

407187

PATENTE DE INVENCION

Case No. 24.258.

F.E. 4-8-75

Int. Cl.:	C07F // C08K
-----------	--------------

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

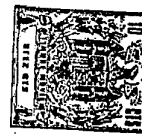
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DICICLOHEXILDITIOFOSFINATO  
DE COBALTO.

----- 407187

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado  
de New Jersey, EE.UU. de A.

- 
- La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar diciclohexilditiofosfinato de cobalto, útil para estabilizar poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno, contra el deterioro por luz y calor, siendo dicho diciclohexilditiofosfinato de co-
- 5.

407187



balto sorprendentemente mucho más efectivo para tal propósito que otras sales metálicas estrechamente relacionadas.

5. Las poliolefinas tales como polietileno y polipropileno tienden a deteriorarse debido a los efectos de la luz y el calor; tal deterioro generalmente se manifiesta como una decoloración y fragilidad o pérdida de resistencia a la fracción y flexibilidad del polímero. Antes de la presente invención, los intentos para solucionar este problema han involucrado la incorporación de un estabilizador contra la luz o un absorbedor de UV así como también un estabilizador contra el calor para proteger preferencialmente el polímero de los efectos dañinos de la luz y el calor.

10. Ya son conocidos aditivos individuales que satisfacen el papel de estabilización contra los efectos de la luz y el calor.

15. Así, en las Patentes de los Estados Unidos Nº 3.293.208 y 3.409.654 de Milionis y otros, se utilizan sales metálicas de ácidos ditiofosfínicos para estabilizar poliolefinas. Estos compuestos generalmente proporcionan una protección substancial a poliolefinas; las sales de cobre y cinc de ácido dicitclohexilditiofosfínico son generalmente preferidas. Sin embargo, aún existe una gran necesidad de estabilizadores mejorados capaces de conferir aún mayor estabilidad contra el calor y la luz a composiciones poliolefínicas.

20. Ahora se ha hallado que como estabilizadores contra la luz y el calor para poliolefinas, la sal de cobalto de ácido dicitclohexilditiofosfínico es altamente superior a otras sales metálicas conocidas de los ácidos

25.

30.

407187



5. ditiofosfínicos substituídos dados a conocer en dichas patentes de Millionis y otros. Su estabilidad térmica es excelente ya que puede fácilmente soportar una temperatura de 182° C. tal como se encuentra en la molienda de polipropileno. Sin tal estabilidad térmica, el agente protector no podría soportar estas condiciones de tratamiento. Además de esta excelente estabilidad térmica, este compuesto ofrece una protección extremadamente superior y prolongada contra la acción de la luz, particularmente luz UV, sobre polipropileno. Su capacidad para inhibir la fragilidad en este plástico al ser expuesto es muy superior a cualquiera de las otras sales catiónicas de ácido dicitclohexilditiofosfínico dadas a conocer en dichas patentes de Millionis y otros. En poliolefinas, este compuesto es utilizado en una cantidad efectiva para mejorar la estabilidad de la poliolefina contra los efectos de deterioro de la luz y el calor, siendo usado preferiblemente 0,01 a 5,0 % en peso.

20. El compuesto de la presente invención se prepara haciendo reaccionar dicitclohexilfosfina con azufre, agua y amoníaco para producir la correspondiente sal de amonio que luego se convierte en la sal metálica por reacción con heptahidrato de sulfato cobaltoso para formar la sal metálica. Es una ventaja que este estabilizador pueda incorporarse fácilmente en plásticos que deben estabilizarse por medios de mezclado y molienda que son considerados convencionales por aquellos expertos en la materia. Además, tales composiciones plásticas pueden contener también agentes colorantes, aditivos, plastificantes, disolventes, otros estabilizadores, etc.

407187



Es muy sorprendente que dichos excelentes resultados se obtienen con el compuesto de la presente invención en vista del hecho de que las otras sales en general, si bien efectivas, son generalmente de un orden relativamente inferior de actividad.

5.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos que siguen:

EJEMPLO 1

Preparación de Acido Diciclohexilditiofosfónico

10.

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se calienta a 60° C. con agitación una mezcla de 50 ml. (0,75 mol) de hidróxido de amonio al 28 %, 50 ml. de agua, y 13 g.

15.

(0,407 mol) de azufre en polvo. Luego mientras la temperatura se mantiene entre 60° y 65°, se agregan gota a gota 39,6 g. (0,2 mol) de diciclohexilfosfina. La agitación se continua durante 90 minutos mientras la temperatura se mantiene entre 60° y 65° C. La mezcla de reacción

20.

luego se filtra para eliminar la pequeña cantidad de azufre no reaccionado, y el filtrado se acidifica hasta papel indicador de violeta de metilo con ácido sulfúrico al 5 %. El producto precipitado se recoge por filtración, se lava con agua y se seca en aire para dar 49,6 g. de material, p.f. 99-101° C.

EJEMPLO 2

25.

Preparación de Diciclohexilditiofosfinato de Cobalto

30.

A una mezcla de 26,3 g. (0,1 mol) del producto del Ejemplo 1 en 75 ml. de nafta (Esso VM y P) calentada a 80° se agrega una solución de 14,1 g. (0,05 mol) de heptahidrato de sulfato cobaltoso en 35 ml. de agua. La

407187



mezcla se calienta a reflujo durante una hora y luego se enfría hasta 10° C. El producto azul verdoso se recoge por filtración y se seca. Recristalización en nafta proporciona 21,9 g. de producto, punto de fusión 206-207,5° C.

5.

EJEMPLO 3

Evaluación en Polipropileno

Se determinó la eficacia en polipropileno por preparación de composiciones de polipropileno y exposición a luz ultravioleta, siendo determinado el tiempo de exposición antes del desarrollo de fragilidad. El procedimiento se describe como más detalle a continuación.

10.

Procedimiento

Cincuenta gramos de polvo de polipropileno se colocaron en un tarro con tapa a rosca con la cantidad indicada del compuesto a ser ensayado. La mezcla se revolvió, durante 2 horas. Esta mezcla se colocó en un molino de 15,24 cm. x 33,02 cm. cuyos rodillos se calentaron a 182° C. y 160° C., respectivamente. Esta mezcla se hizo pasar a través de la apertura de los rodillos, retirada de los rodillos y suministrada a lo largo en la apertura para asegurar un mezclado máximo. Esta operación de retiro y pasaje a través de la apertura se repitió diez veces. De la lámina resultante de esta mezcla, se moldeó por compresión una lámina de 0,457 mm. De esta lámina moldeada, se cortaron muestras para exposición en el Fade-Ometro.

15.

20.

25.

En la siguiente tabla de resultado se dan las horas de exposición en el Fade-Ometro para alcanzar el punto de fragilidad.

30.

407187



Horas de exposición requeridas para alcanzar el punto de fragilidad en polipropileno

	<u>Sal de dicitclohexil-</u> <u>ditiofosfinato</u>	<u>% concentración</u> <u>de aditivo</u>	<u>Horas de Ex-</u> <u>posición en</u> <u>Fade-Ometro</u>
5.	Cobalto (II)	0,20	3400
	Cobre (II)	0,25	500
	Cinc	0,20	600-700
	Cadmio	0,20	700-800
	Níquel (II)	0,25	1300
10.	Amonio	0,20	300-400
	Manganeso (II)	0,25	500
	Plomo (II)	0,20	400-500
	Control	-----	100

15. Los datos precedentes ilustran la eficacia sorprendentemente elevada de dicitclohexilditiofosfinato de cobalto (II) como un estabilizador para resinas de polipropileno.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 1 de octubre de 1971, bajo el número 185.877; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

25.

30. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCE-

407187



DIMIENTO PARA PREPARAR DICICLOHEXILDITIOFOSFINATO DE COBALTO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para preparar diciclohexilditiofosfinato, caracterizado porque se hace reaccionar diciclohexilfosfina con azufre, agua y amoníaco, para producir la correspondiente sal de amonio, que luego se convierte en la sal metálica por reacción con heptahidrato de sulfato cobaltoso.

10. 2.- Procedimiento para preparar diciclohexilditiofosfinato de cobalto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 ABR. 1975

15.

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. GOMEZ ACEGO Y MODET

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

ME