

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07F, C08F



- 9

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE \_\_\_\_\_

SUBCLASE \_\_\_\_\_

400599

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PECHINEY UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10 rue du Général Foy, PARIS, Francia

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION CONTRA EL CALOR, LA LUZ, EL OXIGENO Y/O EL OZONO DE LOS ELASTOMEROS O DE LAS MEZCLAS A BASE DE ELASTOMEROS

Prioridad: Patente francesa n.º 71/08.209 del 10-3-71

AM

400599

- 9



1           Esta invención se refiere a un procedimiento de es-  
tabilización de los elastómeros y más especialmente de los  
elastómeros de síntesis.

5           Igualmente se refiere, a título de productos indus-  
triales nuevos, a los elastómeros estabilizados mediante di-  
cho procedimiento.

10           El empleo de los ésteres fosforosos, sólo o en aso-  
ciación con otros antioxidantes, para estabilizar los cau-  
chos contra la acción nefasta del calor, de la luz, del oxí-  
geno y del ozono, era ya conocido hace unos 30 años y desde  
entonces no ha dejado de desarrollarse.

15           Habitualmente la introducción de antioxidantes en  
los cauchos sintéticos tiene lugar en general en el mismo  
látex, de forma que el efecto estabilizante de estos compues-  
tos se manifiesta durante el secado en caliente del polímero  
que sigue a su floculación; por lo tanto, es esencial que el  
fosfito seleccionado sea suficientemente resistente a la hi-  
drólisis; esta condición es todavía más imperativa cuando,  
como ocurre cada vez más frecuentemente, el éster fosforoso  
es utilizado en forma de emulsión acuosa preformada, que de-  
be poder ser conservada varios días sin alteración de sus  
propiedades estabilizantes.

20           La propiedad de antioxidante de los ésteres fosforo-  
sos está asociada, en efecto, a la estructura tricoordinada  
del átomo de fósforo central, la que, como se sabe, sólo exis-  
te en los fosfitos terciarios: bajo la acción del agua, es-  
tos últimos se hidrolizan sucesivamente a fosfitos secunda-  
rios y primarios y después a ácido fosforoso, todos los cua-  
les poseen un átomo de fósforo tetracoordinado.

30           Entre los fosfitos terciarios, los fosfitos de arilo

400599

9



1 son conocidos por ser especialmente sensibles a la hidrólisis. Sin embargo, es esta categoría la más empleada en la  
5 estabilización de los elastómeros. Además, su hidrólisis presenta el inconveniente de liberar fenoles cuyo olor es  
frecuentemente perjudicial a las aplicaciones comerciales  
de los elastómeros implicados.

10 El primer fosfito de triarilo que ha sido utilizado en los cauchos ha sido sin duda el fosfito de trifenilo (patente americana nº 2.419.354). Por las razones enunciadas  
más arriba, se ha visto rápidamente suplantado por fosfitos  
más pesados y/o con mayor impedimento estérico, presentando  
una estabilidad mayor a la hidrólisis. Los más conocidos son  
15 ciertamente los fosfitos de tri(nonilfenilo), comercializados bajo las marcas Polygard o Naugard (patente francesa nº 1.063.960), depositadas por United States Rubber Co. Igualmente han sido patentadas diversas asociaciones antioxidantes de un fosfito de alquilarilo con un fenol sustituido  
(patentes francesas 1.292.194, 1.339.252 y 1.347.039), así  
como el empleo con el mismo fin de fosfitos de arilos estirenados (patentes francesas 1.319.836, 1.388.246 y  
20 1.391.565) y fosfitos de resinas novolac derivadas de alquilfenoles (patentes americanas 3.367.996, 3.526.679 y 3.527.725).

25 También se ha propuesto mejorar la resistencia a la hidrólisis de los fosfitos triarílicos incorporándoles una pequeña cantidad de amina pesada, por ejemplo tri-isopropolanolamina (patente francesa 1.582.387) pero el efecto de esta última, aunque apreciable, es efímero.

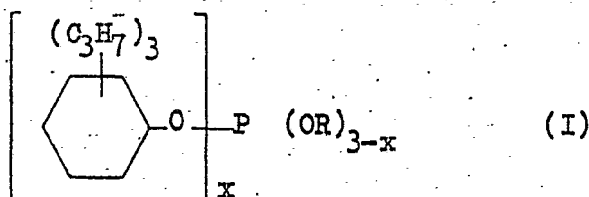
30 Esta invención aporta una nueva solución especialmente ventajosa al problema de la búsqueda de un éster fos-



400599

1 foroso, a la vez eficaz como estabilizante de los elastóme-  
ros y estable a la hidrólisis. Consiste en utilizar, en aso-  
ciación o no con antioxidantes no fosforados, uno o varios  
ésteres fosforosos que responden a la fórmula I:

5



10

donde C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> es un radical isopropilo, x es 1, 2 ó 3 y R es  
un radical arilo o alquilarilo que contiene de 6 a 30 átomos  
de carbono, es decir un radical alifático, cicloalifático o  
arilalifático que contiene de 2 a 30 átomos de carbono, 0 a  
2 átomos de cloro, 0 ó 1 átomo de bromo y 0 a 6 átomos de  
oxígeno.

15

Los fosfitos de fórmula (I), como productos nuevos,  
y su obtención, han sido objeto de la solicitud de patente  
española 393.258 del 14 de Julio de 1.971 por parte de la  
firma solicitante de la presente patente.

20

Entre los ésteres fosforosos utilizables, podemos ci-  
tar a título no limitativo aquéllos en los que el símbolo R  
se refiere a una de las agrupaciones arílicas o alquilaríli-  
cas siguientes: fenilo, cresilo, xililo, isopropilfenilo,  
isopropilcresilo, di-isopropilfenilo, isopropilxililo, di-  
isopropilcresilo, tri-isopropilfenilo, tetra-isopropilfenilo,  
terc-butilfenilo, diterc-butilfenilo, terc-butilcresilo,  
25 octilfenilo, nonilfenilo, dinonilfenilo, trinonilfenilo, de-  
decilfenilo, α-naftilo o β-naftilo, α-metilbencilfenilo o  
también un resto monovalente de un polifenol como resorcinol,  
hidroquinona, 1,5-naftalendiol, bisfenol A, bisfenol A di-  
terc-butílico, p,p'-difenol, etc.

30



400599

1           Igualmente, podemos citar como ejemplos no limitati-  
vos de fosfitos que responden a la fórmula I y utilizables  
según la invención, aquéllos en los que R representa uno de  
5 los radicales alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos  
eventualmente clorados, bromados y oxigenados, dados a con-  
tinuación: isooctilo, isodecilo, isotridecilo, estearilo,  
bencilo, metil-tri(oxietilo), metil-tri(oxipropilo), 2-clo-  
roetilo-1, 2-cloropropilo-1, 1-cloropropilo-2, 1,3-dicloro-  
propilo-2, 2,3-dicloropropilo-1, 3-clorobutilo-2, 2-cloro-  
10 ciclohexilo, 2-cloro-2-feniletilo o también un resto monova-  
lente de un polialcohol como etilenglicol, dietilenglicol,  
trietilenglicol, propanodiol-1,3, butanodiol-1,4, etc.

15           Igualmente está dentro de los límites de la inven-  
ción el utilizar un fosfito de fórmula (I) al que se ha agre-  
gado, como retardante de la hidrólisis, menos del 5 % en pe-  
so de una amina con una temperatura de ebullición superior  
a 150°C, tal como trietanolamina, tri-isopropanolamina,  
dietanolamina, di-isopropanolamina, tetra-isopropanoletilen-  
diamina, anilina,  $\alpha$ -naftilamina, y o-, m- y p-fenilendiaminas.

20           Los fosfitos de la invención pueden emplearse a ra-  
zón de 0,1 a 10 % del peso del polímero tratado, siendo sin  
embargo el intervalo preferido de 0,5 a 5 %. Su incorporación  
al elastómero puede tener lugar en cualquier fase de su tra-  
tamiento, pero preferentemente durante la coagulación del  
25 látex o antes de la misma. El fosfito puede ser utilizado en  
estado natural o disuelto en un disolvente orgánico no hidro-  
xilado o también en forma de una mezcla autoemulsionable,  
con 0,5 a 100 % de su peso de un emulgente organosoluble  
(por ejemplo del tipo no iónico) o finalmente en estado de  
30 emulsión acuosa preparada con antelación; para beneficiarse



400599

1 al máximo en este último caso de la estabilidad a la hidró-  
lisis de los fosfitos anteriores, estas emulsiones se mantie-  
nen ventajosamente a un pH alcalino, por lo menos igual a  
10. El agente emulsionante podrá ser indiferentemente anió-  
5 nico, catiónico ó no iónico, pero es preferible que no sea  
de un tipo opuesto al del látex de elastómero.

Los elastómeros susceptibles de ser estabilizados  
por los fosfitos de la invención son los cauchos naturales  
y sintéticos y más exactamente los obtenidos por homopolime-  
10 rización de monómeros polietilénicos, como butadieno, isopre-  
no, 2,3-dimetilbutadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno,  
cloropreno, dicitlopentadieno o por copolimerización de es-  
tos últimos con monómeros monoetilénicos como isobuteno,  
estireno,  $\alpha$ -metilestireno, dicloroestireno, acrilonitrilo,  
15 metacrilonitrilo, ésteres acrílicos y vinilpiridina. A tí-  
tulo de ejemplo, podemos citar los cauchos de estireno-buta-  
dieno llamados SBR, los cauchos de acrilonitrilo-butadieno  
llamados NBR y el caucho butílico. También están incluidas  
las mezclas, injertadas o no, de elastómeros con polímeros  
20 no cauchíferos; entre éstas, citaremos principalmente los  
poliestirenos "de choque" así como las resinas llamadas  
"ABS" de acrilonitrilo-butadieno-estireno. La invención se  
extiende igualmente a las mezclas de cauchos con plastifican-  
tes, por ejemplo las asociaciones de cauchos SBR "fríos"  
25 con aceites de petróleo.

La resistencia a la hidrólisis de los ésteres fosfo-  
rosos empleados en la invención es atestiguada por los re-  
sultados dados en la Tabla I y obtenidos mediante el ensayo  
siguiente: se pesan 5 g de fosfito con una precisión de  $\pm$   
30 0,1 mg, en un matraz esmerilado de 250 m<sup>3</sup>; se agregan 100 cm<sup>3</sup>



400599

- 9

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

se agregan 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada, medidos en pipeta y algunas bolas de vidrio, se adapta un condensador de reflujo y se lleva lo más rápidamente posible a ebullición. En el momento en que el líquido comienza a hervir se pone en marcha el cronómetro. Al cabo del tiempo deseado, se enfría rápidamente el matraz y se pipetea 10 cm<sup>3</sup> de la solución acuosa. Esta muestra se diluye con unos 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada y se valora con una solución acuosa de hidróxido sódico 0,1N hasta viraje del azul de bromofenol al color azul. El grado de hidrólisis es definido arbitrariamente como la relación 100 x/y, siendo x el volumen real de solución de hidróxido sódico 0,1 N consumido y siendo y el volumen teórico de este reactivo calculado en la hipótesis de una hidrólisis total del fosfito a ácido fosforoso.

TABLA I

| <u>Esteres fosforosos</u>   | <u>Grado de hidrólisis, % después de ebullición durante</u> |                   |
|---|---|-------------------|
|   | <u>20 minutos</u>   | <u>80 minutos</u> |
| Fosfito de trifenilo  | 100   | 100               |
| Fosfito de trixililo  | 99  | 100               |
| Fosfito de tri(monononilfenilo)                                     | 66  | 97                |
| Fosfito mixto de mono/di-nonilfenilo (Polygard)                     | 60  | 87                |
| Polygard HR (conteniendo al rededor de 1 % de tri-isopropanolamina) | 45  | 85                |
| Fosfito de tri(tri-isopropilfenilo) (Ej. 1)                         | 22  | 72                |
| Fosfito mixto de tri-isopropilfenilo e isopropilidenedifenilo       | 35  | 80                |
| El mismo más 1 % de tri-isopropanolamina                            | 26  | 75                |

400599 - 9



EJEMPLO 1

1 Este ejemplo describe la aplicación de un fosfito de tri(tri-isopropilfenilo) a la estabilización de un caucho de estireno-butadieno.

5 Este fosfito ha sido preparado de la forma siguiente:

a) se utiliza tri-isopropilfenol crudo, de color par-  
do, obtenido condensando fenol con propileno en presencia de  
una tierra activa ácida. Se rectifica a vacío conservando  
solamente la fracción central del destilado, líquido de co-  
lor amarillo dorado que pasa entre 139° y 150°C bajo 13-14 mm  
10 de mercurio, lo que representa el 95 % del producto crudo.

El análisis por cromatografía en fase de vapor, com-  
binado con espectrometría de masas, da la composición si-  
guiente, en moles %: tri-isopropilfenoles (2 isómeros) =  
15 91,2 %; di-isopropilfenoles (3 isómeros) = 2,6 %; éteres  
isopropílicos de los tri-isopropilfenoles (3 isómeros) =  
5,3 %; éteres isopropílicos de los di-isopropilfenoles = tra-  
zas; otros éteres, probablemente cíclicos (cromano o cumaro-  
na) de peso molecular 260 (2 isómeros) = 0,9 %.

20 b) en un reactor de vidrio de 2 litros, provisto de  
agitador, termómetro, tubo borboteador, condensador de re-  
flujo y un embudo de decantación provisto de una llave, se  
introducen 641 g del poli-isopropilfenol anteriormente rec-  
tificado. De una sola vez se introducen 110 g de tricloruro  
de fósforo. Como no se observa reacción en frío, se calien-  
25 ta el reactor. El desprendimiento de ácido clorhídrico co-  
mienza alrededor de 55°C. La temperatura se mantiene durante  
1 hora a 55-70°C y después se lleva a 210°C en el transcurso  
de 5 horas, temperatura que se mantiene durante 18 horas ha-  
ciendo borbotear nitrógeno seco en el líquido; después de  
30



400599

1 esto, se prosigue la reacción durante 14 horas más a 240°C.  
 El grado de transformación del tricloruro de fósforo se cal-  
 cula a partir del porcentaje de cloro combinado residual,  
 valorado a diferentes fases de la reacción (Tabla II):

5

TABLA II

| Tiempo de ca-<br>lentamiento<br>tal                      | a 210°C | 2 h 30 | 10 h 30 | 18 h | 18 h | 18 h |
|--|---------|--------|---------|------|------|------|
|  | a 240°C |        |         |      | 5 h  | 14 h |
| Grado de trans-<br>formación del<br>PCl <sub>3</sub> , % |         | 80,5   | 88      | 91   | 94,7 | 98,3 |

10

El producto final se libera del exceso de poli-iso-  
 propilfenoles por destilación bajo 15 mm de mercurio, a una  
 temperatura final del residuo de 215°C. Al fosfito restante,  
 que pesa 530 g y contiene 0,29 % de cloro combinado, se  
 agregan 4,8 g de epíclorhidrina a 75°C y se mantiene a esta  
 temperatura durante 12 horas, después de lo cual se enfría.  
 El producto final es un aceite viscoso, de color amarillo  
 pálido, más claro que el del poli-isopropilfenol de partida  
 y con un índice de refracción  $n_D^{25} = 1,5220$ .

15

20

El efecto del fosfito así preparado ha sido compara-  
 do con el del Polygard HR, que es un fosfito mixto de mono-  
 y di-nonilfenilo que contiene 1 % de tri-isopropanolamina  
 en un látex de caucho de estireno-butadieno, "frío", UGITEK  
 S 2108, marca a nombre de la Sociedad Plastugil, que respon-  
 de a la composición siguiente:

25

- Butadieno, % = 68
- Estireno, % = 32
- Sólidos, % = 40, medido por el ensayo ASTM  
D 1076-59
- pH = 10,5 a 11,5.

30

Los dos fosfitos son introducidos en los látex en

400599<sup>-9</sup>



1 forma de una emulsión cuya fórmula es la siguiente:

|   |  |                    |
|---|--|--------------------|
|   | Fosfito  | 1,5 partes en peso |
|   | Remcopal Oll (nonilfenol-oxietilado de la Sociedad Beycopal) | 0,375 " "          |
| 5 | Sosa (NaOH)  | 0,002 " "          |
|   | Agua   | 6 " "              |

10 Estas emulsiones son realizadas agitando los ingredientes en un cedazo mediante un agitador de turbina que gira a gran velocidad; como el Polygard, se opera a la temperatura ambiente y con el fosfito de tri-isopropilfenilo, más viscoso, a una temperatura de 50°C.

15 El peso de la emulsión de fosfito a agregar al látex S. 2108 es calculado en todos los casos de forma que 100 partes de caucho seco contenga 1,5 partes en peso de fosfito.

20 Después de tiempos variables de almacenamiento a 60°C, cada una de las mezclas es floculada por adición de metanol; el polímero separado se seca en estufa a 80°C durante 2 horas y después se mastica mediante un mezclador de cilindros en condiciones normalizadas, con el fin de obtener láminas de unos 2 mm de espesor. Unas bandas cortadas en estas últimas son sometidas a un ensayo de envejecimiento acelerado en estufa regulada a 165°C; la evolución del color, apreciada visualmente, se toma como medida del grado de resinificación. La Tabla III reúne los resultados obtenidos.

25 Se comprueba que el fosfito de tri-isopropilfenilo es por lo menos tan eficaz como el Polygard HR y que un almacenamiento prolongado del látex a 60°C, con ninguno de los dos fosfitos ejerce efecto perjudicial sobre la estabilidad térmica del caucho.

400599 - 9



TABLA III

| Antioxidante                   | Almacenamiento del látex a 60°C antes de la coagulación | Duración del envejecimiento a 165°C (horas) |    |   |   |      |   |
|--------------------------------|---|---|----|---|---|------|---|
|                                |   | 0   | 1  | 2 | 3 | 4    | 7 |
| Fosfito de tri-isopropilfenilo | nada  | B   | Am | A | A | A(*) | A |
|                                | 96 h.   | B   | Am | A | A | A(*) | A |
| Polygard                       | nada  | B   | Am | A | A | A(*) | A |
|                                | 96 h.   | B   | Am | A | A | A(*) | A |

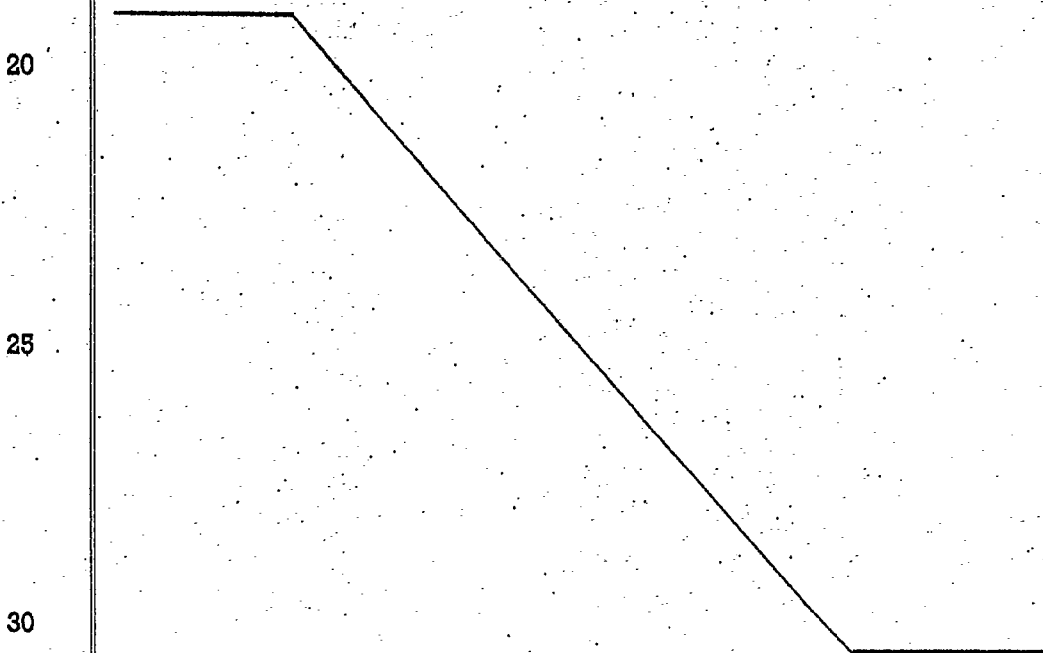
Símbolos: B = blanco

Am = comienza a amarillear

A = coloración entre ámbar y parda

\* espesor de la capa resinificada: alrededor de 100 micras.

La superioridad del fosfito de tri-isopropilfenilo destaca más claramente en la Tabla IV que muestra la evolución de la consistencia Mooney al cabo de 3 horas de envejecimiento a 170°C.





400599

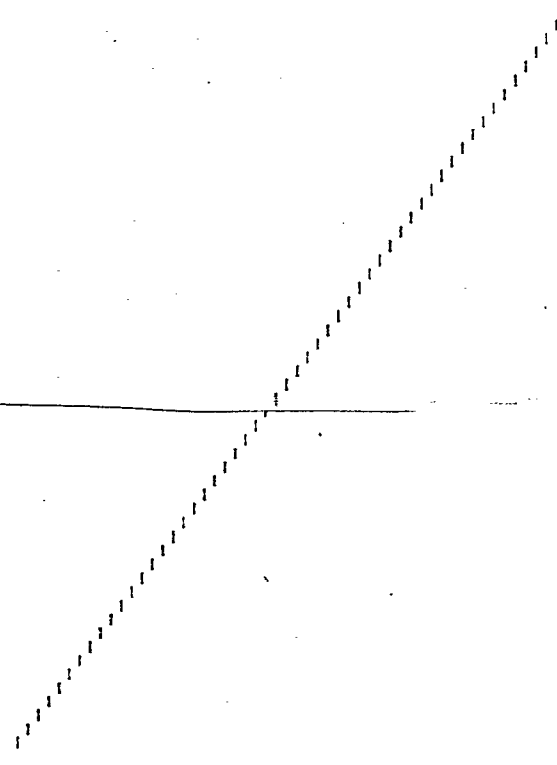
400599

-12-

PARTE IV

| Antioxidante                 | Almacenamiento del látex a 60°C antes de la coagulación | Envejecimiento to a 170°C | Consistencia Mooney a 100°C |     |            |     |        |     | Reducción del valor Mooney (ML 1+2 1/4) respecto al tag tipo no envejecido |
|------------------------------|---|---------------------------|-----------------------------|-----|------------|-----|--------|-----|--|
|                              |   |                           | ML 1+2 1/4                  |     | ML 1+3 1/4 |     | ML 1+4 |     |  |
|                              |   |                           | 1                           | 2   | 1          | 3   | 1      | 4   |  |
| Fosfito de trisopropilfenilo | 24 h  | nada                      | 189                         | 189 | 190        | 190 | 189    | 189 | 14,5 %   |
|                              | 96 h  | nada                      | 184                         | 184 | 184        | 184 | 183    | 183 |  |
|                              | 24 h  | nada                      | 185                         | 185 | 185        | 185 | 185    | 185 | 15,7 %   |
|                              | 96 h  | 3 h                       | 145                         | 145 | 152        | 152 | 165    | 165 |  |
| Polygard HR                  | 96 h  | nada                      | 185                         | 185 | 185        | 185 | 184    | 184 | 21,6 %   |
|                              | 96 h  | 3 h                       | 143                         | 143 | 148        | 148 | 159    | 159 | 22,6 %   |

\* Las dos cifras indicadas en cada columna representan: la primera (1 minuto en todos los casos) el tiempo de calentamiento antes de poner en marcha el rotor y la segunda la duración efectiva de masticado en minutos.

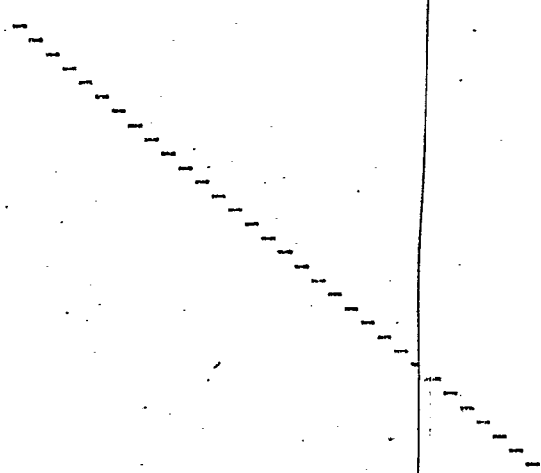


400599

TABLA IV

| Antioxidante                  | Almacenamiento del látex a 60°C antes de la coagulación | Envejecimiento a 170°C | Consistencia Mooney a 1 |            |          |
|-------------------------------|---|------------------------|-------------------------|------------|----------|
|                               |   |                        | ML 1+2 1/4              | ML 1+3 1/4 | ML 1 + 4 |
| Fosfito de triisopropilfenilo | 24 h  | nada                   | 189                     | 190        | 190      |
|                               |   | 3 h                    | 165                     | 173        | 178      |
|                               | 96 h  | nada                   | 184                     | 184        | 185      |
|                               |   | 3 h                    | 155                     | 159        | 161      |
|                               | 24 h  | nada                   | 185                     | 185        | 185      |
|                               |   | 3 h                    | 145                     | 152        | 156      |
| Polygard HR                   | 96 h  | nada                   | 185                     | 185        | 185      |
|                               |   | 3 h                    | 143                     | 148        | 152      |

\* Las dos cifras indicadas en cada columna representan: la primera (1 de calentamiento antes de poner en marcha el rotor y la segunda la nutos.



400599

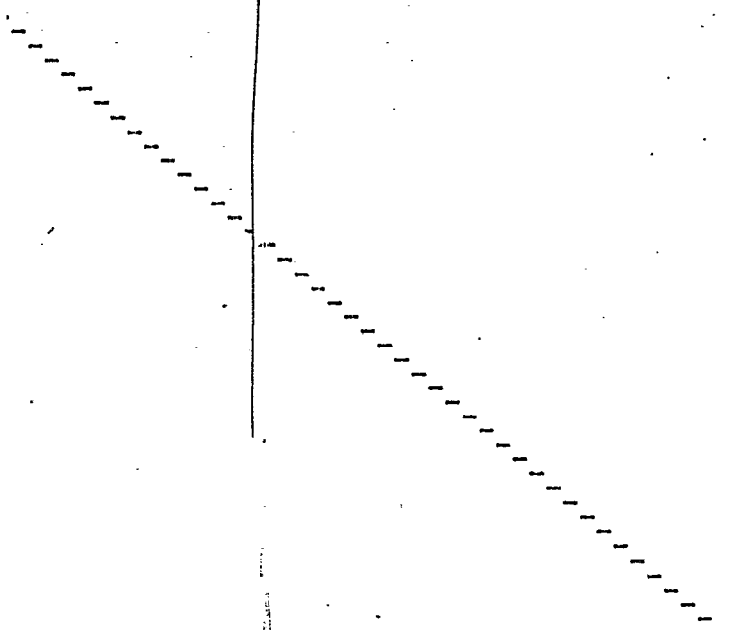


TABLA IV

Consistencia Mooney a 100°C

| ML    | ML      | ML    | ML     | Reducción del valor Mooney<br>(ML 1÷2 1/4) respecto al tipo<br>orig. no envejecido |
|-------|---------|-------|--------|--|
| 2 1/4 | 1÷3 1/4 | 1 ÷ 4 | 1 ÷ 10 |  |
| 89    | 190     | 190   | 189    |  |
| 65    | 173     | 178   | 189    | 14,5 %   |
| 84    | 184     | 185   | 183    |  |
| 55    | 159     | 161   | 161    | 15,7 %   |
| 85    | 185     | 185   | 185    |  |
| 45    | 152     | 156   | 165    | 21,6 %   |
| 85    | 185     | 185   | 184    |  |
| 43    | 148     | 152   | 159    | 22,6 %   |

representan: la primera (1 minuto en todos los casos) el tiempo de rotación y la segunda la duración efectiva de masticado en mi-



400599<sup>-9</sup>



EJEMPLO 2

Este ejemplo describe la aplicación de un fosfito de tri-isopropilfenilo a la estabilización de una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

El fosfito de tri-isopropilfenilo utilizado era el mismo que en el Ejemplo 1, pero esta vez estaba asociado a un antioxidante del tipo de alquilfenol, el Naugawhite de la firma Uniroyal.

También aquí los resultados han sido comparados con los del fosfito de nonilfenilo Polygard HR.

Los ensayos se han realizado sobre los dos tipos de látex ABS, con las referencias SF y MF respectivamente, cuyas características se encuentran en la Tabla V.

TABLA V

| Referencia      | Látex SF                                      | Látex MF   |
|-----------------|---|--|
| natural         | mezcla binaria de resina e in-jertado         | mezcla ternaria de resina, injertado y caucho nitrílico reticulado                                   |
| butadieno %     | 28  | 30   |
| acrilonitrilo % | 20,5  | 24   |
| estireno %      | 51,5  | 46   |
| sólidos %       | 33  | 33   |
| Emulsionante    | sal de colofonia dismutada + hidróxido sódico | sal de colofonia dismutada + hidróxido sódico + metilén-bis-naftalensulfonato sódico + oleato sódico |
| pH              | 10,5 a 11,5                                   | 10,5 a 11  |

En los dos casos, las dosis de empleo de los estabilizantes eran:

400599-9



1

Fosfite 3 % del polímero seco  
Naugawhite 0,125 % " "

5

Los dos antioxidantes asociados han sido utilizados en forma de emulsión común preparada de acuerdo con la siguiente receta:

10

Fosfite 3,0 partes en peso  
Naugawhite 0,125 " "  
Remcopal Oll 0,750 " "  
Hidróxido sódico 0,005 " "  
Agente secuestrador 0,1 " "  
Agua 8,5 " "

20

Estas emulsiones eran perfectamente estables.  
El látex de acrilonitrilo-butadieno-estireno, conteniendo la cantidad deseada de emulsión de antioxidante, es flocculado haciéndolo colar en el transcurso de unos 20 minutos en 1,2 veces su volumen de una solución acuosa al 1 % de sulfato magnésico, agitada y mantenida a 90-95° mediante borboteo de vapor. La mezcla coagulada es transferida a una escurridora centrífuga donde el polímero es lavado con agua hasta que el líquido sale claro y sin espuma. El polvo obtenido se seca durante unas 5 horas en una estufa ventilada a 105°C, hasta que solo contiene 0,3 % aproximadamente de humedad. Después de mezclar en un Werner con 3 partes de lubricante por 100 partes en peso de polímero, se convierte en parte en láminas de 0,2 a 0,3 mm de espesor y en parte en gránulos.

25

30

En un primer ensayo de estabilidad térmica, se cortan nueve probetas cuadradas de 4 cm de lado en la hoja de resina estabilizada con fosfite de tri-isopropilfenilo y se suspenden en una estufa ventilada a 170°C; se extrae una probe-

400599-9



1 ta de la estufa cada 30 minutos y se compara visualmente con  
una probeta testigo, estabilizada con Polygard y que ha  
experimentado el mismo tratamiento térmico.

5 Para cada pareja de probetas, los resultados obteni-  
dos manifiestan una neta superioridad del fosfito de tri-  
isopropilfenilo respecto al Polygard, tanto con la resina  
SF como con la resina MF (ventaja, 1 hora).

10 En un segundo ensayo, se utilizan gránulos de resi-  
na de acrilonitrilo-butadieno-estireno estabilizada para in-  
yectar unas plaquetas a temperaturas de 180°, 200°, 220°,  
240° y 260°C, siendo el tiempo de permanencia de la resina  
en la vasija de inyección de 15 minutos. La comparación vi-  
sual de las coloraciones de las plaquetas pone de manifiesto  
también la superioridad del fosfito de tri-isopropilfenilo  
15 con respecto al Polygard, evidente sobre todo con la resina  
SF (ventaja, 15°C).

20 En una tercera serie de ensayos, unas plaquetas de  
resina, estabilizadas como ya se ha dicho, son sometidas a  
la radiación ultravioleta de una lámpara de arco (fadeómetro)  
durante periodos comprendidos entre 0 y 120 horas (lo que  
equivale aproximadamente a 0-5 meses de exposición a la luz  
del día) y su amarilleamiento es apreciado visualmente. Para  
los dos tipos de resina SF y MF, el efecto protector del  
fosfito de tri-isopropilfenilo es por lo menos equivalente  
25 al del Polygard.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

400599-9



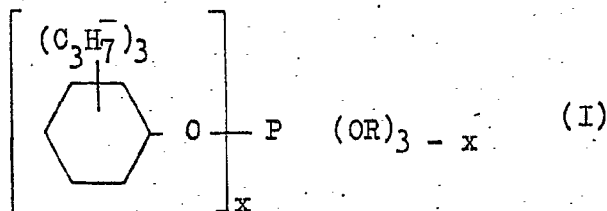
REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de estabilización contra el calor, la luz, el oxígeno y/o el ozono de los elastómeros o de las mezclas a base de elastómeros, que consiste en incorporar, eventualmente en asociación con otros estabilizantes no fosforados, una proporción total comprendida entre 0,1 y 10 % del peso del polímero de uno o varios ésteres fosforosos que responden a la fórmula (I)

5

10



15

donde  $\text{C}_3\text{H}_7$  es un radical isopropilo, x es 1, 2 ó 3 y R es un radical arilo o alquilarilo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, o un radical alifático, cicloalifático o arilalifático que contiene de 2 a 30 átomos de carbono, 0 a 2 átomos de cloro, 0 ó 1 átomos de bromo y 0 a 6 átomos de oxígeno.

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que uno de los fosfitos (I) es tal que  $x = 3$ .

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que uno de los fosfitos (I) es tal que  $x = 2$  y R es un radical di-isopropilfenilo.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que uno de los fosfitos (I) es tal que  $x = 2$  y R es el resto monovalente del bisfenol A.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que uno de los fosfitos (I) es tal que  $x = 2$  y R es el radical xililo.

30

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en

400599 -9



1 el que uno de los fosfitos (I) es tal que  $x = 2$  y R es el radical nonilfenilo.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que uno de los fosfitos (I) es tal que  $x = 2$  y R es un radical cloropropilo.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que uno de los fosfitos (I) es tal que  $x = 2$  y R es un radical dicloropropilo.

10 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, en el que se agrega una amina de punto de ebullición superior a  $150^{\circ}\text{C}$ , a razón de menos del 5 % en peso de amina respecto al fosfito.

15 10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en el que el fosfito es utilizado en forma de emulsión acuosa.

11. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en el que el fosfito es utilizado en forma de una mezcla autoemulsionable con 0,5 a 100 % de su peso de un agente emulsionante organosoluble.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en el que el elastómero es un caucho de estireno-butadieno, diluído con aceite o no.

25 13. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en el que el elastómero es un caucho butílico.

14. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en el que el elastómero es un caucho de acrilonitrilo-butadieno.

30 15. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en el que la mezcla a base de elastómeros

400599 - 9



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

es un poliestireno "de choque"

16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la mezcla a base de elastómeros es una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resina ABS).

17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION CONTRA EL CALOR, LA LUZ, EL OXIGENO Y/O EL OZONO DE LOS ELASTOMEROS O DE LAS MEZCLAS A BASE DE ELASTOMEROS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciocho páginas mecanografiadas.

Madrid 9 de Marzo de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.