

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

19 ES	11 NUMERO 44 5315	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 19 FEB. 1976	



ESPAÑA

Case 3-9797/CGM 129/1+2/+

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
2155/75 12231/75	20 Febrero 1975 20 Septiembre 1975	Suiza Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K5/52; C08L23/02	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIOLEFINAS ESTABILIZADAS CONTRA EL DETERIORO TERMOOXIDATIVO"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Horst Zinke - Dr. Hans Joachim Lorenz - Helmut Linhart		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al empleo de sistemas estabilizadores a base de fosfitos de triarilo y fenoles en la estabilización de poliolefinas contra el deterioro termooxidativo, así como a las poliolefinas estabilizadas con ellos.

Conocido es el uso de los triésteres del ácido fosforoso como estabilizadores en las poliolefinas. Igualmente se ha expuesto (por ejemplo, en J. Voigt, "Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme", primera edición, Springer-Verlag 1966, página 323) la combinación de ésteres de ácido fosforoso con otros oxidantes como su forma preferida de empleo.

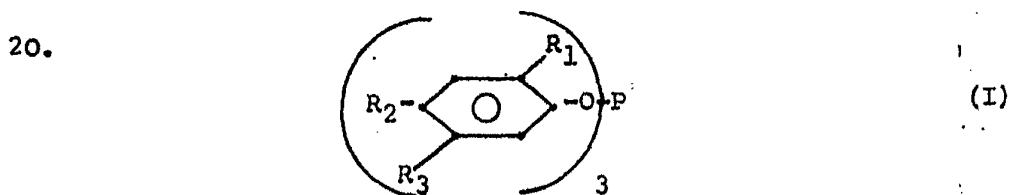
Se conoce principalmente por la patente norteamericana 3.558.554 el uso en las poliolefinas de la combinación triple "fosfito con grupos arílicos" - "compuestos fenólicos" - "ésteres tiodialifáticos".

Entre los "fosfitos con grupos arílicos" se hallan muchos fosfitos de sustitución mixta (asimétricos), o sea tales que incurren en reacciones de transesterificación intermoleculares, son líquidos y se hidrolizan con facilidad, lo que conduce a mala estabilidad de almacenamiento y mala actividad producible. Además, con la adición de ésteres tiodialifáticos en circunstancias de la elaboración es frecuente observar decoloraciones.

5. De la patente británica 1.078.772 se desprende que la mezcla de fosfitos arilados y fenoles orto-substituídos manifiesta en las poliolefinas actividad estabilizadora muy buena. Esta buena actividad se atribuye al sustituyente orto en el componente fenólico.

10. Por otra parte, en la patente norteamericana 3.533.989 se describe como estabilizador para las poliolefinas la combinación doble especial de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol con Polygard (fosfitos de tris-p-nonil-fenilo). En la misma patente se indica el empleo de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metilfenilo), eventualmente en combinación con Polygard. Ambas combinaciones contienen Polygard, el cual, como los fosfitos
15. mencionados antes, constituye un líquido oleoso con los inconvenientes que se han descrito.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que una clase limitada de fosfitos de triarilo simétricos, de la fórmula general I



en la que

25. R_1 es butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo y uno de los símbolos R_2 y R_3 es hidrógeno, mientras el otro es hidrógeno,

metilo, butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo, en combinación con antioxidantes desarrolla una actividad especial en las poliolefinas contra las reacciones de degradación y reticulación que normalmente se producen en la elaboración de las poliolefinas.

Esta actividad especial se exterioriza principalmente en la excelente incolorabilidad del polímero que se obtiene, lo cual constituye un progreso, como estado de la técnica, respecto a la combinación triple descrita en la patente norteamericana 3.558.554. Además, se logra mejor actividad respecto a las combinaciones con fosfitos asimétricos descritas en la patente norteamericana 3.558.554 o respecto a las combinaciones con fosfito de tris-p-nonil-fenilo descritas en la patente norteamericana 3.553.989.

Los compuestos de la fórmula I pueden, junto con uno o varios de los compuestos fenólicos, emplearse por separado o en combinación entre sí. Los fosfitos utilizables según este invento constituyen la mayoría de las veces cuerpos sólidos cristalizados, que son sumamente estables también contra la hidrólisis, si se los compara con el amplio círculo de los fosfitos conocidos hoy día.

En la fórmula I, los símbolos tienen de preferencia el significado siguiente:

R_1 : butilo terciario o 1,1-dimetilpropilo y uno de los símbolos

R₂ y R₃: hidrógeno,
mientras el otro es hidrógeno, metilo,
butilo terciario o 1,1-dimetilpropilo.

Con especial preferencia significan

5. R₁ butilo terciario
y uno de los símbolos

R₂ y R₃ hidrógeno,
mientras el otro es hidrógeno, metilo
o butilo terciario.

10. Compuestos de la fórmula I particularmente
aptos son, por ejemplo:

el fosfito de tris-(2,5-ditercibutilfenilo)

el fosfito de tris-(2-tercibutilfenilo)

el fosfito de tris-(2-fenilfenil)

15. el fosfito de tris- $\overline{2}$ -(1,1-dimetilpropil)-fenilo $\overline{7}$

el fosfito de tris- $\overline{2}$,4-di-(1,1-dimetilpropil)-fenilo $\overline{7}$

el fosfito de tris-(2-ciclohexilfenilo)

el fosfito de tris-(2-tercibutil-4-fenilfenilo)

o en particular también

20. el fosfito de tris-(2,4-ditercibutilfenilo).

Como ejemplos de compuestos fenólicos cabe
mencionar:

1. 2,6-dialquilfenoles simples, como, por ejemplo,

el 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol,

25. el 2,6-di-tercibutil-4-metoximetilfenol o

el 2,6-di-tercibutil-4-metoxifenol.

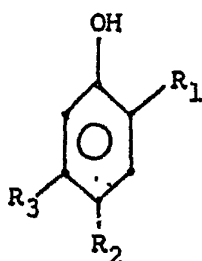
2. Bisfenoles, como, por ejemplo,
el 2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol)
el 2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-etilfenol)
el 2,2'-metilen-bis- $\sqrt[4]{4}$ -metil-6-(alfa-metilciclo-
5. hexil)-fenol $\sqrt{7}$
el 1,1-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-butano
el 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-butano
10. el 2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-
-propano,
el 1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metil-
fenil)-butano
el 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
15. -4-n-dodecilmercapto-butano
el 1,1,5,5-tetra-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metil-
fenil)-pentano
el bis- $\sqrt[3]{3}$,3-bis-(3'-tercibutil-4'-hidroxifenil)-buti-
rato de etilenglicol
20. el 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)-3-(n-dodecil-
tio)-butano o
el 4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol).
3. Hidroxibencil-aromáticos, como, por ejemplo,
el 1,3,5-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-
25. -2,4,6-trimetilbenceno
el éster dioctadecílico del ácido 2,2-bis-(3,5-di-
-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico

- el isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilo) o
el éster dietílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico.
5. 4. Amidas del ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico, como, por ejemplo,
la 1,3,5-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-propionil)-hexahidro-s-triacina o
la N,N'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-propionil)-hexametildiamina.
10. 5. Esteres del ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes monovalentes o polivalentes, como, por ejemplo, con metanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, etilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita o tris-hidroxietil-isocianurato.
15. 6. Compuestos espiro, como, por ejemplo,
espiro-diacetales o espiro-dicetales difenólicos, como el 2,4,8,10-tetraoxaspiro- $\langle 5,5 \rangle$ -undecano sustituido en posición 3 o 9 con radicales fenólicos; por ejemplo,
el 3,9-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro- $\langle 5,5 \rangle$ -undecano o
el 3,9-bis- $\langle 1,1$ -dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil \rangle -2,4,8,10-tetraoxaspiro- $\langle 5,5 \rangle$ -undecano.
20. 25.

Compuestos fenólicos particularmente preferidos son:

- el 1,3,5-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-
-2,4,6-trimetilbenceno
5. el tetra- $\overline{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-pro-
pionato $\overline{7}$ de pentaeritrita
- el éster n-octadecílico de ácido beta-(3,5-di-terci-
butil-4-hidroxifenil)-propiónico
10. el beta- $\overline{4}$ -hidroxi-3,5-di-tercibutil-fenil $\overline{7}$ -propio-
nato de tiodietilenglicol
- el 2,6-di-tercibutil-4-metil-fenol y
- el 3,9-bis- $\overline{1}$,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxif-
enil)-etil $\overline{7}$ -2,4,8,10-tetraoxaspiro- $\overline{5,5}$ -undecano.

15. La preparación de los compuestos de la fór-
mula I puede efectuarse por métodos conocidos; por ejemplo,
mediante reacción de un fenol de la fórmula II



20. con tricloruro de fósforo, sin disolvente a 20-250° C o
en un disolvente aprótico inerte y en presencia de una
base orgánica, o bien mediante reacción de un compuesto
de la fórmula II con fosfito de trifenilo, de preferencia
25. sin disolvente, en presencia de un catalizador básico.

Los compuestos que se obtienen son purificados por recristalización en un disolvente apropiado o una mezcla de disolventes apropiada.

5. Con la mezcla estabilizadora de este invento pueden estabilizarse, por ejemplo, las poliolefinas siguientes:
1. Polímeros que se derivan de hidrocarburos monoinsaturados, como las poliolefinas; por ejemplo, polietileno de densidad baja y alta, que eventualmente puede estar reticulado, polipropileno, poliisobutileno, polimetilbuteno-1 o polimetilpenteno-1.
 10. 2. Mezclas de los homopolímeros mencionados en 1, como, por ejemplo, mezclas de polipropileno y polietileno, de polipropileno y polibuteno-1 y de polipropileno y poliisobutileno.
 15. 3. Copolímeros de los monómeros que forman la base de los homopolímeros mencionados en 1, como los copolímeros de etileno-propileno, de propileno-buteno-1, de propileno-isobutileno y de etileno-buteno-1, lo mismo que los terpolímeros de etileno y propileno
 20. con un dieno, como, por ejemplo, hexadieno, di-cic. o-pentadieno o etiliden-norborneno.

25. La mezcla estabilizadora de este invento se incorpora en concentración de 0,005 a 5 %, preferentemente de 0,01 a 1 % y en especial de 0,05 a 0,5 %, calculada en relación al material que se estabiliza. El fos-

fito de triarilo y el antioxidante fenólico se incorporan en la relación de 10:1 a 1:5, preferentemente de 5:1 a 1:2 y en especial de 3:1 a 1:1. La incorporación puede efectuarse por diversos métodos; por ejemplo, mediante mixturación en seco del polímero con uno, a lo menos, de los compuestos de este invento y un antioxidante fenólico y elaboración consecutiva en amasadora, laminadora-mezcladora o extrusora. Dichos aditivos pueden aplicarse también en forma de una solución o dispersión al polímero, y en ese caso se evapora ulteriormente el disolvente.

5.

10.

Como ejemplos de otros aditivos que pueden aplicarse junto con la combinación de este invento cabe señalar:

15.

1. Los derivados de aminoarilo, como, por ejemplo,

la fenil-1-naftilamina,

la fenil-2-naftilamina,

la N,N'-di-fenil-p-fenilendiamina,

la N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina,

20.

la N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina,

la N,N'-di-secubutil-p-fenilendiamina,

la 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,

la 6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,

el mono- y di-octiliminodibencilo,

25.

la 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada,

la difenilamina octilada,

la difenilamina nonilada,

- la N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina,
- la N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina,
- la N,N'-di-secuoctil-p-fenilendiamina,
- la N-fenil-N'-secuoctil-p-fenilendiamina,
- 5. la N,N'-di-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina,
- la N,N'-dimetil-N,N'-di-(secuoctil)-p-fenilendiamina,
- la 2,6-dimetil-4-metoxianilina,
- la 4-etoxi-N-secubutilanilina,
- el producto de condensación de difenilamina-acetona,
- 10. la aldol-1-naftilamina y
- la fenotiacina.

Al utilizar este grupo hay que contar con fenómenos de decoloración.

2. Absorbedores de UV y agentes antiactínicos

- 15. 2.1. 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, como, por ejemplo, el derivado de 5'-metilo, 3',5'-di-tercibutilo, 5'-tercibutilo, 5'-(1,1,3,3-tetrametilbutilo), 5-cloro-3',5'-di-tercibutilo, 5-cloro-3'-tercibutil-5'-metilo, 3'-secubutil-5'-tercibutilo,
- 20. 3'-alfa-metilbencil-5'-metilo, 3'-alfa-metilbencil-5'-metil-5-cloro, 4'-hidroxi, 4'-metoxi, 4'-octoxi, 3',5'-di-terciamilo, 3'-metil-5'-carbometoxietilc 5-cloro-3',5'-di-terciamilo.
- 25. 2.2. 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alkuil-s-triacinas, como, por ejemplo, el derivado de 6-etilo, 6-heptadecilo o 6-undecilo.

- 2.3. 2-hidroxibenzofenonas, como, por ejemplo,
el derivado de 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octoxi,
4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-
trihidroxi o 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo.
5. 2.4. 1,3-bis-(2'-hidroxibenzoil)-bencenos, como, por
ejemplo,
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloxi-benzoil)-benceno,
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octiloxi-benzoil)-benceno y
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodeciloxi-benzoil)-ben-
ceno.
- 10.
- 2.5. Esteres de ácidos benzoicos, eventualmente substi-
tuidos, como, por ejemplo,
el salicilato de fenilo,
el salicilato de octilfenilo,
la dibenzoilresorcina,
15. la bis-(4-tercibutilbenzoil)-resorcina,
la benzoilresorcina,
el éster 2,4-di-tercibutilfenílico del ácido
3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico,
20. el éster 2,4-di-tercibutiloctadecílico del ácido
3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico o
el éster 2-metil-4,6-di-tercibutilfenílico del
ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico.
- 2.6. Acrilatos, como, por ejemplo,
25. el éster etílico o isoctílico del ácido alfa-ciano-
-beta,beta-difenilacrílico,

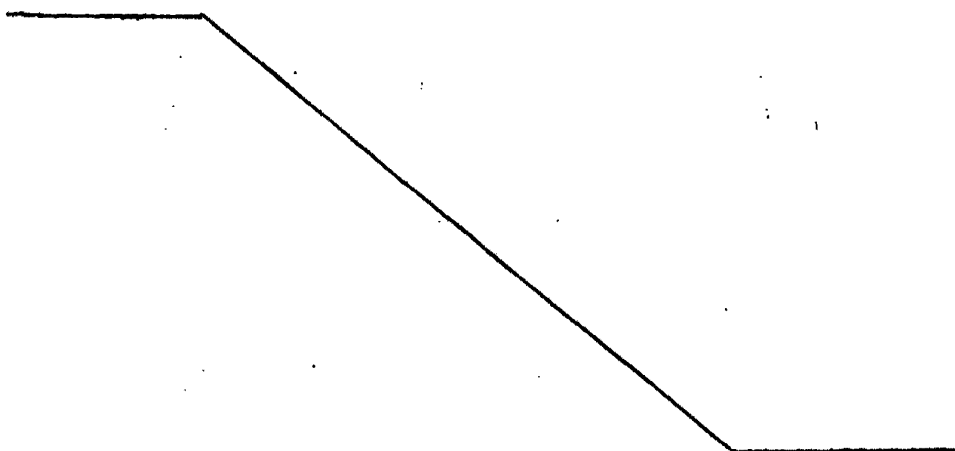
- el éster metílico del ácido alfa-carbometoxi-cinámico,
el éster metílico o butílico del ácido alfa-ciano-beta-metil-p-metoxi-cinámico y
la N-(beta-carbometoxivinil)-2-metil-indolina.
- 5.
- 2.7. Compuestos de níquel, como, por ejemplo,
los complejos de níquel del 2,2'-tio-bis- $\sqrt{4}$ -(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol $\sqrt{7}$, como el complejo 1:1
o el 1:2, eventualmente con ligandos suplementarios como la n-butilamina, la trietanolamina o
la N-ciclohexil-di-etanolamina,
los complejos de níquel de la bis- $\sqrt{2}$ -hidroxi-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil $\sqrt{7}$ -sulfona, como
el complejo 2:1, eventualmente con ligandos
suplementarios como el ácido 2-etilcaprónico,
el dibutilditiocarbamato de níquel,
las sales de níquel de ésteres monoalquílicos de
ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbencil-fosfónico,
como las del éster metílico, etílico o
butílico,
los complejos de níquel de cetoximas, como los
de la 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecilcetonoxima,
el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de níquel
o el isopropilxantogenato de níquel.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 2.8. Aminas impedidas estéricamente, como, por ejemplo,
la 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
la 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

el sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo) y la 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triaza-spiro-[4,5]-decan-2,4-diona.

- 2.9. Diamidas de ácido oxálico, como, por ejemplo,
5. la 4,4'-di-octiloxi-oxanilida,
la 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,
la 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,
la 2-etoxi-2'-etil-oxanilida,
la N,N'-bis-(3-dimetilaminopropil)-oxalamida,
10. la 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etil-oxanilida y su mezcla con la 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tercibutil-oxanilida y mezclas de oxanilidas orto- y para-metoxi-disubstituidas, así como orto- y para-etoxi-disubstituidas.
15. 3. Desactivadores de metal, como, por ejemplo,
- la oxanilida,
la dihidracida de ácido isoftálico,
la bis-fenilhidracida de ácido sebácico,
la dihidracida de ácido bis-benciliden-oxálico,
20. la dihidracida de ácido N,N'-diacetil-adípico,
la dihidracida de ácido N,N'-bis-saliciloil-oxálico,
la N,N'-bis-saliciloilhidracina,
la N,N'-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilpropionil)-hidracina,
25. la N-saliciloil-N'-salicilalhidracina,
el 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol y
la dihidracida de ácido N,N'-bis-salicilol-tiopropiónico.

4. Coestabilizadores básicos, como, por ejemplo, las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos superiores; por ejemplo, estearato, de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio.
5. Agentes de nucleación, como, por ejemplo, el ácido 4-tercibutilbenzoico, el ácido adípico y el ácido difenilacético.
6. Otros aditivos, como, por ejemplo, deslizantes (como el alcohol estearílico, especialmente preferido), materias de relleno (hollín, amianto, caolín, talco, fibras de vidrio), pigmentos, aclaradores ópticos, ignífugos y antiestáticos.

15. El invento se describe más detalladamente en los ejemplos que siguen. En ellos los porcentajes (%) significan porcentajes en peso calculados respecto al material que se ha de estabilizar.



Ejemplo I

5. Se mezclan en seco 100 partes de polietileno no estabilizado, de alta densidad y peso molecular 500.000 aproximadamente ("Lupolen 5260 Z", en forma de polvo; de la firma BASF), con 0,05 partes cada vez de tetra- β -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato γ de pentaeritrita y 0,1 parte de uno de los estabilizadores que figuran en las Tablas 1 ó 2 que siguen. Las mezclas se amasan durante 20 minutos a 220° C y con 50

10. r.p.m. en un plastógrafo Brabender. Durante este tiempo se registra continuamente como momento de torsión la resistencia a la amasadura. A causa de la reticulación del polímero se produce en el curso del período de amasadura, después de una constancia inicial, un

15. rápido incremento del momento de torsión. La actividad de los estabilizadores se exterioriza en una prolongación del tiempo de constancia.

20. A continuación se retiran del plastógrafo las mezclas y se las comprime en una prensa para placas, a 260° de temperatura de las placas, para formar placas de 1 mm de espesor, las cuales se dictaminan visualmente según su aspecto de color. Para el criterio de color de las Tablas 1 y 2 se empleó una escala cromática empírica en la que 5 significa incolorabilidad, 4 una coloración ligera, apenas perceptible, y 3, 2, 1 y <1 una coloración sucesivamente más intensa.

25.

Tabla 1

Actividad de las combinaciones estabilizadoras
según este invento

	Estabilizador de fosfito	Tiempo, en minutos, hasta el cambio del momento de torsión	Calificación del color de las placas
5.	ninguno	3 1/2	5
10.	fosfito de tris-(2,4-di-tercibutil-fenilo)	10	4-5
	fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metil-fenilo)	10 1/2	4
	fosfito de tris-(2-tercibutil-5-metil-fenilo)	9	4

15.

Tabla 2

Actividad de los trifosfitos asimétricos descritos
en la patente norteamericana 3.558.554

	Estabilizador de fosfito	Tiempo, en minutos, hasta el cambio del momento de torsión	Calificación del color de las placas
20.	ninguno	3 1/2	5
25.	fosfito de di-n-butil-(2-tercibutil-4-metil-fenilo)	4	4
	fosfito de di-fenil-(2-tercibutil-4-metil-fenilo)	4 1/2	4-5
	fosfito de di-n-butil-(2,6-di-tercibutil-4-metil-fenilo)	6 1/2	4-5 (moteado, no homogéneo)

De los datos de las Tablas 1 y 2 se desprende que los fosfito de triarilo de la fórmula I expuestos en la Tabla 1 despliegan en las poliolefinas una actividad muy buena, comparada con la de los productos de comparación que figuran en la Tabla 2. Principalmente, el empleo conjunto de tiodipropionato de dilaurilo conduce a una masa sintética de malas propiedades de color.

Ejemplo II

Se mezclan en seco 100 partes de polietileno no estabilizado, de alta densidad y con peso molecular de 500.000 aproximadamente ("Lupolen 5260 Z", en forma de polvo; de la firma BASF), con 0,1 parte cada vez de tiodipropionato de dilaurilo y los estabilizadores de la Tabla 3 que sigue. Las mezclas se amasan durante 20 minutos en un plastógrafo Brabender, a 220° C y con 50 r.p.m. Durante este tiempo se registra continuamente como momento de torsión la resistencia a la amasadura. Por causa de la reticulación del polímero se produce en el curso del período de amasadura, después de una constancia inicial, un rápido incremento del momento de torsión. La actividad de los estabilizadores se exterioriza en una prolongación del tiempo de constancia. A continuación se retiran del plastógrafo las mezclas y se las comprime en una prensa para placas, a 260° C de temperatura de las placas, para formar placas de 1 mm de espesor, las cuales se juzgan visualmente en el aspecto del color. Para la calificación cromática de la Tabla 3 se empleó una escala cromática empírica en la que 5 significa falta de color, 4 una coloración ligera, apenas perceptible, y 3, 2, 1 y 1 una coloración sucesivamente más intensa.

Tabla 3

	Partes y estabilizador	Tiempo, en minutos, hasta el cambio del momento de torsión	Calificación de las placas prensadas
5.	0,05 partes de tetra-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrita	2 1/2	1
10.	0,05 partes de tetra-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrita + 0,1 parte de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metil-fenilo)	5	<1
15.	0,05 partes de tetra-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrita + 0,1 parte de fosfito de tris-(2,4-di-tercibutil-fenilo)	6	<1
	0,05 partes de 1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano	5 1/2	<1
20.	0,05 partes de 1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano + 0,1 parte de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metil-fenilo)	9	<1
	0,05 partes de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol	5	<1
25.	0,05 partes de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol + 0,1 parte de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metil-fenilo)	10 1/2	<1

Los resultados demuestran que, independientemente del antioxidante que se emplee, con el empleo al mismo tiempo de tiodipropionato de dilaurilo se obtiene una masa sintética con propiedades de color malas y en parte tiempos de constancia malos.

Ejemplo III

Se mezclan en seco 100 partes de polietileno no estabilizado, de alta densidad y con peso molecular de 500.000 aproximadamente ("Lupolen 5260 Z", en forma de polvo; de la firma BASF), con los estabilizadores de la Tabla 4 que sigue, en las concentraciones que allí se indican. Las mezclas se amasan durante 20 minutos en un plastógrafo Brabender, a 220° C y con 50 r.p.m. Durante este tiempo se registra continuamente como momento de torsión la resistencia a la amasadura. Por causa de la reticulación del polímero, se produce en el curso del período de amasadura, después de constancia inicial, un rápido incremento del momento de torsión. La actividad de los estabilizadores se exterioriza en una prolongación del tiempo de constancia.

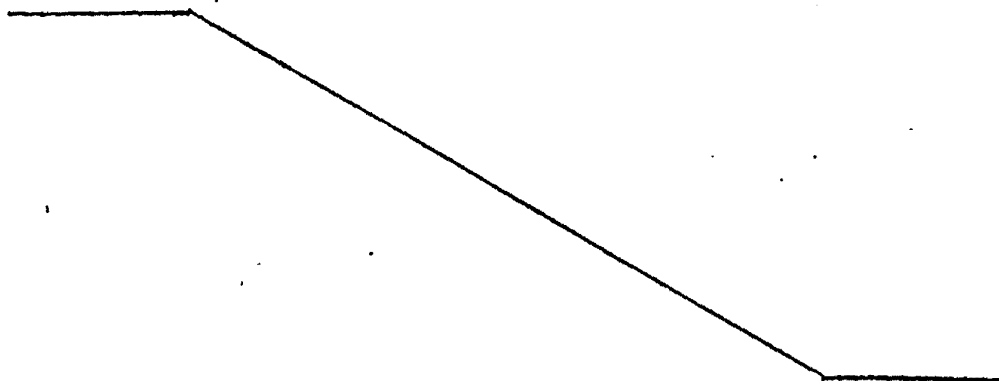


Tabla 4

Partes y estabilizador	Tiempo, en minutos, hasta el cambio del momento de torsión
5. ninguno	2
0,15 partes de tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato/ de pentaeritrita	6
0,15 partes de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metilfenilo)	4
10. 0,05 partes de tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato/ de pentaeritrita + 0,10 partes de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metilfenilo)	10 1/2

15. De estos datos se desprende que, a igualdad de concentración total, la combinación de este invento conduce a un efecto protector claramente mejor que el de los estabilizadores empleados solos.

Ejemplo IV

20. Se mezclan en seco 100 partes de polietileno no estabilizado, de alta densidad y de peso molecular 500.000 aproximadamente ("Lupolen 5260 Z", en forma de polvo; de la firma BASF), con 0,1 parte cada vez de

fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metilfenilo) y 0,05 partes de los antioxidantes fenólicos reseñados en la Tabla 5 que sigue. Las mezclas se amasan en un plastógrafo Brabender, a 220° y con 50 r.p.m., durante 20 minutos. Durante este tiempo se registra continuamente como momento de torsión la resistencia a la amasadura. Por causa de la reticulación del polímero se produce en el curso del período de amasadura, después de constancia inicial, un rápido incremento del momento de torsión. La actividad de los estabilizadores se exterioriza en una prolongación del tiempo de constancia.

Tabla 5

15.	Antioxidante fenólico	Tiempo, en minutos, hasta el cambio del momento de torsión
	ninguno	4
20.	tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrita	10 1/2
	1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano	8
	éster octadecílico del ácido 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico	7
25.	1,3,5-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno	8
	2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol)	10
	4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol)	11

Los resultados demuestran que con una amplia selección de compuestos fenólicos en combinación con los fosfitos de triarilo de este invento se consigue una estabilización extraordinaria del polietileno de alta densidad.

5.

Ejemplo V

Se mezclan en seco 100 partes de polietileno no estabilizado, de alta densidad y peso molecular 500.000 aproximadamente ("Lupolen 5260 Z", en forma de polvo; de la firma BASF), con los estabilizadores reseñados en la Tabla 6, en las concentraciones que en ella se indican. Las mezclas se amasan en un plastógrafo Brabender, a 220° C y con 50 r.p.m., durante 20 minutos. Durante este tiempo se registra continuamente como momento de torsión la resistencia a la amasadura. Por causa de la reticulación del polímero, se produce en el curso de la amasadura, después de constancia inicial, un rápido incremento del momento de torsión. La actividad de los estabilizadores se exterioriza en una prolongación del tiempo de constancia.

10.

15.

20.

Tabla 6

Actividad de las combinaciones estabilizadoras de este invento comparadas con los sistemas descritos en la patente norteamericana 3.533.989.

Partes y estabilizador	Tiempo, en minutos, hasta el cambio del momento de torsión
5. 0,05 partes de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol + 0,1 parte de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metilfenilo)	10
10. 0,05 partes de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol + 0,1 parte de fosfito de tris-(2,4-di-tercibutilfenil)	12
0,05 partes de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol + 0,1 parte de Polygard (fosfito de tris-p-nonilfenilo)	5
15. 0,15 partes de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metilfenil)	4

Ejemplo VI

20. Se mezclan en seco 100 partes de polietileno no estabilizado, de alta densidad y peso molecular 500.000 aproximadamente ("Lupolen 5260 Z", en forma de polvo; de la firma BASF), con 0,05 partes de éster octadecílico de ácido 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propiónico y 0,1 parte de fosfito de tris-(2-tercibutil-4-metilfenilo).

25.

250 kg de esta mezcla se elaboran en un equipo soplador de extrusión (tipo VB 250 de la firma

- VOITH) a 227° C de temperatura de la boquilla, para formar barroles de 120 litros. (Frecuencia: 10 minutos por disparo de inyección; 1 disparo = 10 kg de material). Los barriles muestran superficie interna lisa y carecen de estructura enrejada o en panel. Las estructuras enrejadas o en panel o la superficie interna áspera son consecuencia de la reticulación incipiente del material.
- 5.

Ejemplo VII

- Se mezclan homogéneamente 100 partes de polipropileno en polvo (Propathen HF 20, de la firma ICI) con los estabilizadores reseñados en la Tabla 7 que sigue, en las concentraciones que en ella se indican. Las mezclas resultantes se extruyen 5 veces consecutivas en una estrusora monohelicoidal, a un máximo de 260°C (temperatura de la zona de descarga) y 100 r.p.m., y se granulan.
- 10.
- 15.
- Después de cada una de las extrusiones primera, tercera y quinta se mide el índice de fusión del material. La carga es de 2160 g a 230° C, y el índice de fusión se indica en g por 10 minutos. La desintegración del material se exterioriza en un ascenso del índice de fusión.
- 20.

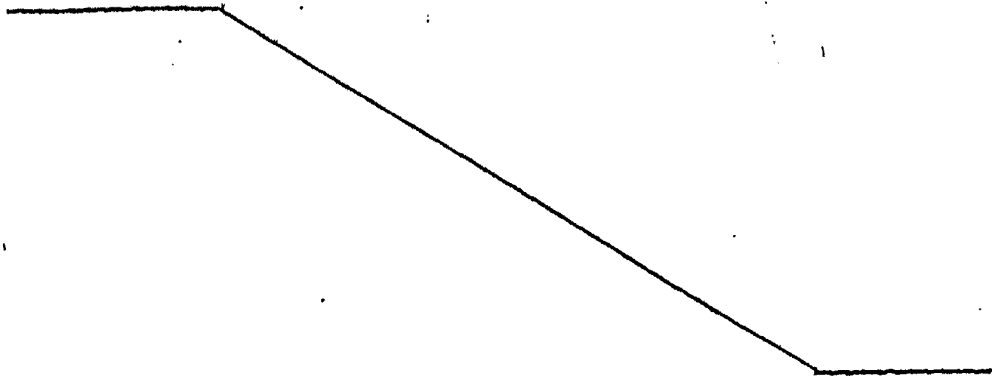


Tabla 7

Partes y estabilizador		Indice de fusión después de las extrusiones		
		1 ^a	2 ^a	5 ^a
5.	ninguno	14	42	76
	0,15 partes de tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato/de pentaeritrita	4,8	6,5	9,0
	0,15 partes de fosfito de tris-(2,4-di-tercibutilfenilo)	4,0	8,0	12,3
10.	0,075 partes de tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato/de pentaeritrita + 0,075 partes de fosfito de tris-(2,4-di-tercibutilfenilo)	3,5	5,0	7,4
15.	0,05 partes de tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato/de pentaeritrita + 0,1 parte de fosfito de tris-(2,4-di-tercibutilfenilo)	3,3	4,9	6,6
	0,03 partes de tetra- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato/de pentaeritrita + 0,12 partes de fosfito de tris-(2,4-di-tercibutilfenilo)	3,2	4,5	6,5
20.	0,15 partes de 3,9-bis- $\sqrt{1}$,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil-2,4,8,10-tetraoxaspiro- $\sqrt{5,5}$ -undecano	4,9	6,8	9,0
25.	0,05 partes de 3,9-bis- $\sqrt{1}$,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil-2,4,8,10-tetraoxaspiro- $\sqrt{5,5}$ -undecano + 0,1 parte de fosfito de tris-(2,4-di-tercibutilfenilo)	3,4	4,5	6,2

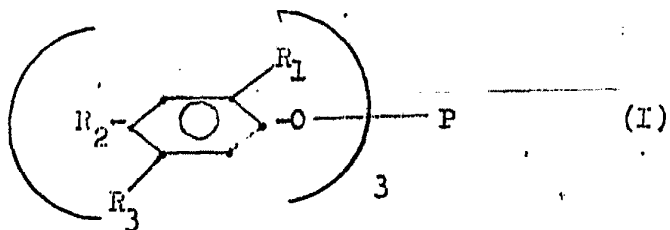
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 2155/75 del 20 de Febrero de 1975 y 12231/75 del 19 de Septiembre de 1975.

5.

1. Procedimiento para la preparación de poliolefinas estabilizadas contra el deterioro termooxidativo, caracterizado por combinarse con el material polimérico proporciones comprendidas entre 0,005 y 5%, de preferencia 0,01 a 1% y especialmente de 0,05 a 0,5%, respecto al material a estabilizar, de una composición formada por un fosfito de triarilo simétrico de la fórmula general I

10.



15.

en la que

R₁ es butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo

y uno de los símbolos

20.

R₂ y R₃ es hidrógeno, mientras el otro es hidrógeno, metilo, butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, ciclohexilo o fenilo,

con antioxidantes fenólicos, manteniéndose una relación del fosfito al antioxidante comprendida entre 10:1 y 1:5, pre-

25.

ferentemente de 5:1 a 1:2 y especialmente entre 3:1 y 1:1, y eventualmente en presencia de un aditivo suplementario como

el alcohol estearílico efectuándose la combinación por mezcla en seco con tratamiento térmico en la amasadora, la mezcladora o la extrusora o por mezcla en húmedo.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que para su realización se seleccionan como estabilizadores de la fórmula I, aquellos en que

R_1 significa butilo terciario
y uno de los símbolos

10. R_2 y R_3 significa hidrógeno, mientras el otro significa hidrógeno, metilo o butilo terciario.

15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que especialmente el antioxidante fenólico es un éster del ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico, más especialmente el tetra-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrita, o el éster n-octadecílico.

20. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que también especialmente el antioxidante fenólico es un hidroxibencil-aromático, elegido entre el 1,3,5-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-1,4,6-trimetilbenceno, y el 3,9-bis-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-etil)]-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]-undecano, y más especialmente, este último cuando como estabilizador se combina el fosfito de tris-(2,4-di-tercibutilfenilo).

25. 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en una realización preferente, la poliolefina estabilizada en la combinación es polietileno o poli-

propileno.

6. Procedimiento para la preparación de poliolefinas estabilizadas contra el deterioro termooxidativo.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 de Febrero, 1976

p.a.