

2498

Case 3-9141/GC 657/1+2

Int. Cl. C08G; C07F

PATENTE  
DE  
INVENCION

por "UN METODO PARA ESTABILIZAR UN MATERIAL ORGANICO SUJE-  
TO A DETERIORO OXIDATIVO Y TERMICO", a favor de la firma  
suiza CIBA-GEIGY AG residente en BASILEA(Suiza)

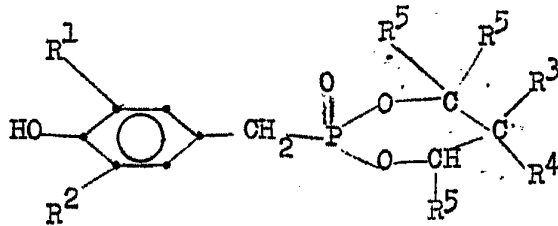
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

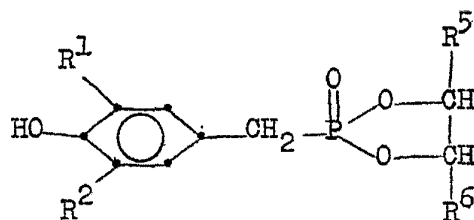
Este invento se refiere a compuestos de fosfo-  
nato mono y bicíclicos fendlicos e interrumpidos y a com-  
posiciones de materiales orgánicos sujetas a deterioro  
oxidativo estabilizadas con la incorporación de dichos  
compuestos.

5.

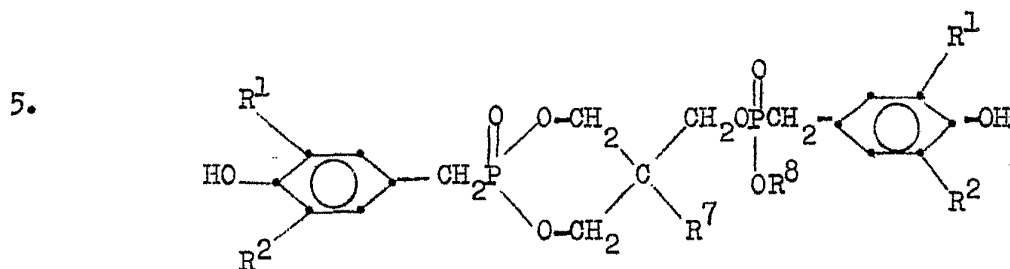
Los compuestos de fosfonato de este invento  
pueden representarse por una de las fórmulas



10.

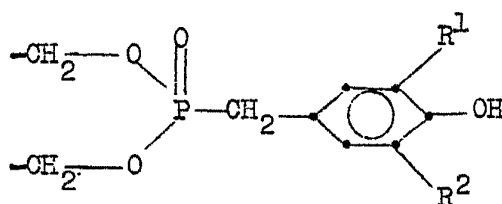


o bien

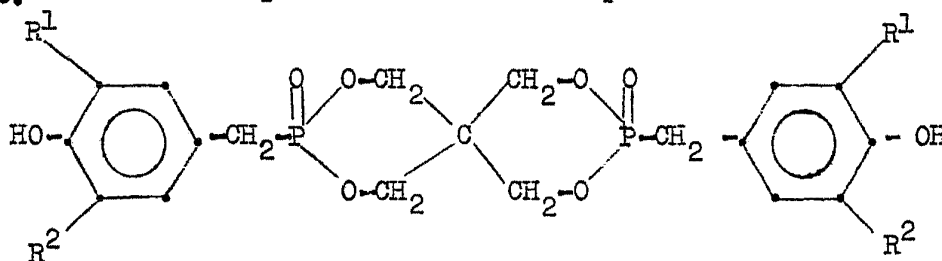


en donde

10.  $R^1$  es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,  
 $R^2$  es alquilo terciario con 4 a 8 átomos de carbono,  
 $R^3$  y  $R^4$  representan, independientemente, hidrógeno o alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, o  
 $R^3$  y  $R^4$  representan, juntos, el grupo que tiene  
 15. la fórmula



20. de modo que esta clase de compuestos tiene la fórmula



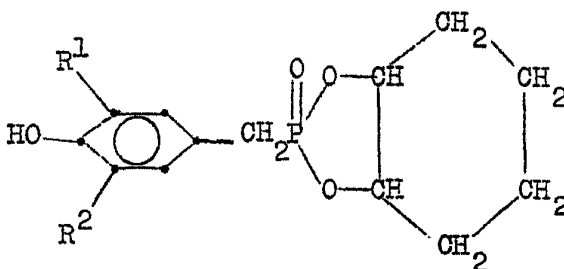
- $R^5$  y  $R^6$  son, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo y con la condición de que cada  $R^5$  no sean iguales, o bien
5.  $R^5$  y  $R^6$  juntos representan tetrametileno,  
 $R^7$  es alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, y  
 $R^8$  es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, fenilo o fenilo substituido por un grupo de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono.
10.  $R^1$  es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono como metilo, isopropilo, butilo terciario, amilo terciario y octilo terciario.  $R^1$  es, de preferencia, metilo o butilo terciario y mas preferentemente  $R^1$  es butilo terciario.
15. Si bien  $R^2$  puede ser cualquier grupo de alquilo terciario con 4 a 8 átomos de carbono, como butilo terciario, amilo terciario, hexilo terciario u octilo terciario, desde el punto de la disponibilidad comercial de los materiales de partida y la facil preparación, se
20. prefiere el butilo terciario.  
Los grupos  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser, independientemente, hidrógeno o cualquier alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, pero se prefiere el hidrógeno o el alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo o n-butilo, y se prefieren en especial el hidrógeno o los grupos metálicos.
25.  $R^5$  y  $R^6$  pueden ser, independientemente, hidrógeno, fenilo o un grupo alquilico con 1 a 8 átomos de carbono,

como metilo, etilo, n-butilo y n-octilo.  $R^5$  y  $R^6$  son, de preferencia, hidrógeno o alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono y mas preferentemente son hidrógeno o metilo. En estos compuestos cada  $R^5$  no debe tener el mismo significado.

5.

$R^5$  y  $R^6$  juntos pueden ser tetrametileno, completando así un anillo ciclohexánico con los carbonos a los que están enlazados para formar un compuesto de la fórmula

10.



15.

$R^7$  es alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo y n-butilo.  $R^7$  es, de preferencia, metilo, etilo o n-propilo.

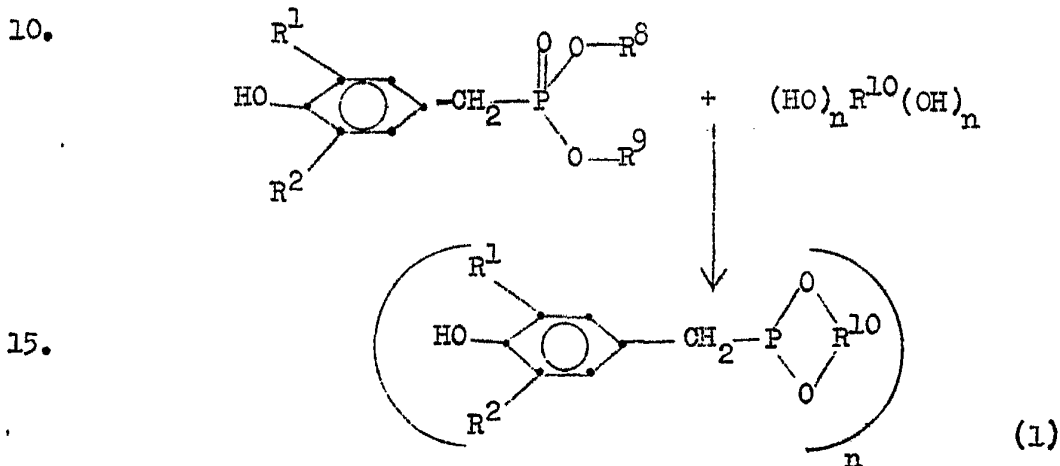
20.

$R^8$  es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-butilo o n-octilo, fenilo o fenilo sustituido por un grupo de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo o butilo terciario.  $R^8$  es, de preferencia, fenilo, toliilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y mas preferentemente  $R^8$  es fenilo.

25.

Un procedimiento general que se utiliza convenientemente en la preparación de los estabilizadores de este invento es la reacción de un éster de hidroxibencilfosfonato alquilsustituido con un poliol 1,2 o 1,3 apropiado para obtener los fosfonatos cíclicos, eventualmente en

presencia de un catalizador de hidruro de metal alcalino, hidróxido o alcoxido. Una clase preferida de ésteres de hidroxibencilfosfonato alquilsustituidos son hidroxibencilfosfonatos diaril-alquilsustituidos y, se prefieren, en especial, los hidroxibencilfosfonatos difenil-alquilsustituidos debido a que el subproducto fenólico se separa fácilmente de la mezcla reaccional y puede recuperarse y utilizarse de nuevo. El procedimiento sintético (1) se expone, por ejemplo, en la ecuación que sigue:



en la que

20.

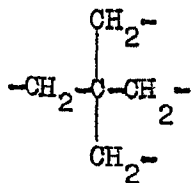
$R^8$  y  $R^9$  son, independientemente, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, fenilo o fenilo sustituido por un grupo de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

n es 1 o 2,

25.

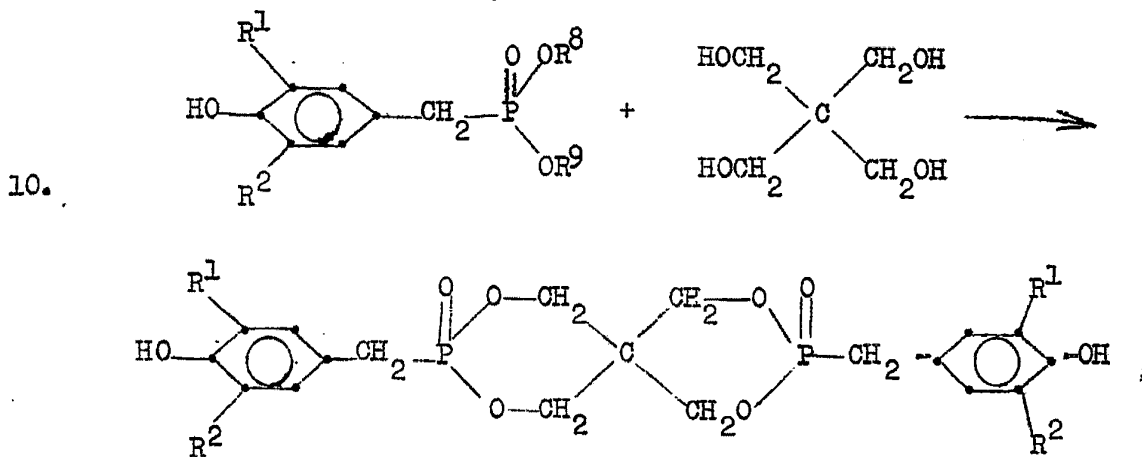
$R^{10}$  es un grupo alquilénico divalente 1,2 o 1,3 derivado de un glicol 1,2 o 1,3 con 2 a 27 átomos de carbono cuando n es 1, y

$R^{10}$  es el grupo neopentantetraallico de la fórmula



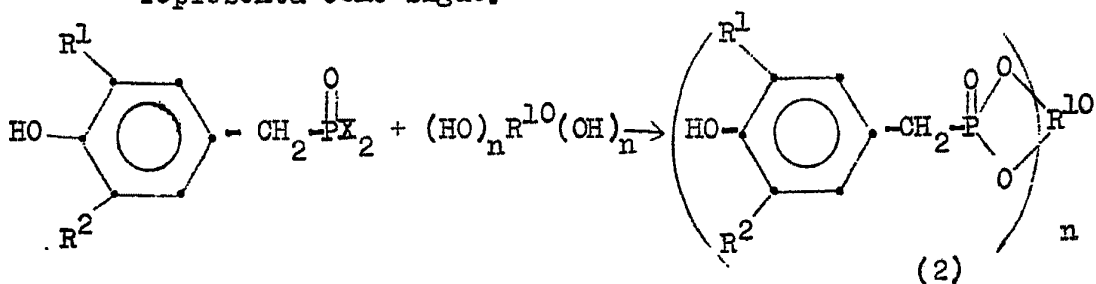
cuando n es 2.

5. Cuando se utiliza pentaeritritol en calidad de glicol 1,3 se forma el derivado 3,9-dioxo-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspairo[5,5]undecano, por ejemplo, como sigue:



15. en donde todos los símbolos tienen el significado antes indicado.

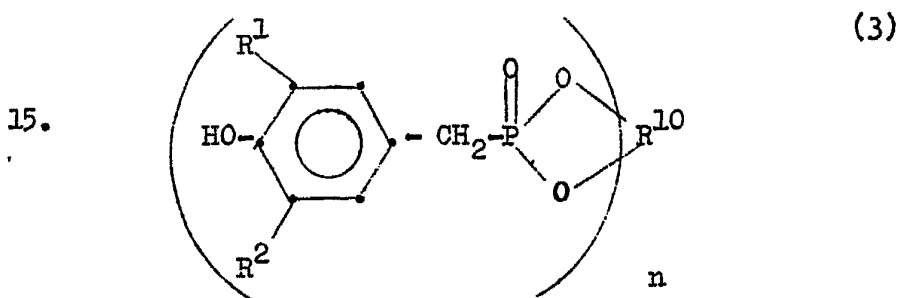
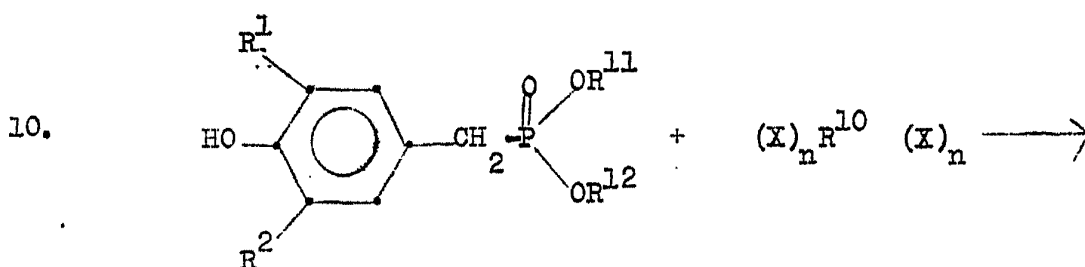
20. Otro método general para preparar los estabilizadores de este invento consiste en hacer reaccionar el dihaluro de 4-hidroxibencilfosfonilo alquilsustituido con el diol o el bis-diol apropiado. Este método se representa como sigue:



en donde

X es cloro o bromo;

Los estabilizadores del invento puede obtenerse también haciendo reaccionar una sal de metal alcalino del ácido fosfónico de hidroxifenilo O-alkilo inferior-alkilsubstituido o el éster de dialquilo inferior respectivo con el dihaluro de alkileno apropiado en un disolvente, tal como se aprecia en la ecuación (3).



en donde

X es cloro o bromo,

R<sup>11</sup> es alkilo inferior, y

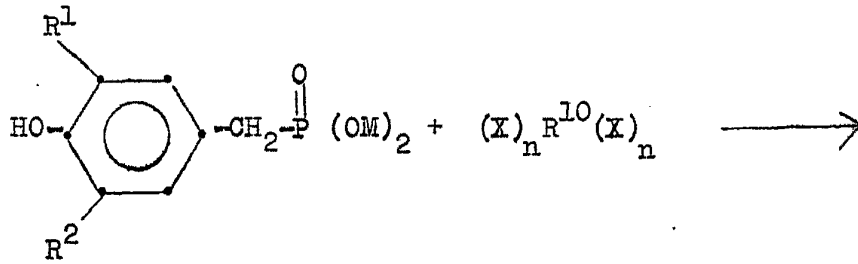
20. R<sup>12</sup> es alkilo inferior o sodio o bien potasio.

Puede utilizarse cualquier disolvente que no reaccione con los reactivos de este invento. Los disolventes especialmente útiles son la dimetilformamida, dimetilacetamida, sulfonas cíclicas, como sulfolano, o sulfóxi-

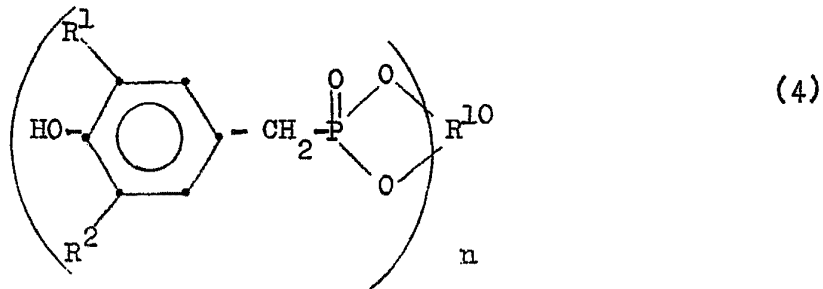
do de dimetilo.

Otro método consiste en hacer reaccionar una sal de metal dialcalino del hidroxifenilfosfonato alquil-subs-

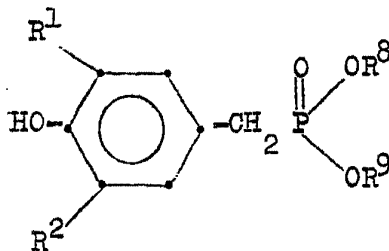
5. tituido con haluro de alquileno apropiado, tal como se expone en la ecuación (4).



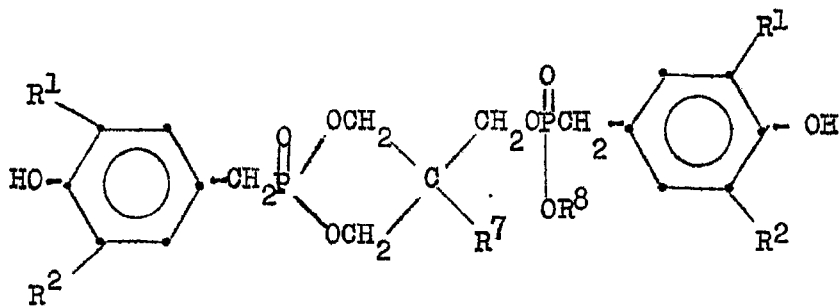
10.



15. Cuando un mol de un poliol como 1,1,1-trimetilol-  
etano, 1,1,1-trimetilolpropano o 1,1,1-trimetolilbutano  
se hace reaccionar con dos moles de un éster de fosfonato



20. el producto resultante es



Ejemplos ilustrativos de polioles que pueden

5. utilizarse en la preparación de los compuestos de este invento se exponen a continuación.

etilenglicol,

1,2-propandiol,

1,3-propandiol,

10. 2,2-dimetil-1,3-propandiol,

2,2-dietil-1,3-propandiol,

2-metil-2-propil-1,3-propandiol,

1,3-butandiol,

2,3-butandiol,

15. 2-metil-2,4-pentandiol,

1,2-ciclohexandiol

2-etil-2-metil-1,3-propandiol,

pentaeritritol,

1,1,1-trimetiloletano,

20. 1,1,1-trimetilolpropeno,

1,1,1-trimetilolbutano.

A continuación se exponen ejemplos ilustrativos de los compuestos de este invento:

3,9-bis-(3,5-di-tercioctil-4-hidroxi-bencil)-3,9-

25. -dioxo-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfospiro-[5,5]undecano,

1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-1-oxo-2,6-

- dioxo-1-fosfaciclohexano,  
1-(3,5-di-terciamil-4-hidroxi-bencil)-4,4-di-  
etil-1-oxo-2,6-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
1-(3,5-di-tercioctil-4-hidroxi-bencil)-4-metil-  
5. -4-propil-1-oxo-2,6-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-3-metil-1-  
oxo-2,6-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-3,4-dimetil-  
1-oxo-2,5-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
10. 1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-3,3,5-tri-  
metil-1-oxo-2,6-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
1-(3,5-di-tercioctil-4-hidroxi-bencil)-4,4-dimetil-  
1-oxo-2,6-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
1-(3,5-di-terciamil-4-hidroxi-bencil)-4-etil-4-  
15. -metil-1-oxo-2,6-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
3,9-bis-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-  
3,9-dioxo-2,4,8,10-tetraoxo-3,9-difosfospiro[5,5]undecano,  
1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-1-oxo-2,5-  
-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
20. 1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-3-metil-  
1-oxo-2,5-dioxo-1-fosfaciclohexano,  
2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-2-oxo-1,3-  
-dioxo-2-fosfahexahidroindano,  
fenil-[1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-4-  
25. -etil-1-oxo-2,6-dioxo-1-fosfaciclohexil-4]metil-3,5-di-  
-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato.

Los fosfonatos mono y bicíclicos fenólicos e interrumpidos de este invento son estabilizadores de material orgánico sujeto, normalmente, a deterioro térmico

y oxidativo. Se conocen ya los 3,5-dialquil-4-hidroxi-bencil-fosfonatos como estabilizadores de materias orgánicas. Estos fosfonatos se citan, por ejemplo, en la patente británica 1.139.977 o en la patente alemana

5. 1.210.855. Estos fosfonatos conocidos son ésteres de cadena abierta, mientras que los compuestos del invento tienen grupos estéricos de anillo cerrado y forman, junto con el átomo de fósforo al que están enlazados, un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros.
10. En la estabilización de materiales poliméricos los fosfonatos de anillo cerrado son ventajosos sobre los análogos de anillo abierto, especialmente con respecto a la retención del peso molecular del polímero durante un prolongado período de fatiga térmica. Otra ventaja
15. consiste en la superior estabilidad térmica de los fosfonatos de anillo cerrado. Los materiales que se estabilizan de este modo incluyen las sustancias poliméricas orgánicas y sintéticas como las resinas vinílicas formadas a partir de la polimerización de haluros vinílicos
20. o a partir de la copolimerización de haluros vinílicos con compuestos polimerizables insaturados, por ejemplo, ésteres vinílicos, cetonas alfa,beta-insaturadas, aldehidos alfa,beta-insaturados e hidrocarburos insaturados como butadienos y estireno; las poliolefinas como polietileno, polipropileno, polibutileno incluyendo copolímero
25. de alfa-olefinas como el copolímero de etileno/propileno; los dienos como polibutadieno, poliisopreno, y similares, incluyendo copolímeros con otros monómeros; los poliuretanos y las poliamidas como polihexametilen-adipamida y

- policaprolactama; los poliésteres como polietilentereftalatos; los policarbonatos; los poliésteres como polibutilen-tereftalato; los poliacetales; el poliestireno; el óxido de polietileno y los copolímeros como los poliestirenos de elevada resistencia al impacto constituidos por copolímeros de butadieno y estireno y aquellos formados por la copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y/o estireno; los cauchos naturales y sintéticos como los copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM) y el caucho clorado; y el óxido de polifenileno y copolímeros.

- Otros materiales que pueden estabilizarse con los compuestos del presente invento incluyen aceites lubricantes del tipo de éster alifático, por ejemplo, di(2-etilhexil-azelato, y otros lubricantes de éster sintéticos, tetracaproato de pentaeritritol y similares; aceites de origen animal y vegetal, por ejemplo, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón y similares; materias hidrocarbúricas como gasolina, aceite mineral, fuel-oil, aceite secante, fluidos cortantes, ceras, resinas y similares, sales de ácidos grasos como jabones y similares; y alquilenglicoles, por ejemplo, beta-metoxietilenglicol, metoxitrietilenglicol, trietilenglicol, octaetilenglicol, dibutilenglicol, dipropilenglicol y similares.

- Los compuestos de este invento son particularmente efectivos como estabilizadores para poliamidas (por ejemplo nylon 6 y nylon 66) y para poliésteres. Los fosfonatos de este invento son muy eficaces para prevenir la pérdida de la viscosidad polimérica de poliamidas cuan-

do las poliamidas que contienen dichos fosfonatos se exponen a prolongado calentamiento en el aire a temperatura elevada.

5. Cuando los fosfonatos de este invento se utilizan con tiosinergistas son también antioxidantes efectivos para poliolefinas como polipropileno, polietileno, copolímero de etileno-propileno y otros. Cuando se utilizan en combinación con estabilizadores de UV resultan muy efectivos como estabilizadores frente a la luz. Son
10. también buenos estabilizadores en la elaboración de poliolefinas en donde la degradación térmica es especialmente intensa.

15. Los substratos de particular importancia son los polímeros olefínicos como el polietileno y el polipropileno. El polipropileno se estabiliza especialmente bien con los compuestos de este invento.

20. Por lo general, los estabilizadores de este invento se utilizan en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 5% en peso con respecto a la composición estabilizada, si bien esta proporción variará según el substrato particular y la aplicación. Una gama ventajosa está comprendida entre 0,05, aproximadamente, y 2%, aproximadamente, y especialmente entre 0,1 y alrededor del 1%.

25. Para la adición a substratos poliméricos los estabilizadores pueden combinarse antes de la polimerización o después de la polimerización, durante las operaciones usuales de elaboración, por ejemplo, mediante molturación en caliente, extruyéndose luego la composición, comprimiéndose o similar, para obtener, películas, fibras,

filamentos, esferas huecas y similares. Las propiedades estabilizadoras del calor de estos compuestos estabilizan ventajosamente al polímero frente a la degradación durante dicha elaboración a las altas temperaturas que por lo general se producen. Los estabilizadores pueden también

5. disolverse en disolvente apropiados y pulverizarse sobre la superficie de películas, tejidos, filamentos o similares para proporcionar una estabilización efectiva.

Estos compuestos pueden utilizarse también en

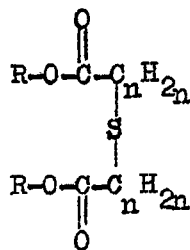
10. combinación con otros aditivos usuales conocidos como son los ésteres que contienen azufre, rebajadores del punto de congelación, inhibidores de la corrosión y el óxido, agentes dispersantes, emulgentes, agentes antiespumantes, negro de humo, aceleradores y otros agentes químicos

15. utilizados en la composición del caucho, plastificantes, estabilizadores del color, rellenos, agentes tensoactivos, di- y tri-alquil- y alquilfenil-fosfitos, estabilizadores frente al calor, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, antiozonantes, colorantes, pigmentos, agentes

20. quelantes metálicos, productos tintóreos y similares. Con frecuencia, combinaciones, como estas, particularmente los ésteres que contienen azufre, los fosfitos y/o los estabilizadores de luz ultravioleta producirán superiores resultados en ciertas aplicaciones a las previstas

25. por las propiedades de los componentes individuales.

La fórmula que sigue representa co-estabilizadores que son, en ciertos casos, muy útiles en combinación con los estabilizadores del invento:



5.

en la que

R es un grupo de alquilo con 6 a 24 átomos de carbono y

n es un número entero comprendido entre 1 y 6.

10.

Los compuestos de este tipo especialmente útiles son beta-tiodipropionato de dilaurilo y beta-tiodipropionato de distearilo. Los coestabilizadores antes indicados se utilizan en la cantidad comprendida entre 0,01 y 2% en peso del material orgánico y, de preferencia entre 0,1 y 1%.

15.

20.

Además de los aditivos antes indicados que pueden utilizarse en combinación con los compuestos de este invento es con frecuencia especialmente ventajoso utilizar también estabilizadores frente a la luz. Los estabilizadores frente a la luz se utilizan en una cantidad comprendida entre 0,01 y 5% en peso del material orgánico y de preferencia, de 0,1 a 1%.

25.

A continuación se exponen ejemplos ilustrativos de estabilizadores frente a la luz.

Absorbedores de UV y agentes de protección frente a la luz

2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, tales como, por ejemplo, los derivados de 5'-metilo, 3',5'-di-terciobutilo, 5'-terciobutilo, 5'-(1,1,3,3-tetrametil-butilo),

- 5-cloro-3',5'-di-tercibutilo, 5-cloro-3'-tercibutil-5'-metilo, 3'-secubutil-5'-tercibutilo, 3'-(alfa-metil-bencil)-5'-metilo, 3'-(alfa-metilbencil)-5'-metil-5-cloro, 4'-hidroxilo, 4'-metoxilo, 4'-octoxilo, 3',5'-di-terciamilo, 3'-metil-5'-carbometoxietilo o 5-cloro-3',5'-di-terciamilo.

2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alquil-s-triazinas, como, por ejemplo, los derivados de 6-etilo, 6-undecilo o 6-heptadecilo.

10. 2-hidroxi-benzofenonas, como, por ejemplo, los derivados de 4-hidroxilo, 4-metoxilo, 4-octoxilo, 4-decilo, 4-dodecilo, 4-benciloxilo, 4,2',4'-trihidroxilo o 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo.

15. 1,3-bis-(2'-hidroxi-benzoil)-bencenos, como, por ejemplo, 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloxi-benzoil)-benceno, 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octoxi-benzoil)-benceno y 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodecilo-benzoil)-benceno.

20. Esteres de ácidos benzoicos eventualmente sustituidos, como, por ejemplo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, di-benzoilresorcinol, bis-(4-tercibutil-benzoil)-resorcinol, benzoil-resorcinol, éster 2,4-di-tercibutil-fenílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico, éster octadecílico o éster 2-metil-4,6-di-tercibutilfenílico.

25. Acrilatos, como, por ejemplo, éster etílico o éster isoctílico de ácido alfa-ciano-beta,beta-difenil-acrílico, éster metílico de ácido alfa-carbometoxi-cinámico, éster metílico o éster butílico de ácido alfa-ciano-beta-metil-p-metoxi-cinámico y N-(beta-carbometo-

xi-vinil)-2-metil-indolina.

5. Compuestos de níquel, como, por ejemplo, complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol tal como el complejo 1:1 y 1:2, eventualmente con otros ligantes como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina; complejos de níquel de bis-[2-hidroxi-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-sulfona, como el complejo 2:1 eventualmente con otros ligantes como el ácido 2-etil-caproico; dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos de ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbencilfosfónico, como el éster metílico, etílico o butílico, el complejo de níquel de (2-hidroxi-4-metil-fenil)-undecil-cetonoxima y 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de níquel.

15. Diamidas de ácido oxálico, como, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida, 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida, 2-etoxi-5-terciarilbutil-2'-etil-oxanilida, 2-etoxi-2'-etil-oxalinilida, N,N'-bis-(3-dimetilamino-propil)-oxalamida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi y o- y p-etoxi-di-substituidas y mezclas de 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etil-oxanilida con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tercibutil-oxanilida.

25. Aminas estericamente interrumpidas, como, por ejemplo, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato y 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3-triaza-espiro-[4,5]decan-2,4-diona.

EJEMPLO 1

3,9-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-3,9-dioxo-  
-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-[5,5]undecano

5. Se fundió conjuntamente 27,2 gramos de penta-eritritol, 64 miligramos de hidruro de litio y 18,1 gramos de difenil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato y se calentó en atmósfera de nitrógeno a la presión atmosférica y a una temperatura de reacción de 160-180 durante 1 hora y media, y a presión reducida (12 mm de Hg) a 155-170° C durante 4 horas y media adicionales.
10. Durante este último período de calentamiento a presión reducida se separó de la mezcla reaccional, mediante destilación, el fenol generado de la reacción.
15. Se disolvió en 100 cc de benceno caliente el cristal de color claro obtenido y se lavó repetidamente con agua conteniendo un poco de ácido acético y luego con agua. Después de secado sobre sulfato sódico anhidro se separó por filtración el agente de secado y se liberó el filtrado límpido de disolvente mediante destilación a presión reducida. La trituración del residuo con éter caliente dió cristales blancos fundentes a 248-253° C.
20. La cristalización en isopropanol dió cristales blancos fundentes a 250-252° C. (compuesto 1).
25. Cuando se repite el procedimiento del ejemplo anterior utilizando difenil-3,5-di-tercioctil-4-hidroxibencilfosfonato el compuesto resultante es 3,9-bis-(3,5-di-tercioctil-4-hidroxibencil)-3,9-dioxo-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro[5,5]-undecano.

EJEMPLO 2.

1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-4,4-dimetil-1-oxo-  
-2,6-dioxa-1-fosfaciclohexano

- Se cargaron sucesivamente, bajo nitrógeno,
5. 22,6 gramos de difenil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfonato, 0,3 gramos de metilato sódico y 5,2 gramos de 2,2-dimetil-1,3-propandiol y se calentó a 160-180° C. durante 1 hora a la presión atmosférica y luego a
10. 182-198° C bajo presiones reducidas, inicialmente a 15 mm de Hg y por último a 2 mm de Hg. Durante el calentamiento a presión reducida se separó el fenol generado mediante destilación. El residuo vitreo se cristalizó dos veces en ciclohexano, lo que dió cristales blancos fundentes a 136°-137° C (compuesto 2).
15. De modo análogo se obtiene 1-(3,5-di-terciocetil-4-hidroxi-bencil)-1-oxo-2,6-dioxa-1-fosfaciclohexano substituyendo en el ejemplo anterior, el 1,3-propandiol por 2,2-dimetil-1,3-propandiol y el difenil-3,5-di-terciocetil-4-hidroxi-bencilfosfonato por difenil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato.
- 20.

EJEMPLO 3.

1(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-1-oxo-2,5-dioxa-  
-1-fosfacicilopenteno

- El compuesto de este ejemplo se obtuvo siguiendo sustancialmente el mismo procedimiento del ejemplo 2,
25. substituyendo el etilenglicol por 2,2-dimetil-1,3-propandiol en dicho ejemplo 2. Después de cristalización en una mezcla disolvente de ciclohexanobenceno se obtuvo el producto en forma de cristales blancos fundentes a 166-

-169°C (compuesto 3).

5. De modo análogo se obtiene el 1-(3,5-di-terciamil-4-hidroxibencil)-3-metil-1-oxo-2,5-dioxa-1-fosfaciclo-pentano substituyendo, en el ejemplo 2, el 1,2-propandiol por 2,2-dimetil-1,3-propandiol y difenil-3,5-di-terciamil-4-hidroxibencilfosfonato por difenil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.

#### EJEMPLO 4.

##### Prueba de envejecimiento en horno

10. Se combinó a fondo polvo de polipropileno sin estabilizar (Herculos Profax 6501) con los estabilizadores expuestos en la Tabla 1. Luego se molió el material mezclado en un molino de dos rodillos a 182°C durante 10 minutos, después de cuyo tiempo se laminó con el molino
15. el polipropileno sin estabilizar y se dejó enfriar.
- Luego se cortó la lámina de polipropileno en pequeños trozos y se prensó durante 7 minutos en una prensa hidráulica a 218°C y 140 kg/cm<sup>2</sup> de presión. Se cortó en pequeñas placas la lámina resultante de 25 mil
20. (0,6 mm) de espesor y se probó su resistencia al envejecimiento acelerado en un horno tubular a 150°C. Este horno contiene tubos de vidrio cilindricos dispuestos en sentido horizontal. Se hizo pasar aire por los tubos a una velocidad de 400 pies cúbicos (11 metros cúbicos)
25. por minuto. Cuando las placas mostraron los primeros signos de descomposición (por ejemplo, agrietamiento o bordes quemados) se consideraron falladas. Los datos obtenidos se exponen en la Tabla 1 que sigue.

TABLA I

Envejecimiento en horno de polipropileno a 150°C.

|     | <u>Estabilizador</u>                                       | <u>Horas hasta el fallo</u> |
|-----|--|-----------------------------|
|     | 0,25% del compuesto 1 +<br>0,5% del estabilizador A de UV  | 56                          |
| 5.  | 0,1% del compuesto 1 +<br>0,3% de dilauryltiodipropionato  | 560                         |
|     | 0,25% del compuesto 2 +<br>0,5% del estabilizador A de UV  | <27                         |
|     | 0,1% del compuesto 2 +<br>0,3% de disteariltiodipropionato | 320                         |
|     | 0,25% del compuesto 2                                      | <27                         |
| 10. | ninguno  | 3                           |

El estabilizador A de UV es el 2-(2-hidroxi-3,5-di-terci-butil-fenil)-5-clorobenzotriazol; este compuesto no afecta de forma significativa el envejecimiento en horno del polipropileno.

15.

EJEMPLO 5.

Prueba de exposición a la luz artificial

Las muestras preparadas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 4 se probaron también frente a la estabilidad de la luz. Esta prueba se llevó a cabo en una unidad FS/BL, básicamente del diseño de American Cyanamid, que comprende 40 tubos fluorescentes de luz solar y luz negra alternados (20 de cada luz). Se montaron las placas de 25 mil (0,6 mm) sobre portacartulinas de IR de 3 x 1 pulgada (7,6 cm x 2,5 cm) con ventanas de 1/4" x 1" (0,6 x 2,5 cm) y se dispusieron sobre un tambor giratorio separado 2 pulgadas (5,08 cm) de las lámparas de la unidad FS/BL. Se anotó el tiempo en horas

20.

25.

frente a la fragilidad. Esto se determinó cuando se agrietó la muestra al doblarla 180°.

Los resultados de la prueba expuestos en la Tabla II se obtuvieron siguiendo el procedimiento antes descrito. Las cantidades de aditivos se expresan en porcentajes ponderales basados en el peso del polímero.

TABLA II

Polipropileno

Exposición a la luz artificial

| 10. | <u>Estabilizador</u>           | <u>Horas con respecto a la fragilidad</u> |
|-----|--------------------------------|---|
|     | 0,25% del Compuesto 1 +        | 1200 ±                                    |
|     | 0,5% del estabilizador A de UV | 1500 ±                                    |
|     | 0,25% del compuesto 2 +        |   |
|     | 0,5% del estabilizador A de UB | 1175                                      |
| 15. | 0,25% del compuesto 2          | 150                                       |

± Estos dos resultados se obtuvieron con tiempos diferentes.

EJEMPLO 6.

Nylon 6

20. Se mezclaron 50 gramos de caprolactama con el 5% de su peso de ácido aminocaproico y 0,5% de su peso del compuesto 2 y se polimerizó la mezcla bajo un flujo de nitrógeno de elevada pureza durante 6 horas a 256°C. Luego se enfrió el polímero con hielo seco,

25. se partió en pequeños trozos con un martillo y se molturó hasta 10 mallas en un molino Wiley. Luego se lavaron los gránulos resultantes 5 veces con agua destilada, previamente hervida, a 100°C bajo atmósfera de flujo de nitrógeno. Se secó el material resultante a 105°C durante

24 horas bajo un vacío de 0,3 mm de Hg. A continuación se registraron los colores Gardner de los gránulos.

5. Se determinaron luego las viscosidades iniciales relativas de soluciones de ácido sulfúrico al 1%. Se envejecieron los gránulos en horno en una cubeta de pesaje de aluminio con un horno de corriente forzada a 140°C durante 65 horas. Se determinaron de nuevo las viscosidades y se calcularon como una retención porcentual de las viscosidades iniciales. Antes y después del envejecimiento en horno se registraron los colores como colores Gardner. El nylon 6 con el estabilizador del compuesto 2 presente se degradó menos, con el envejecimiento en horno, según se desprende de las mediciones de la viscosidad, que el nylon 6 sin estabilizador.
10. Se llevaron a cabo pruebas de emanación de gas sobre los gránulos envueltos en una bolsa de tejido de nylon sin estabilizar mediante su exposición durante 20 ciclos ininterrumpidos en una cámara de emanación de gas AATCC. Los cambios de color se evaluaron visualmente.
15. Cuando se utilizó el compuesto 2, en calidad de estabilizador, el color del nylon resultó blanco tanto durante la polimerización como después del lavado.
20. Todos los resultados se exponen en la Tabla III.

25. EJEMPLO 7.

Nylon 66

Se mezclaron 39,3 gramos de sal de nylon 66 con 0,177 gramos de diacetato de hexametildiamina y 0,183 gramos del compuesto 1. Se polimerizó la mezcla bajo flujo

de nitrógeno de elevada pureza durante una hora a 180°C y una hora a 280°C. y por último media hora bajo vacío. Después de enfriar se extrajo el tapón de nylon del tubo de polimerización de vidrio rompiendo el tubo. Luego se

5. enfrió el tapón con hielo seco, se rompió con un martillo en trozos pequeños y se molturó en un molino Wiley hasta obtener gránulos de 10 mallas.

Se determinaron inicialmente las viscosidades específicas de una solución de ácido sulfúrico al 1%. Luego se envejecieron en horno en una cubeta de pesaje de aluminio en un horno de corriente forzada a 140°C durante 65 horas. Después de este envejecimiento se determinaron nuevamente las viscosidades específicas de una solución de ácido sulfúrico y se determinó la retención porcentual de las viscosidades específicas originales. El nylon 66 con el estabilizador del compuesto 1 presente retuvo mucho más de su viscosidad original, presentando una degradación mucho menor que cuando no estuvo presente el estabilizador.

10.

15.

20. Los resultados se exponen en la Tabla IV.

TABLA III.

Estabilización de Nylon 6 con el compuesto 2

siguiendo el ejemplo 6

|  | <u>Compuesto 2</u> | <u>Sin estabilizador</u> |
|--|--------------------|--------------------------|
| 25. Viscosidad relativa inicial después de la polimerización del Nylon 6 | 1,83               | 1,84                     |

Compuesto 2 Sin estabilizador

Retención porcentual de la viscosidad relativa inicial después de 65 horas de envejecimiento en horno a 140°C.

|    |  |    |    |
|----|--|----|----|
| 5. |  | 84 | 69 |
|----|--|----|----|

Colores Gardner<sup>1</sup> de los gránulos de polímero después de

|     |                                 |   |     |
|-----|---------------------------------|---|-----|
| 10. | a) Polimerización               | 2 | 1   |
|     | b) 65 horas a 140°C             | 6 | 6,5 |
|     | c) Prueba de emanaciones de gas | 4 | 1   |

<sup>1</sup> La escala de color Gardner vá de 1 a 16. A mayor valor de color mas descolorida es la muestra. Las normas de color se pueden obtener de los Laboratorios Gardner.

TABLA IV

20. Estabilización de Nylon 66 con el compuesto 1 siguiendo el ejemplo 7

| Estabilizador   | <u>Viscosidad específica</u> |   |
|-----------------|------------------------------|---|
|                 | Inicial                      | % de retención después de envejecimiento en horno durante 65 horas a 140°C. |
| 25. Compuesto 1 | 1,15                         | 94  |
| Ninguno         | 1,18                         | 65  |

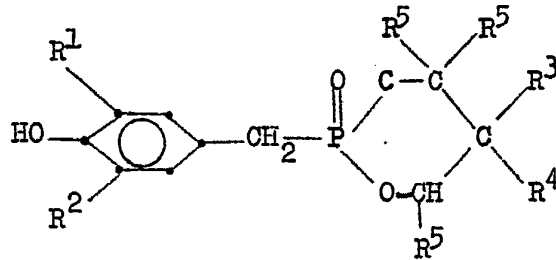
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se do-  
ckaran nuevas y de propia invención las siguientes reivin-  
dicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A.  
nº 421.173 del 3 de Diciembre de 1973

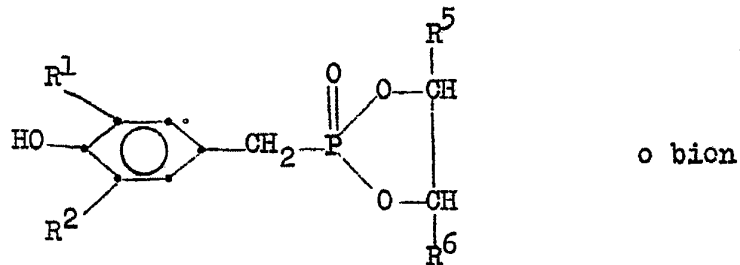
5.

1. Un método para estabilizar un material or-  
gánico sujeto a deterioro oxidativo y térmico, caracteri-  
zado porque comprende combinar el citado material orgánico  
con 0,01 a 5% en peso de espirofosfonato fenólico mono- y  
bifenólico que presenta la fórmula

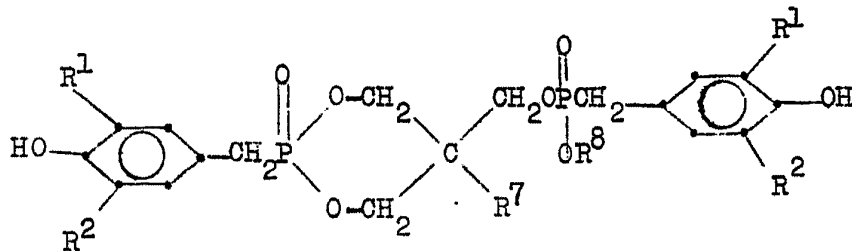
10.



15.

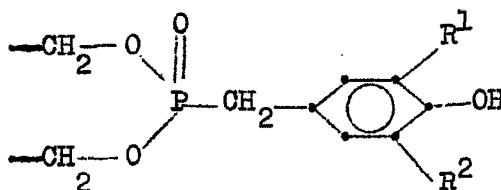


20.



on donde

- $R^1$  es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,  
 $R^2$  es alquilo terciario de 4 a 8 átomos de carbono,  
 $R^3$  y  $R^4$  representan, independientemente, hidrógeno o alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, o  
5.  $R^3$  y  $R^4$  representan, juntos, el grupo que tiene la fórmula



10.  $R^5$  y  $R^6$  representan, independientemente, hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo, y con la condición de que cada  $R^5$  no sean iguales, o  
 $R^5$  y  $R^6$  representan, juntos tetrametileno,  
15.  $R^7$  es alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, y  
 $R^8$  es alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, fenilo o fenilo substituido por un grupo de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono.  
20. 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse como estabilizadores aquellos compuestos según la reivindicación 1, en que  
25.  $R^1$  es metilo o butilo terciario,  
 $R^2$  es butilo terciario,  
 $R^3$  y  $R^4$  representan, independientemente, hidrógeno o alquilo inferior con 1 a 4 átomos de car-

- bono,  
R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan, independientemente, hidrógeno o alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono,  
bono,
5. R<sup>7</sup> es metilo, etilo o n-propilo, y  
R<sup>8</sup> es fenilo, toliilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado en que más particularmente se seleccionan como estabilizadores aquellos compuestos según la reivindicación 1 en que
10. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son butilo terciario,  
R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan, independientemente, hidrógeno o metilo,  
R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan, independientemente, hidrógeno o metilo, y  
15. R<sup>8</sup> es fenilo.
4. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque, además de dicho estabilizador, se constituye la composición con uno o más aditivos usuales.
20. 5. Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque en calidad de aditivo conocido y usual se prefiere un estabilizador frente a la luz y se incorpora en una cantidad comprendida entre 0 y 5% en peso.
25. 6. Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque, además del citado estabilizador, se constituye la composición en 0 a 2% en peso de un éster que contiene azufre, de preferencia, beta-tiodipropionato de dilaurilo o distearilo.

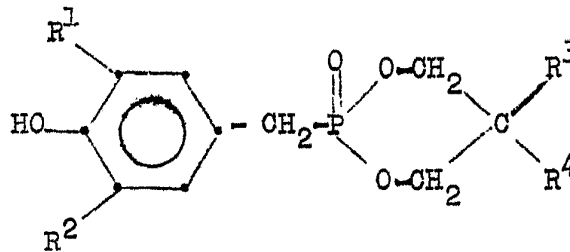
7. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el material orgánico es una poliamida,

8. Un método según la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el material orgánico es una poliolefina.

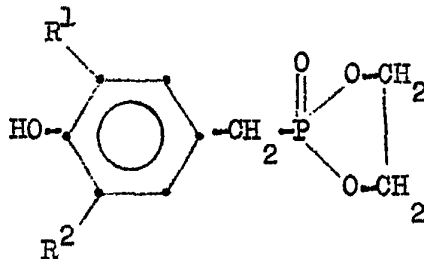
5.

9. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende constituirse la composición con un estabilizador que tiene la fórmula

10.



15.



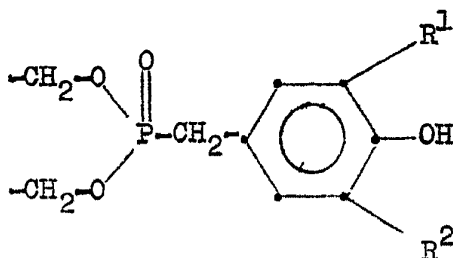
en donde

20.

$R^1$  y  $R^2$  representa, independientemente, grupos de alquilo terciario con 4 a 8 átomos de carbono,

$R^3$  y  $R^4$  representan alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o

$R^3$  y  $R^4$  representan, juntos, el grupo que tiene la fórmula



5. 10. Un método para estabilizar un material orgánico sujeto a deterioro oxidativo y térmico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 Diciembre de 1974

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MCRA