1,6-dimercaptohexi-  
lén difosfito de tetraquis (2-mercaptometilciclohexilo),  
5 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (2-cloro  
1-mercaptoetilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de  
tetraquis (3-cloro-1-mercaptopropilo), 1,6-dimercaptohe-  
xilén difosfito de tetraquis (mercapto-alfa-terpinilo),  
1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (5-mercap-  
10 topiridilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis  
(mercaptotienilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de  
tetraquis (4-bromo-1-mercaptobutilo), 1,6-dimercaptohe-  
xilén difosfito de tetraquis (mercaptofenilo), 1,6-di-  
mercaptohexilén difosfito de di(mercaptodecilo) di(mer-  
15 captofenilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetra-  
quis (2-cloroalilmercapto), 1,6-dimercaptohexilén difos-  
fito de tetraquis (4-metil-1-mercaptofenilo), 1,6-dimer-  
captohexilén difosfito de tetraquis (2,6-dimetil-1-mer-  
captofenilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetra-  
20 quis (2,4,6-trimetil-1-mercaptofenilo), 1,6-dimercapto-  
hexilén difosfito de tetraquis (4-butil-1-mercaptofenilo),  
1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (2-octil-  
-1-mercaptofenilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de  
tetraquis (4-nonil-1-mercaptofenilo), 1,6-dimercaptohe-  
25 xilén difosfito de tetraquis (3-dodecil-1-mercaptofeni-  
lo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis (2-  
-bromo-1-mercaptofenilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito  
de tetraquis (3-bromo-1-mercaptofenilo), 1,4-dimercapto-  
butilén difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), 1,6-  
30 -dimercaptoeicosanilén difosfito de tetraquis (mercapto-



fenilo), 1,20-dimercaptoeicosanilén difosfito de tetra-  
 quis (mercaptodecilo), beta,beta'-dimercapto etil éter  
 difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), 3,3'-dimercap-  
 topropil éter difosfito de tetraquis (4-nonil-1-mercapto-  
 5 fenilo), 1,4-ditiobutén-2 difosfito de tetraquis (mercap-  
 toisodecilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de tetra-  
 quis (mercaptoalilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito  
 de tetraquis (mercaptooleílo), 2,2'-dimercaptoetil tio-  
 éter difosfito de tetraquis (mercaptocetilo), dimercapto-  
 10 cetilo), dimercaptodietilén glicol difosfito de tetraquis  
 (mercaptoisodecilo), dimercaptodipropilén glicol difos-  
 fito de tetraquis (mercaptofenilo), dimercaptotetraeti-  
 lén glicol difosfito de tetraquis (4-nonil-1-mercaptofe-  
 nilo), omega,omega'-dimercaptooctil éter difosfito de te-  
 15 traquis (mercaptolaurilo), omega,omega'-dimercaptooctil  
 tioéter difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), 2,9-  
 -dimercapto-p-mentilén difosfito de tetraquis (mercapto-  
 laurilo), 2,9-dimercapto-p-metilén difosfito de tetraquis  
 (mercaptofenilo), 2,9-dimercapto-p-mentilén difosfito  
 20 de tetraquis (alfa,mercaptonaftilo), 2,5-dimercapto  
 piridino difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), 2,4-  
 -dimercapto tiofeno difosfito de tetraquis (mercapto-  
 octilo), p-dimercaptofenilén difosfito de tetraquis  
 (mercaptolaurilo), p-dimercaptofenilén difosfito de te-  
 25 traquis (o-octil mercaptofenilo), 2-metil-1,4-dimercap-  
 tofenilén difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), di-  
 mercapto ciclohexilén difosfito de tetraquis (mercapto-  
 cetilo), isopropilidén bis(4-mercaptobenceno) difosfito  
 de tetraquis (mercaptolaurilo), isopropilidén bis(4-  
 30 -mercaptobenceno) difosfito de tetraquis (mercaptofenilo),

389545 25



1,4-bis(mercaptometil) benceno difosfito de tetraquis  
(mercaptolaurilo), 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano  
difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), 1,3-dimercap-  
tociclopentilén difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo),  
5 1,8-dimercaptonaftalén difosfito de tetraquis (mercapto-  
laurilo), bis(1,6-hexilén dimercapto trifosfito de pen-  
taquis (dodecilmercapto), bis(1,6-hexiléndimercapto) tri-  
fosfito de pentaquis (fenilmercapto), bis(1,6-hexiléndi-  
mercapto) trifosfito de tris(dodecilmercapto) bis(p-nonil-  
10 fenilmercapto), bis(1,2-etiléndimercapto) trifosfito de  
pentaquis (octadecilmercapto), bis(2,9,9-metiléndimer-  
capto) trifosfito de pentaquis (dodecilmercapto), bis(beta,  
beta'-dimercaptoetil éter) trifosfito de pentaquis (iso-  
decilmercapto), tris(1,6-hexiléndimercapto) tetrafosfito  
15 de hexaquis (dodecilmercapto), tetraquis(1,6-hexilén di-  
mercapto) pentafosfito de heptaquis(dodecilmercapto),  
nonaquis(1,6-hexilén dimercapto) decafosfito de dodeca-  
quis(laurilmercapto), nonaquis(1,2-etilén dimercapto)  
decafosfito de dodecaquis (fenilmercapto), nonaquis(2,9-  
20 -p-mentilén dimercapto) decafosfito de dodecaquis (decil-  
mercapto), 1,4-dimercaptobutilén difosfito de tetraquis  
(mercaptobutilo), 1,8-dimercaptooctilén difosfito de te-  
traquis(mercaptobutilo), etilén difosfito de tetraquis  
(mercaptolaurilo), butilén difosfito de tetraquis(mercap-  
25 tofenilo), dietilén glicol difosfito de tetraquis(mercap-  
tooctilo), dipropilén glicol difosfito de tetraquis(p-  
-nonil mercaptofenilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito  
de tetraquis (p-octadecil mercaptofenilo).

Entre los ejemplos de compuestos de tiosfos-  
30 fato dentro de la presente invención se incluyen todos

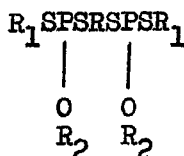


los tiofosfatos correspondientes a los tiofosfitos que se acaban de mencionar, por ejemplo 1,2-dimercaptoetilén difosfato de tetraquis(mercaptoetilo), 1,4-dimercaptobutilén difosfato de tetraquis(mercaptobutilo),  
 5 1,8-dimercaptooctilén difosfato de tetraquis(mercaptobutilo), 1,2-dimercaptoetilén difosfato de tetraquis(mercaptolaurilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfato de tetraquis(mercaptolaurilo), 2,9-dimercapto-p-mentilén difosfato de tetraquis(mercaptolaurilo), beta,beta'-dimercaptoetil éter difosfato de tetraquis(mercaptolaurilo),  
 10 bis(1,6-hexilén dimercapto)trifosfato de pentaquis(dodecil mercapto).

A no ser que se indique otra cosa, todas las partes y tantos por ciento son en peso.

15 Además de los compuestos expuestos en la anterior solicitud de patente, también se pueden usar en la presente invención, menos preferiblemente, en combinación con los absorbedores de luz ultravioleta, compuestos de fórmula

20



25 donde R y R<sub>1</sub> son según se han definido antes, y R<sub>2</sub> es arilo o haloarilo.

Los compuestos de este último tipo están expuestos en la solicitud de Rattenbury y Larrison, Nº de serie 3.247, presentada el 15 de enero de 1970, bajo el título "O,S - Difosfitos". La exposición entera  
 30 de la solicitud de Rattenbury y Larrison se incluye aquí

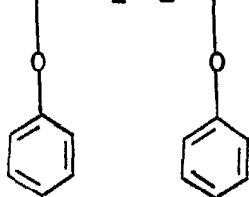
389545



por referencia.

Son ejemplos de O,S-difosfitos útiles en la presente invención el 1,2-dimercaptoetilén difosfito de difenilo di(mercaptoetilo) (que tiene la fórmula

5  $C_2H_5S-P-SCH_2CH_2S-P-SC_2H_5$ ), 1,2-dimercaptoetilén difosfito



10

de difenilo di(mercaptohexilo), 1,2-dimercaptoetilén difosfito de difenilo di(mercaptolaurilo), 1,2-dimercapto-propilén difosfito de difenilo di(mercaptobutilo), 1,3-  
 15 -dimercaptopropilén difosfito de difenilo di(mercaptoiso-propilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercaptometilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de fenilo p-tolilo mercaptoetilo mercaptopropilo, 1,6-dimer-  
 capto hexilén difosfito de difenilo di(mercapto terc-butilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo (mer-  
 20 capto sec-butilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercaptohexilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercapto 2-etilhexilo), 1,6-dimercap-  
 tohexilén difosfito de difenilo di(mercaptolaurilo), 1,6-  
 25 -dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercaptodeci-lo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercaptohexadecilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de di-  
 fenilo di(mercaptoixodécilo), 1,6-dimercaptohexilén di-  
 fosfito de difenilo di(mercaptooctadécilo), 1,6-dimercap-  
 tohexilén difosfito de difenilo di(mercaptoeicosanilo),

389545



1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercapto-  
bencilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di  
(mercaptociclopentilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito  
de difenilo di(mercaptociclohexilo), 1,6-dimercaptohexi-  
lén difosfito de difenilo di(3-mercaptometilciclohexilo),  
1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(4-mercap-  
tometilciclohexilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de  
difenilo di(2-cloro-1-mercaptoetilo), 1,6-dimercaptohe-  
xilén difosfito de difenilo di(3-cloro-1-mercaptopropilo),  
1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercapto  
alfa terpinilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de dife-  
nilo di(5-mercaptopiridilo), 1,6-dimercaptohexilén difos-  
fito de difenilo di(mercaptometilo), 1,6-dimercaptohexi-  
lén difosfito de difenilo di(4-bromomercaptobutilo), 1,6-  
-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercaptofe-  
nilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mer-  
captoalilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo  
di(mercapto 2-cloroalilo), 1,6-dimercaptohexilén difos-  
fito de difenilo di(4-metil-1-mercaptofenilo), 1,6-di-  
mercaptohexilén difosfito de difenilo di(2,6-dimetil-1-  
-mercaptofenilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de di-  
fenilo di(2,4,6-trimetil-1-mercaptofenilo), 1,6-dimercap-  
tohexilén difosfito de difenilo di(4-butil-1-mercaptofe-  
nilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(2-  
octil-1-mercaptofenilo), 1,6-mercaptohexilén difosfito  
de difenilo di(4-nonil-1-mercaptofenilo), 1,6-dimercapto-  
hexilén difosfito de difenilo di(3-dodecil-1-mercaptofe-  
nilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(2-  
bromo-1-mercaptofenilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfi-  
to de di(4-bromo-1-mercaptofenilo), 1,4-dimercaptobutilén

389545 25



difosfito de difenilo di(mercaptolaurilo), 1,6-dimercapto-  
eicosanilén difosfito de difenilo di(mercaptofenilo),  
1,20-dimercaptoeicosanilén difosfito de difenilo di(mer-  
captodecilo), beta,beta'-dimercaptoetil éter difosfito de  
5 difenilo di(mercaptolaurilo), 3,3'-dimercaptopropil éter  
difosfito de difenilo di(4-nonil-1-mercaptofenilo), 1,4-  
-ditiobutén-2-difosfito de difenilo di(mercaptoisodecilo),  
1,6-dimercaptohexilén difosfito de difenilo di(mercapto-  
leílo), 2,2'-dimercaptoetil éter difosfito de difenilo  
10 di(mercaptocetilo), dimercapto butilén glicol difosfito  
de difenilo di(mercaptoisodecilo), dimercapto dipropilén  
glicol difosfito de difenilo di(mercaptofenilo), dimercap-  
to tetraetilén glicol difosfito de difenilo di(4-nonil-1-  
-mercaptofenilo), omega,omega'-dimercaptooctiltioéter di-  
15 fosfito de difenilo di(mercaptolaurilo), omega,omega'-di-  
mercaptooctiléter difosfito de difenilo di(mercaptolauri-  
lo), 2,9-dimercapto-p-mentilén difosfito de difenilo  
di(mercaptolaurilo), 2,9-dimercapto-p-mentilén difosfito  
de difenilo di(mercaptofenilo), 2,9-dimercapto-p-menti-  
20 lén difosfito de difenilo di(alfa-mercaptonaftilo), 2,5-  
-dimercapto piridino difosfito de difenilo di(mercaptolau-  
rilo), 2,4-dimercaptotiofeno difosfito de difenilo  
di(mercaptooctilo), p-dimercaptofenilén difosfito de di-  
fenilo di(mercaptolaurilo), p-dimercaptofenil difosfito  
25 de difenilo di(o-octil mercaptofenilo), 2-metil-1,4-di-  
mercaptociclohexilén difosfito de difenilo di(mercapto-  
laurilo), 1,4-dimercaptociclohexilén difosfito de difeni-  
lo di(mercaptocetilo), isopropilidén bis(4-mercaptoben-  
ceno) difosfito de difenilo di(mercaptolaurilo), isopropi-  
30 lidén bis(4-mercaptobenceno) difosfito de difenilo di(mer-



captofenilo), 1,4-bis(mercaptometil) benceno difosfito de  
 difenilo di(mercaptolaurilo), 1,4-bis(mercaptometil) ci-  
 clohexano difosfito de difenilo di(mercaptolaurilo), 1,3-  
 -dimercaptociclopentilén difosfito de difenilo di(mercap-  
 5 tolaurilo), 1,8-di(mercaptonaftal;en)difosfito de difeni-  
 lo di(mercaptolaurilo), 1,2-dimercaptoetilén difosfito  
 de di(p-tolilo) di(mercaptolaurilo), 1,6-dimercaptohexi-  
 lén difosfito de di(o-tolilo) di(mercaptofenilo), 1,6-  
 -dimercaptohexilén difosfito de di(p-nonilfenilo) di(mer-  
 10 captolaurilo), 1,2-dimercaptooctil 1,2-dimercaptoetilén  
 difosfito de di(2,6-xilenilo) di(mercaptooctilo), 1,2-  
 -dimercaptoetilén difosfito de di(3-clorofenilo) di(mer-  
 captolaurilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfito de di(2,4-  
 -diclorofenilo) di(mercaptociclohexilo), 1,2-dimercapto-  
 15 etilén difosfito de di(2,4,5-triclorofenilo di(mercapto-  
 laurilo), 1,2-dimercaptoetilén difosfito de di(2-cloro-  
 -4-metilfenilo) di(mercaptolaurilo), 1,2-dimercaptoeti-  
 lén difosfito de di(alfa-naftilo) di(mercaptoisooctilo),  
 1,2-dimercaptoetilén difosfito de di(4-fluorofenilo)  
 20 di(mercaptolaurilo).

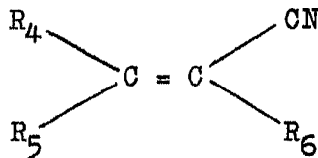
Entre los ejemplos de absorbedores de luz  
 ultravioleta adecuados se incluyen las benzofenonas tales  
 como 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,4-dihidroxi-benzofe-  
 nona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-  
 25 -4-n-octoxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona  
 (cyasorb 531), 2-hidroxi-4-butoxibenzofenona, 4'-cloro-  
 -2-hidroxi-4-octoxi-benzofenona, 5-cloro-2-hidroxi-benzo-  
 fenona, 2,4-dibenzoil resorcina, 4-dodeciloxi-2-hidroxi-  
 benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona,  
 30 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, ácido 2-hidroxi-4-

389545

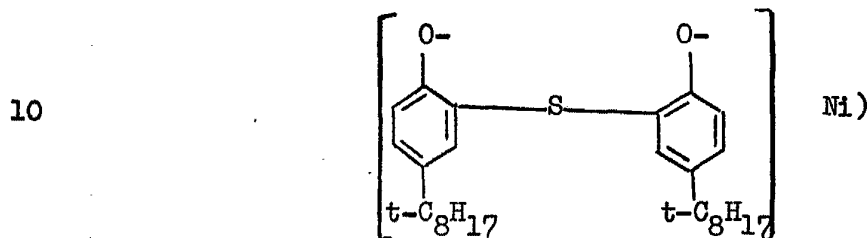
25



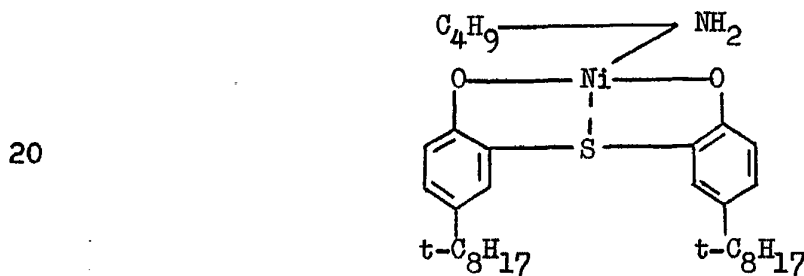
-metoxibenzofenona-5-sulfónico, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dime-  
toxi-5-sulfobenzofenona sódica, 2,2'-dihidroxi-4-butoxi-  
benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-dodecoxibenzofenona, 2-hi-  
droxi-4-octadecoxi-benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-etoxi  
5 benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-heptadecoxi-benzofenona,  
2-hidroxi-4-n-heptoxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-2'-  
carboxibenzofenona, 2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-metilacriloxi)  
propoxi benzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metil ben-  
zofenona, salicilatos tales como salicilato de fenilo, sa-  
10 licilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de 4-octil-fe-  
nilo, disalicilato de bisfenol A, salicilato de carboxi-  
fenilo, salicilato de estroncio, salicilato de metilo,  
salicilato de docecilo, resorcilatos tales como monoben-  
zoato de resorcina, bencilidén malonatos tales como p-  
15 -metoxibencilidén malonato de dietilo, p-metoxibencili-  
dén malonato de dimetilo, o-metoxibencilidén malonato de  
dietilo, p-hidroxibencilidén malonato de dietilo, benzo-  
triazoles tales como 2-hidroxi-fenilbenzotriazol y sus  
derivados alcohol-sustituídos, 2(2'-hidroxi-5'-metil fe-  
20 nil) benzotriazol (Tinuvin P), 2-cianoestilbil-4-nafto-  
triazol, 2-(2-hidroxi-5-etil fenil) benzotriazol, 2-(2-  
-hidroxi-5-octil fenil) benzotriazol, Tinuvin 328 ( un  
benzotriazol sustituido), 2(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-  
butilfenil) clorobenzotriazol (Tinuvin 327), 2(2'-hidroxi-  
25 -3'-di-terc-butyl-5'-metilfenil) clorobenzotriazol (Tinu-  
vin 326), 2-(2'-hidroxi-4'-metoxifenil) benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-amilfenil) benzotriazol,  
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butylfenil)-5-clorobenzotria-  
zol, acrilonitrilos sustituidos de fórmula:



donde  $R_4$  y  $R_5$  son alcoholo o arilo, y  $R_6$  es un sustituyente electronegativo, tales como 2-ciano-3,3-difenil acrilato de etilo, 2-ciano-3,3-difenil acrilato de 2-etilhexilo, alfa-fenilbencilidénmalononitrilo, difenilbencilidén-malononitrilo, complejos orgánicos de metal (particularmente níquel) tales como Ferro AM 101 (complejo de níquel de fórmula



15 cyasorb UV 1084 (complejo de níquel de fórmula



25 también llamado 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenolato) de n-butilamina níquel.

También se pueden usar triazinas, tales como

389545

25 MAR 1974



5 aquéllas que tienen al menos un sustituyente o-hidroxifenilo, tales como 2,4,6-tris-(2-hidroxi-4-octiloxi-fenil)-s-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxi-fenil)-4,6-dixilil-g-triazina, benzotiazoles tales como 2-anilinobenzo tiazol,  
2-(N-metilanilino) benzotiazol, 2-(4-metoxianilino) benzotiazol, 2-(2-metoxil-fenilimino 3-etil-benzotiazolina, 2-fenilimino-3-etilbenzotiazolina y 2-(beta-naftilimino) benzotiazolina, arilaminoetilenos tales como N-metil p-metoxianilinometilénmalononitrilo, difenilaminometilénmalononitrilo, N-metil-p-metoxianilinometilmalononitrilo,  
10 guanidinas tales como 1,2-dibenzoil-3-arilguanidinas, por ejemplo 1,2-dibenzoil-3-(p-metoxifenil) guanidina, 1,2-dibenzoil-3-(p-clorofenil) guanidina, 1,2-di(p-metoxibenzoil)-3-(p-metoxifenil) guanidina.

15 Se puede usar cualquiera de los absorbedores de luz ultravioleta expuestos en la patente EE.UU. 3.496.134, de Di Giaimo, presentada el 17 de febrero de 1970, o en cualquiera de las patentes en ella mencionadas desde la columna 3, línea 40, hasta la columna 4, línea  
20 33. Toda la exposición de Di Giaimo y de todas las patentes EE.UU. allí citadas, concretamente las 2.777.838, 2.682.559, 2.693.492, 2.861.053, 2.919.259, 2.976.259, 3.006.959, 3.098.842, 3.004.896, 3.018.269, 31271.339, 3.146.217, 3.118.887, 3.293.247, 3.293.249, 3.244.668,  
25 3.079.336, 3.074.971, 3.085.097, 3.111.417, 3.149.146, 3.215.724 y 3.278.448, son incorporadas aquí por referencia.

Los tiofosfitos y el absorbedor de luz ultravioleta se usan, cada uno, en cantidad de 0,005 a 10  
30 partes por 100 partes del polímero a estabilizar, preferi-



blemente de 0,1 a 5 partes por 100 partes del polímero.

El tiosfosfite y el absorbedor de luz ultravioleta pueden ser usados en cantidades iguales, o cualquiera de ellos puede ser usado en exceso, por ejemplo en una proporción  
5 entre tiosfosfite y absorbedor de luz ultravioleta de 0,1:1 hasta 10:1.

Las composiciones estabilizadoras a la luz ultravioleta de la presente invención son útiles con muchas clases distintas de polímeros sólidos. Así, pueden  
10 usarse con resinas hechas con compuestos vinilidénicos, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloroacetato de vinilo, cloroestirenos, bromuro de vinilo y clorobutadienos.

Tales compuestos vinilidénicos pueden estar  
15 polimerizados solos o en mezcla de unos con otros, o con compuestos vinilidénicos exentos de halógeno. Entre los materiales exentos de halógeno que se pueden copolimerizar con los compuestos vinilidénicos que contienen halógeno, por ejemplo cloruro de vinilo, se encuentran los  
20 ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo, ésteres de ácidos insaturados, por ejemplo acrilatos de alcohol y alquenilo, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo,  
25 acrilato de butilo y acrilato de alilo, así como los correspondientes metacrilatos, por ejemplo metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, compuestos vinil aromáticos, por ejemplo estireno, p-etil estireno, divinil benceno, vinil naftaleno, alfa-metil estireno, p-metil  
30 estireno, dienos tales como butadieno e isopreno, amidas

389545

25 MAR 1974



insaturadas tales como acrilamida, metacrilamida y acrilamida, y los ésteres de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados, por ejemplo los ésteres metílico, etílico, propílico, butílico, amílico, hexílico, heptílico, octílico, alílico, metilílico y fenílico de los ácidos maleico, crotonico, itacónico y fumárico, y similares. Son ejemplos específicos de tales ésteres el maleato de dietilo, maleato de dibutilo y fumarato de dibutilo.

Preferiblemente se tratan según la invención los copolímeros en que al menos 50% del copolímero está hecho con un compuesto vinilidénico que contiene halógeno, tal como cloruro de vinilo.

Los estabilizadores de la presente invención son también eficaces cuando son mezclados íntimamente con resinas que contienen halógeno en las que parte de o todo el halógeno es introducido en una resina previamente formada, por ejemplo poliacetato de vinilo clorado, poliestireno clorado, polietileno clorado, policloruro de vinilo clorado, cauchos naturales y sintéticos clorados, y clorhidrato de caucho.

Entre los ejemplos típicos de copolímeros se incluyen el cloruro de vinilo-acetato de vinilo (proporción 95:5 en peso), cloruro de vinilo-acetato de vinilo (proporción 87:13 en peso), cloruro de vinilo-acetato de vinilo-anhídrido maleico (proporción 86:13:1 en peso), cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno (proporción 95:5 en peso), cloruro de vinilo-fumarato de dietilo (proporción 95:5 en peso), cloruro de vinilo-tricloroetileno (proporción 95:5 en peso).

La resina, por ejemplo policloruro de vinilo,



puede estar plastificada o sin plastificar. Como plastificantes pueden emplearse materiales usuales, tales como ftalato de dioctilo, decilftalato de octilo, fosfato de tricesilo, fosfato de 2-etilhexilo difenilo, fosfato de dodecilo dicresilo, acetilcitrato de tributilo, sebacato de dioctilo, sebacato de dibutilo, etc. El plastificante se usa en cantidad usual, por ejemplo de 10 a 100 partes por cada 100 partes de la resina que contiene cloruro de vinilo.

10 También se pueden incorporar de 0,1 a 10 partes, por cada 100 partes de resina que contiene halógeno, de una sal metálica estabilizadora. Así, se pueden usar sales de bario, estroncio, calcio, cadmio, cinc, plomo, estaño, magnesio, cobalto, níquel, titanio y aluminio

15 de fenoles, ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos grasos y ácidos grasos epoxidados.

Entre los ejemplos de sales adecuadas se incluyen el di(nonilfenolato) bórico, di(nonilfenolato) de estroncio, di(amilfenolato) de estroncio, di(octilfenolato) bórico, di(octilfenolato) de estroncio, di(nonil-o-cresolato) bórico, di(octilfenolato) de plomo, 2-etilhexoato de cadmio, laurato de cadmio, estearato de cadmio, caprilato de cinc, caproato de cadmio, estearato bórico, 2-etilhexoato bórico, laurato bórico, ricinoleato

20 bórico, estearato de plomo, estearato de aluminio, estearato de magnesio, octoato cálcico, estearato cálcico, naftenato de cadmio, benzoato de cadmio, p-terc-butilbenzoato de cadmio, octil salicilato bórico, epoxi estearato de cadmio, epoxi estearato de estroncio, sal de cadmio de

25 ácidos epoxidados de aceite de sola, y epoxi estearato de

30

389545 25 MAR



plomo.

En formulaciones de plastisol también se incluyen, preferiblemente, de 0,1 a 10 partes, por cada 100 partes de resina, de un aceite vegetal epoxidado tal como  
5 aceite de soja epoxidado o aceite tall epoxidado.

Los estabilizadores a la luz ultravioleta de la presente invención son particularmente eficaces en polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno propileno (por ejemplo 50:50, 80:20 y 20:80), copolímeros de  
10 etileno-monolefina, donde la monocolefina tiene de 4 a 10 átomos de carbono y está presente en pequeña cantidad, por ejemplo copolímero de etileno-buteno-1 (95:5) y copolímero de etileno-deceno-1 (90:10). Además, pueden ser  
15 usados para estabilizar caucho natural, caucho de estireno-butadieno (caucho SBR), por ejemplo (75% butadieno-25% estireno), cauchos EPDM, terpolímeros ABS (por ejemplo 20-30% de acrilonitrilo, 20-30% de butadieno, 40-60% de estireno), poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, caucho butilo, poli-acrilonitrilo  
20 y copolímeros de acrilonitrilo (por ejemplo acrilonitrilo-cloruro de vinilo 85:15), poliestireno, poliestireno de impacto modificado, butadieno-acrilonitrilo (por ejemplo 60:40); acrilatos y metacrilatos polimerizados, por ejemplo poli-acrilato de metilo, polimetacrilato de metilo y  
25 poli-acrilato de butilo, poli-acetales, por ejemplo polímeros de polioximetileno (por ejemplo Delrin y Celcon), policarbonatos (por ejemplo polímero de carbonato de bisfenol A), polisulfonas, polióxidos de fenileno, resinas fenoxídicas, resinas epoxídicas, A-epiclorhidrina, nylon,  
30 acetato de celulosa, acetato-propionato de celulosa,

acetato-butirato de celulosa, nitrato de celulosa, etil  
celulosa, poliésteres lineales, por ejemplo politerefta-  
lato de etileno (Dacron, Mylar), poliésteres insaturados,  
por ejemplo alquídicos modificados con compuestos viníli-  
5 cos, tales como ftalato-maleato de etilénglicol modifica-  
do con estireno o ftalato de dialilo, resinas alquídicas  
modificadas con aceite, por ejemplo resina de ftalato de  
glicerilo con aceite de soja, polietileno clorosulfonado,  
poliuretanos (por ejemplo productos de reacción de toluén  
10 diisocianato con polipropilénglicol, de peso molecular  
2025, o con aducto de glicerina-óxido de etileno que tie-  
ne un índice de hidroxilo de 56.

Como caucho EPDM se pueden emplear muchos de  
los cauchos EPDM de que se dispone en el comercio. El cau-  
15 cho EPDM contiene normalmente de 30 a 70% en moles (pre-  
feriblemente de 50 a 60% en moles) de etileno, de 65 a  
20% en moles (preferiblemente 35 a 45% en moles) de pro-  
pileno y de 1 a 15% en moles (preferiblemente de 3 a 5%  
en moles) de poliolefina no conjugada. Usualmente la po-  
20 liolefina no constituye más del 10% en moles. El etileno  
y propileno pueden constituir, cada uno, de 5 a 95% en  
moles de la composición.

Tal como se usa en la presente memoria y  
reivindicaciones, en el término poliolefina no conjugada  
25 se incluyen los hidrocarburos poliénicos no conjugados ali-  
fáticos y los hidrocarburos poliénicos no conjugados ci-  
cloalifáticos, por ejemplo dienos endocíclicos. Entre los  
ejemplos específicos de poliolefinas no conjugadas adecua-  
das se incluyen el pentadieno-1,4; hexadieno-1,4, dicitro-  
30 pentadieno, dímero de metil ciclopentadieno, ciclodedeca-

389545

25 MAR



trieno, ciclooctadieno-1,5; 5-metilén-2-norborneno

Son ejemplos específicos de terpolímeros adecuados los Royalenes que contienen 55% en moles de etileno, 40 a 42% en moles de propileno y 3 a 5% en moles de dicitlopentadieno; los terpolímeros Enjay, por ejemplo 5 ERP-404 de Enjay y Enjay 3509, que contiene aproximadamente 55% en moles de etileno, 41% en moles de propileno y 4% en moles de 5-metilén-2-norborneno; Nordel, terpolímero de 55% en moles de etileno, 40% en moles de propileno 10 y 5% en moles de hexadieno-1,4. Otro terpolímero adecuado es el que contiene 50% en moles de etileno, 47% en moles de propileno y 3% en moles de 1,5-ciclooctadieno (Dutrel).

Se dan ejemplos de cauchos EPDM en las patentes 15 EE.UU. 2.933.480, 3.000.866, 3.063.973, 3.093.620, 3.093.621 y 3.136.739, en la patente británica 880.904 y en la patente belga 623.698.

También se pueden incorporar fosfitos que no contengan azufre en cantidad de 0,1 a 10 partes por 1000 20 partes de polímero. Son típicos de tales fosfitos el fosfito de trifenilo, fosfito de tris decilo, fosfito de decilo difenilo, fosfito de di(p-terc-butilfenilo) fenilo, fosfito de difenilo o-cresilo, fosfito de trioctilo, fosfito de tricresilo, fosfito de tribencilo, fosfitos polímeros tales como Weston 243-B (hecho según la patente 25 EE.UU. 3.341.629), y preparados con fosfito de trifenilo y bisfenol hidrogenado, y que tienen un peso molecular de aproximadamente 3000, y Weston 440 (fosfito polímero lineal de pentaeritrita y bisfenol A hidrogenado, hecho según 30 la patente EE.UU. 3.053.878), Weston WX 618 (difosfito



de diestearilo pentaeritrita), tiofosfitos tales como tritiofosfito de trilaurilo y tritiofosfito de triestearilo.

También se pueden incluir otros tiocompuestos, en cantidad de 0,01 a 10%, usualmente de 0,1 a 5%, del polímero. Así, se pueden usar tetra (mercaptoacetato) de pentaeritrita, tri(mercaptoacetato) de 1,1,1-trimetilole-  
5      tano, tri(mercaptoacetato) de 1,1,1-trimetilolpropano, tiodipropionato de dioleílo, tiodipropionato de dilaurilo. Entre otros tiocompuestos se incluyen el 3,3'-tiodipropio-  
10     nato de diestearilo, 3,3'-tiodipropionato de dicitclohexi-  
lo, 3,3'-tiodipropionato de dicetilo, 3,3'-tiodipropiona-  
to de dioctilo, 3,3'-tiodipropionato de dibencilo, 3,3'-  
-tiodipropionato de laurilo miristilo, 3,3'-tiodipropiona-  
to de difenilo, 3,3'-tiodipropionato de di-p-metoxifeni-  
15     lo, 3,3'-tiodipropionato de didecilo, 3,3'-tiodipropiona-  
to de dibencilo, 3,3'-tiodipropionato de dietilo, éster laurílico del ácido 3-metil-mercaptopropiónico, éster lau-  
rílico del ácido 3-butil-mercapto propiónico, éster lau-  
rílico del ácido 3-lauril-mercapto propiónico, éster fe-  
20     nílico del ácido 3-octilmercapto propiónico, éster lauríli-  
co del ácido 3-fenilmercapto propiónico, éster lauríli-  
co del ácido 3-bencilmercapto propiónico, éster lauríli-  
co del ácido 3-(p-metoxi) fenilmercapto propiónico, éster laurílico del ácido 3-ciclohexilmercapto propiónico, és-  
25     ter laurílico del ácido 3-hidroximetilmercaptopropiónico, éster miristílico del ácido 3-hidroxietilmercapto propió-  
nico, éster octílico del ácido 3-metoximetilmercapto pro-  
piónico, éster dilaurílico del ácido 3-carboximetilmer-  
capto propiónico, éster dilaurílico del ácido 3-carboxi-  
30     propilmercapto propiónico, 4,7-ditiasebacato de dilaurilo,

389545 25 MAR 1954



4,7,8-11-tetratietetradecandioato de dilaurilo, 4,11-ditiatetradecandioato de dimiristilo, 3-benzotiazilmercaptopropionato de laurilo, Preferiblemente, el alcohol esterificante es un alcanol que tenga de 10 a 18 átomos de carbono. También se pueden usar otros ésteres de ácidos beta-tiocarboxílicos expuestos en la patente EE.UU. 2.519.744, de Gribbins.

Análogamente, es puede incluir de 0,01 a 10%, usualmente de 0,1 a 5%, en las formulaciones de polímero de monoolefina. Son ejemplos de tales sales de estearato cálcico, 2-etilhexoato cálcico, octoato cálcico, oleato cálcico, ricinoleato cálcico, miristato cálcico, palmitato cálcico, laurato cálcico, laurato cálcico, laurato bárico, estearato bárico, estearato de magnesio, así como estearato de cinc, laurato de cadmio, octoato de cadmio, estearato de cadmio, y las otras sales de metal polivalente de ácidos grasos que se han indicado antes.

También pueden añadirse antioxidantes fenólicos en cantidad de 0,01 a 10%, preferiblemente de 0,1 a 5%. Entre los ejemplos de tales fenoles se incluyen el 2,6-di-terc-butyl-p-cresol (Ionol), hidroxianisol butilado, galato de propilo, 4,4'-tiobis(6-terc-butyl-m-cresol), 4,4'-ciclohexilidén difenol, 2,5-di-terc-amil hidroquinona, 4,4'-butilidén bis(6-terc-butyl-m-cresol), éter monobencílico de hidroquinona, 2,2'-metilén-bis(4-metil-6-terc-butylfenol) (Catalin 14), 2,6-butyl-4-decilocefenol, 2-terc-butyl-4-dodecilocefenol, 2-terc-butyl-4-octadecilocefenol, 4,4'-metilén-bis(2,6-di-terc-butyl fenol), p-aminofenol), N-lauriloxi-p-aminofenol, 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butylfenol), sulfuro de



bis[o-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol]<sub>7</sub>, ácido 4-acetil-  
-beta-resorcílico, resina de p-terc-butilfenolformaldehi-  
do en etapa A, condensado de crotonaldehído con 3-me-  
til-6-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil p-cresol (Topo-  
5 nol CA), 2,2-metilén bis 4-etil-6-terc-butilfenol (AO  
425), 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona, palmitato de  
3-hidroxi-4-(fenilcarbonil) fenilo, éster n-dodecílico  
del ácido 3-hidroxi-4-(fenilcarbonil) fenoxiacético, y  
terc-butilfenol.

10 También es valioso el uso de compuestos epo-  
xídicos en cantida de 0,01 a 5%, en las composiciones de  
polímero. Entre los ejemplos de tales compuestos epoxídi-  
cos se incluyen el aceite de soja epoxidado, aceite de  
sebo epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de li-  
15 naza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de  
cacahuete epoxidado, aceite de maiz epoxidado, aceite  
tung epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado,  
resinas de epiclorhidrina-bisfenol A (resinas de epiclor-  
hidrindifenilolpropano), ácido de fenoxi-propileno, óxi-  
20 do de butoxi-propileno, oleato de neopentileno epoxidado,  
epoxiestearato de glicidilo, alfa-olefinas epoxidadas,  
sojato de glicidilo epoxidado, dióxido de dicitlopenta-  
dieno, tallato de butilo epoxidado, óxido de estireno,  
dióxido de dipenteno, glicidol, dióxido de vinil ciclo-  
25 hexeno, éter glicidílico de resorcina, éter de glicidol  
del 1,5-dihidroxinaftaleno, ácidos grasos del aceite de  
linaza epoxidado, éter alil glicidílico, éter butil gli-  
cidílico, óxido de ciclohexano, 4-(2,3-epoxipropoxi) ace-  
tofenona, epóxido de óxido de mesitilo, 2-etil-3-propil  
30 glicidamida, éteres glicidílicos de glicerina, pentaeri-

389545 25 MAY



trita y sorbita, y bis-9,10-epoxiestearato de 3,4-epoxi-  
ciclohexano-1,1-dimetanol.

En los ejemplos, Irganox 1076 es un fenol  
con impedimento estérico del que se dispone en el comer-  
cio, específicamente el 3-(3,5-di-terc-butil hidroxife-  
nil) propionato de octadecilo.

El polipropileno usado en los ejemplos si-  
guientes fue el Hercules Profax 6501, un polipropileno  
no estabilizado.

10

#### Ejemplo 1

Se hizo una formulación elaborando en un  
mezclador Banbury 100 partes de polipropileno, 0,1 parte  
de estearato cálcico, 0,1 parte de Irganox 1076, 0,25  
partes del estabilizador secundario indicado. Se mezcla-  
ron en este concentrado, en un Brabender, 0,25 partes del  
absorbedor de luz ultravioleta indicado. Si se usaron  
dos absorbedores de luz ultravioleta, se emplearon 0,125  
partes de cada absorbedor. El Brabender fue calentado has-  
ta 182°C, y se mezcló la muestra durante 5 min, tras la  
fluidificación inicial. Luego se retiró la muestra y se  
formaron hojas en un molino de dos rodillos caliente.  
Después se moldearon por compresión películas de 0,25 a  
0,30 mm, para obtener muestras para ensayos en el medidor  
de intemperie.

25

Los ensayos en el medidor de intemperie se  
efectuaron a una temperatura de 60 a 66°C, usando un  
arco de carbono, una emisión de aproximadamente 2478  
angstrom como fuente de luz, y la sumisión a la intempe-  
rie fue 4 horas de "luz solar" alternando con 1 hora de

30



lluvia, humedad de 30-35% durante las horas de luz, del 100% durante las horas combinadas de luz/lluvia.

Los controles fueron Profax 6501 sin aditivos.

Los resultados se exponen en la tabla siguiente.

Tabla 1

Muestra	Aditivos (además de estearato cálcico)	Horas de estabilidad
1	Ninguno	148
2	Cyasorb 531	510
3	Tinuvin 328	138
4	Irganox 1076 + fosfito de trinonil fenilo (TNPP)	148
5	Irganox 1076 + TNPP + Cyasorb 531	354
6	Irganox 1076 + tritiofosfito de trilauroilo (TLTP)	370
7	Irganox 1076 + TLTP + Cyasorb 531	750
8	Irganox 1076 + Weston 440	310
9	Irganox 1076 + Weston 440 + Cyasorb 531	380
10	Irganox 1076 + Weston 440 + Cyasorb 531 + Cyasorb 1084	438
11	Cyasorb 531 + Cyasorb 1084	460
12	Irganox 1076 + Weston 243-B + Cyasorb 531	790
13	Irganox 1076 + fosfito de fenilo didecilo + Cyasorb 531	320
14	Irganox 1076 + fosfito de octil difenilo + Cyasorb 531	320
15	Irganox 1076 + WX618 + Cyasorb 531	780
16	Irganox 1076 + Weston 9-3 P	420
17	Irganox 1076 + Weston 9-3P + Cyasorb 531	1310
18	Irganox 1076 + Weston 9-3P + Cyasorb 531 + Cyasorb 1084	aún en ensayo

389545 25



Tabla 1 (continuación)

Muestra	Aditivos (además de estearato cálcico)	Horas de estabilidad
19	Irganox 1076 + Weston 9-3P + Cyasorb 531 + Ferro AM 101	(aún en ensayo)
20	Irganox 1076 + Weston 9-4P	426
21	Irganox 1076 + Weston 9-4P + Cyasorb 531	1250
22	Irganox 1076 + Weston 9-5 P	400
23	Irganox 1076 + Weston 9-5 P + Cyasorb 531	1250
24	Irganox 1076 + Weston 9 - 6 P	286
25	Irganox 1076 + Weston 9-6 P + Cyasorb 531	1220
26	Irganox 1076 + Weston 9-7 P	400
27	Irganox 1076 + Weston 9-7 P + Cyasorb 531	800
28	Irganox 1076 + Weston 9-8 P	265
29	Irganox 1076 + Weston 9-8 P + Cyasorb 531	730

En la tabla, Weston 9-3 P es 1,2-dimercaptohexilén difosfito de tetraquis(mercaptolaurilo); Weston 9-4 P es bis (1,6-hexiléndimercapto) trifosfito de pentaquis (mercaptolaurilo, Weston 9-5 P es 2,9-dimercapto-p-mentilén difosfito de tetraquis (mercaptolaurilo), Weston 9-6 P es 1,2-dimercaptoetilén difosfito de difenilo di(mercaptolaurilo), Weston 9-7 P es 1,6-dimercaptohexilén bis(benceno fosfonito) de bis(mercaptolaurilo), y Weston 9-8 P es 1,6-dimercaptohexilén bis(benceno fosfonito) difenoxílico.

#### Ejemplo 2

También se efectuaron ensayos de intemperie con muestras del polipropileno Profax 6501, en Miami, Florida. Las formulaciones fueron iguales que en el ejemplo



1, salvo en que se empleó el doble de absorbedor de luz ultravioleta, es decir, un total de 0,50 partes por 100 partes de polipropileno. Los resultados al final de 3 meses se exponen en la tabla 2. Las clasificaciones numéricas indican la cantidad de cambio, siendo 9 ligero, 6 terminante y 4 medio.

Tabla 2

<u>Muestra</u>	<u>Aditivos (además de estearato cálcico)</u>	<u>Estado (cambio de color)</u>
1	Control	(estropeado tras 1 mes)
2	Irganox 1076 + Weston 9-3 P	(descompuesto al tercer mes)
3	Irganox 1076 + Weston 9-6 P	(descompuesto al tercer mes)
4	Irganox 1076 + TNPP + Cyasorb 531	(descompuesto al tercer mes)
5	Irganox 1076 + Weston 9-4 P	9 (se hace gris)
6	Irganox 1076 + Weston 9-3 P	6 (se hace gris)
7	Irganox 1076 + Weston 9-6 P	6 (se hace gris)
8	Irganox 1076 + Weston 9-5 P + Cyasorb 531	9 (se hace gris)
9	Irganox 1076 + Weston 9-6 P + Cyasorb 531	9 (se hace gris)
10	Cyasorb 531	4 (se pierde)
11	Irganox 1076 + Weston 9-3 P + Cyasorb 531	9 (se hace gris)
12	Irganox 1076 + Weston 9-4 P + Cyasorb 531	9 (se hace gris)

389545

25 MAR 1971



Tabla 2 (continuación)

<u>Muestra</u>	<u>Aditivos (además de estearato cálcico)</u>	<u>Estado (cambio de color)</u>
13	Irganox 1076 + Weston 9-3 P + Cyasorb 1084	6 (amarilla)
14	Irganox 1076 + Weston 9-3 P + Cyasorb 531 + Cyasorb 1084	9 (amarilla)
15	Weston 9-3P + Cyasorb 531 + Ferro AM 101	9 (amarilla)
16	Irganox 1076 + Weston 9-3 P + Tinuvin 328 + Cyasorb 1084	9 (amarilla)

En los ejemplos siguientes se presentan otras formulaciones estabilizadoras típicas.

Ejemplo 3

Polipropileno	100 partes
Weston 9-3 P	0,2 partes
Cyasorb 531	0,2 partes
Irganox 1076	0,1 partes

Ejemplo 4

Polipropileno	100 partes
Weston 9-4 P	0,2 partes
Tinuvin 327	0,25 partes
Catalin 14	0,15 partes
Cyasorb 531	0,25 partes

389545

25 MAR 1971



Ejemplo 5

	Policloruro de vinilo	100 partes
	Estearato cálcico	1 parte
	Weston 9-5 P	0,5 partes
5	Cyasorb 531	0,5 partes

Ejemplo 6

	Policloruro de vinilo	100 partes
	Laurato de bario-cadmio	1 parte
10	Ftalato de dioctilo	60 partes
	Weston 9-3 P	0,5 partes

En cualquiera de los ejemplos 1 a 6, el poli-  
propileno o policloruro de vinilo puede ser reemplazado  
por uno de los otros polímeros expuestos anteriormente,  
por ejemplo acetato de celulosa, Dacron, caucho natural,  
caucho SBR, caucho EPDM, caucho de butadieno-acrilonitri-  
lo, terpolímero ABS, poliestireno, politereftalato de eti-  
leno, polímero de maleato-ftalato de etilénglicol modifi-  
cado con estireno, etc.

En los ejemplos se han usado los siguientes  
productos de que se dispone en el comercio: Irganos 1010,  
tetraquis [3-(3,5-di-terc-butil-4'hidroxifenil) propio-  
nato de metileno] metano; Ethyl 330, 2,4,6 tri(4 hidroxi-  
-3,5-di-terc-butil bencil) mesitileno; LTDP, tiodipropio-  
nato de dilaurilo; STDP, tiodipropionato de diestearilo;  
Antioxidant 425, 2,2'-metilén-bis-(4-etil-6-terc-butil  
fenol); Good-rite 3114, 1,3,5 tris 3,5 di-terc-butil 4  
hidroxi hidro cinnamoil hexahidro triazina simétrica.

389545

25 M



Ejemplo 7

Polipropileno	100 partes
Ethyl 330	0,1 partes
Estearato cálcico	0,1 partes
Cyatorb UV 531	0,25 partes
Weston 9-3 P	0,25 partes

Ejemplo 8

Polipropileno	100 partes
Estearato cálcico	0,1 partes
Topanol Ca	0,1 partes
Weston 9-3 P	0,25 partes
Cyatorb UV 531	0,25 partes

Ejemplo 9

Polipropileno	100 partes
Estearato cálcico	0,1 partes
Irganox 1010	0,1 partes
Cyatorb UV 531	0,5 partes
Weston 9-3 P	0,5 partes

Ejemplo 10

Polipropileno	100 partes
Estearato cálcico	0,1 partes
Irganox 1010	0,15 partes
Cyatorb UV 531	0,25 partes
Cyatorb UV 1084	0,25 partes
Weston 9-3 P	0,50 partes

# 389545



## Ejemplo 11

Polipropileno	100 partes
Irganox 1076	0,15 partes
LTDP	0,25 partes
Weston 9-3 P	0,25 partes
Cyasorb UV 531	0,50 partes
Estearato cálcico	0,1 partes

## Ejemplo 12

Polipropileno	100 partes
Antioxidant 425	0,2 partes
Estearato cálcico	0,1 partes
STDP	0,2 partes
Weston 9-3 P	0,2 partes
Cyasorb UV 531	0,5 partes

## Ejemplo 13

Polipropileno	100 partes
Good-rite 3114	0,2 partes
Estearato cálcico	0,1 partes
Cyasorb UV 531	0, 5 partes
Weston 9-3 P	0,5 partes

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 14 de julio de 1970, bajo el número 54.859, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

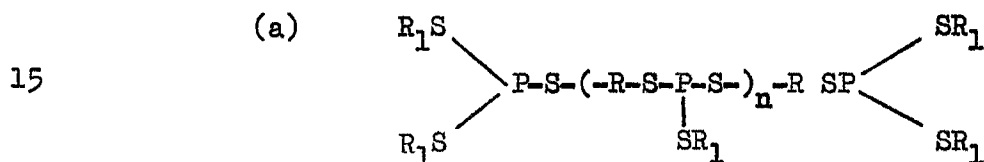
389545 25



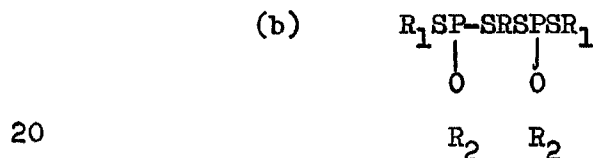
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Certificado de Adición en España son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 378.791, solicitada el 18 de abril de 1970, por: "Un procedimiento de preparar nuevos tiofosfitos y tiofosfatos orgánicos", caracterizadas porque se incorpora a un material orgánico, normalmente susceptible de deterioro debido a los efectos de la luz ultravioleta, una cantidad, eficaz para estabilización, de una mezcla de (1) un estabilizador a la luz ultravioleta, y (2) un tiofosfito del grupo que consta de



y



donde n es cero o un entero, R es un grupo divalente aromático, alifático o cicloalifático, R<sub>1</sub> es alcoholo, haloalcoholo, arilo, haloarilo, alquenilo, aralcoholo, haloalquenilo o cicloalcoholo, y R<sub>2</sub> es arilo o haloarilo, estando la cantidad de dicho tiofosfito presente en can-

*[Handwritten signature]*  
18.3.71



idad suficiente para reforzar el efecto estabilizador de dicho estabilizador a la luz ultravioleta.

5 2.- Mejoras según la reivindicación 1 que es un polímero sólido, estando elegido dicho estabilizador a la luz ultravioleta del grupo que consta de hidroxibenzofenonas, salicilatos, resorcilatos, hencilidén malonatos, benzotriazoles, acrilonitrilos sustituidos, sales metálicas y complejos organometálicos.

10 3.- Mejoras según la reivindicación 2, donde  $R_1$  es alcoholo de 1 a 20 átomos de carbono, fenilo, alcoholifenilo que tiene hasta 18 átomos de carbono en el grupo alcoholo, halofenilo en el que el halógeno tiene un peso atómico de 35 a 80, alqueniolo de 3 a 20 átomos de carbono, bencilo o cicloalcoholo que tienen de 5 a 15 átomos de carbono en el anillo,  $R_2$  es fenilo, alcoholifenilo que tiene hasta 18 átomos de carbono en el anillo, o halofenilo en el que el halógeno tiene un peso atómico de 35 a 80, y R es hidrocarburo, oxahidrocarburo o tiohidrocarburo.

20 4.- Mejoras según la reivindicación 3, donde el material orgánico es un polímero de haluro de vinilo, polímero de monocolefina, polímero de poliolefina, poliestireno, poliésteres, ésteres de celulosa y éteres de celulosa.

25 5.- Mejoras según la reivindicación 4, donde el estabilizador a la luz ultravioleta es una hidroxibenzofenona.

6.- Mejoras según la reivindicación 4, donde el material orgánico es un polímero de propileno.

30

7.- Mejoras según la reivindicación 6, donde

18.5.71

389545

25 MAR



R es alcoholeno de al menos 2 átomos de carbono, cicloalcoholeno o arileno, y n es 0 ó 1.

8.- Mejoras según la reivindicación 6, donde n es 0 y R es alcoholeno o cicloalcoholeno.

5 9.- Mejoras según la reivindicación 8, donde el tiofosfite tiene la fórmula (a).

10 10.- Mejoras según la reivindicación 8, donde el tiofosfite se elige del grupo que consta de 1,2-dimercaptoetilén difosfite de tetraquis (mercaptolaurilo), 1,6-dimercaptohexilén difosfite de tetraquis (mercaptolaurilo), 2,9-dimercapto parametilén difosfite de tetraquis (mercaptolaurilo).

11.- Mejoras según la reivindicación 6, donde n es 1 y R es alcoholeno o cicloalcoholeno.

15 12.- Mejoras según la reivindicación 1, que es un polímero sólido, estando elegido dicho estabilizador a la luz ultravioleta del grupo que consta de 2-hidroxibenzofenonas, 2-(2-hidroxifenil) benzotriazoles, ésteres aromáticos, 2,4,6-tris (2-hidroxifenil) s-triazinas, 20 benzotriazoles, benzotiazolinas, arilamino etilenos, ésteres bencilidén malónicos, guanidinas, cianoacrilonitrilos, ésteres de ácido cianoacrílico y complejos organometálicos.

25 13.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 378.791, solicitada el 18 de abril de 1970, por : "Un procedimiento de preparar nuevos tiofosfitos y tiofosfatos orgánicos".

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

30

18.3.71

389545 25



Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1971

P.A.

Alberio de ~~Alberio de~~  
Por Poder *Alberio de*

SAPM 

18.3.71