

(19) ES	(11) NUMERO 472.696	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 18-8-78	

AH



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO. 10201	(32) FECHA 19-8-77	(13) PAIS SUIZA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(81) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F, C08K	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFONITOS Y TIOFOSFONITOS DE ARILO.		
(71) SOLICITANTE (ES) SANDOZ AG.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE CH-4002 BASLE - Suiza.		
(72) INVENTOR (ES) Dr. Kurt Hofer y Dr. Rudolf Moesch, ambos de nacionalidad suiza y Dr. Günther Tschulin, de nacionalidad alemana.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

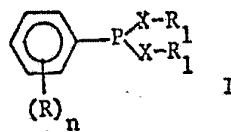
Caso 150-4099

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS

ORGANICOS

La presente invención se refiere a fosfonitos y tiofosfonitos de arilo que tienen utilidad como antioxidantes.

5 La presente invención se refiere en particular a compuestos de fórmula I,



en la que la R o cada R, independientemente las unas de las otras, significa alquilo (C₁-C₁₂), alcoxi (C₁-C₉), cloro o el grupo -N(R₀)₂,

10 en donde cada R₀ significa, independientemente la una de la otra, alquilo (C₁-C₈), la suma de los átomos de carbono presentes en los dos radicales alquilo no debiendo exceder 10,

15

n significa cero, 1, 2 ó 3,

cada X, independientemente la una de la otra, significa oxígeno o azufre, y

20

cada R₁, independientemente la una de la otra, significa alquilo (C₁-C₂₂); fenilo sin sustituir; o fenilo substituido por tres substituyentes, como máximo, seleccionados entre 1 a 3 radicales alquilo (C₁-C₈), la suma de los átomos de carbono presentes en dichos radicales alquilo no debiendo exceder 12,

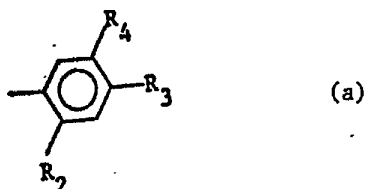
25

un radical ciclohexilo, y un radical fenilo eventualmente substituido seleccionado entre un radical fenilo sin substituir y un radical fenilo mono-substituido por alquilo (C_1-C_4),

5 con los requisitos de que

(i) cuando $n = 2$ ó 3 , ninguna de las mitades R no deba significar un grupo $-N(R_0)_2$, y cuando $n = 1$ y R significa un grupo $-N(R_0)_2$, dicho grupo $-N(R_0)_2$ pueda ocupar únicamente la posición 4 del núcleo bencénico, y

10 (ii) cuando $n =$ cero, o cuando $n = 1$ y R significa alquilo, alcoxi o cloro, cada símbolo R_1 , independientemente el uno del otro, pueda representar únicamente un grupo de fórmula (a),



15 en la que R_2 significa alquilo (C_1-C_8), ciclohexilo o un radical fenilo sin substituir,

R_3 significa hidrógeno, alquilo (C_1-C_8), ciclohexilo, un radical fenilo sin substituir o fenilo mono-substituido por alquilo (C_1-C_4),

20 y R_4 significa hidrógeno o metilo, con el requisito de que no ambos símbolos R_2 y R_3 puedan significar ciclohexilo o un radical fenilo eventualmente substituido.

25 Cuando el símbolo R significa alquilo, se trata de preferencia de alquilo (C_1-C_9), en particular de alquilo C_1 o C_4 , en especial de metilo o de butilo terciario, de mayor preferencia de butilo terciario.

Quando el símbolo R significa alcoxi, se trata de preferencia de alcoxi (C_1-C_4), en particular de metoxi.

Cuando R significa el grupo $-N(R_o)_2$, cada símbolo R_o presente en dicho grupo significa, de preferencia e independientemente el uno del otro, un radical alquilo (C_1-C_4), en particular un radical alquilo (C_1-C_3), en especial un grupo metilo o etilo. Ambos radicales alquilo son, de preferencia, idénticos.

De entre todas las significaciones de R se prefieren el alquilo, el alcoxi o el grupo $-N(R_o)_2$, en especial R', según se define más adelante; particularmente preferidos son el alquilo o el grupo $-N(R_o)_2$, en especial R'', según se define más adelante; la significación de R particularmente preferida es el grupo $-N(R_o)_2$.

El símbolo n significa de preferencia cero ó 1, y cada X significa, de preferencia e independientemente la una de la otra, oxígeno. De preferencia, ambas X tienen la misma significación.

Cuando cualquiera de los símbolos R_1 , independientemente el uno del otro, significa un radical alquilo, se trata de preferencia de alquilo (C_1-C_{18}), en particular de alquilo (C_4-C_{18}), en especial de alquilo (C_8-C_{18}).

Cuando el símbolo R_2 en cualquier grupo de fórmula (a) significa, independientemente el uno del otro, un radical alquilo, se trata de preferencia de metilo o de un radical alquilo (C_3-C_8) secundario o terciario, en particular de un grupo metilo, butilo terciario o 1,1-dimetilpropilo, de mayor preferencia de un grupo metilo o butilo terciario, en especial de butilo terciario.

De todas las significaciones de R_2 se prefieren el alquilo y el fenilo sin substituir, en particular alquilo, en especial R_2' según se define más adelante; significaciones preferidas de R_2 son los grupos metilo, butilo terciario o 1,1-dimetilpropilo, en particular el grupo metilo o butilo terciario, más particularmente el butilo terciario.

Cuando el símbolo R_3 en cualquier grupo de fórmula (a) significa, independientemente el uno del otro, un radical alquilo, se trata de preferencia de metilo o de un radical alquilo (C_3-C_8) secundario o terciario, de mayor preferencia de un grupo metilo o de un grupo butilo terciario.

Las significaciones más preferidas para el símbolo R_3 son hidrógeno, alquilo y fenilo eventualmente substituido, en particular hidrógeno y alquilo, en especial R_3' según se define más adelante, y, de mayor preferencia R_3'' según se define más adelante.

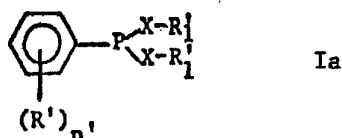
5 El símbolo R_4 en cualquier grupo de fórmula (a) significa, de preferencia e independientemente el uno del otro, hidrógeno.

El grupo de fórmula (a) es, de preferencia, un grupo de fórmula (aa), según se define más adelante.

10 De todas las significaciones de R_1 se prefiere la de R_1' , según se define más adelante, en especial un grupo fenilo eventualmente substituido. Sin embargo, cuando cualquiera de los símbolos X significa oxígeno y $n = 1, 2$ ó 3 , el símbolo R_1 unido a dicha X es de preferencia un grupo de fórmula (a), en especial un grupo de fórmula (aa), de mayor preferencia un grupo de fórmula (a) o (aa),
 15 respectivamente, en la que R_2 o R_2' , respectivamente, significa un radical alquilo secundario o terciario.

En general, ambas mitades R_1 tienen, de preferencia, la misma significación.

20 Una clase preferida de compuestos de fórmula I comprende los compuestos de fórmula Ia,



en la que R' significa alquilo (C_1-C_9), alcoxi (C_1-C_9),
 o el grupo $-N(R'_O)_2$,
 en el que cada R'_O significa, independientemente
 la una de la otra, alquilo-

25 (C_1-C_3) ,

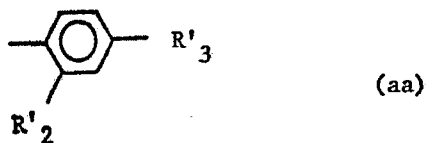
n' significa cero o 1,

ambas X son idénticas y significan oxígeno o azufre,
 y ambas R_1' son idénticas y significan alquilo (C_4-C_{18});
 fenilo sin substituir; o fenilo substituido

por uno, dos o tres substituyentes seleccionados entre 1 o 2 radicales alquilo (C_1-C_8), teniendo dichos radicales alquilo un agregado de átomos de carbono no superior a 9, y un radical fenilo eventualmente substituido seleccionado entre un radical fenilo sin substituir y un radical fenilo mono-substituido por alquilo (C_1-C_4),

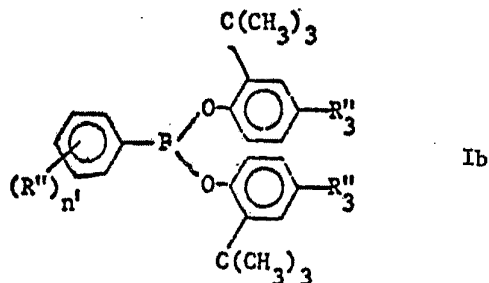
con los requisitos de que:

- 10 (i) cuando R' representa el grupo $-N(R'_o)_2$, este grupo pueda ocupar únicamente la posición 4 del núcleo bencénico,
- (ii) cuando $n =$ cero, o bien cuando $n = 1$ y R' significa alquilo o alcoxi, el símbolo R'_1 pueda significar únicamente un grupo de fórmula (aa),



- 15 en el que R'_2 significa metilo o un radical alquilo (C_3-C_8) secundario o terciario,
- y R'_3 significa hidrógeno, metilo o un radical alquilo (C_3-C_8) secundario o terciario.

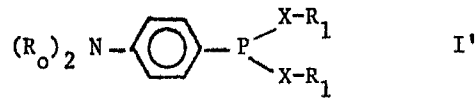
Una clase preferida de compuestos de fórmula Ia se constituye por los compuestos de fórmula Ib,



en la que R'' significa metilo, butilo terciario o el grupo $-N(R''_o)_2$,

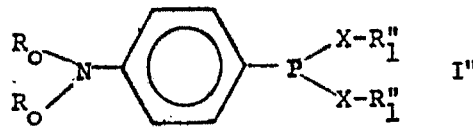
5 en el que ambas R''_0 son idénticas y significan alquilo (C_1-C_3),
 n' significa cero o 1,
y ambas R''_3 son idénticas y significan hidrógeno,
metilo o butilo terciario,
con el requisito de que cuando R'' significa el grupo $-N(R''_0)_2$,
este grupo pueda ocupar únicamente la posición 4 del núcleo
bencénico.

10 Otra clase preferida de compuestos de fórmula I comprende
de los compuestos de fórmula I',



en la que cada R''_0 , cada X y cada R''_1 , independientemente las
unas de las otras, tiene la significación
definida más arriba.

15 De los compuestos de fórmula I', una clase particular está
constituida por los compuestos de fórmula I'',



en la que cada R''_0 , y cada X, independientemente las unas
de las otras, tiene la significación
definida más arriba,

20 y cada R''_1 , independientemente la una de la otra, sig-
nifica alquilo (C_1-C_{18}); fenilo sin sub-
stituir; o fenilo substituido por 1, 2 ó
3 radicales alquilo (C_1-C_8), la suma de
los átomos de carbono presentes en dichos
radicales alquilo no debiendo exceder 12.

de partida disponibles. :

La reacción de los compuestos de las fórmulas II y III se efectúa en las condiciones habitualmente utilizadas para reacciones análogas que involucran la eliminación de haluro de hidrógeno de haluros de fósforo y alcoholes, fenoles, mercaptanos o tiofenoles. La reacción de eliminación se realiza de preferencia en presencia de un agente aceptor de ácidos, tal como una amina terciaria o el óxido de calcio.

La presente invención se refiere asimismo a un método para la estabilización de una materia susceptible a la acción degradante del oxígeno contra tales efectos, caracterizándose el método porque se trata la materia a estabilizar con uno o varios compuestos de fórmula I, según definida anteriormente, en una cantidad que garantiza la estabilización deseada. Por la expresión "se trata", tal como empleada aquí, se entiende tanto la incorporación de los compuestos de fórmula I a la materia orgánica susceptible al oxígeno, como el recubrimiento de la materia orgánica con los compuestos de fórmula I en forma de una capa protectora, mediante métodos en sí conocidos. Las materias orgánicas preferidas para tal tratamiento, o sea las materias orgánicas poliméricas, se estabilizan de preferencia mediante el primero de los métodos citados, o sea mediante incorporación de los compuestos de fórmula I a la materia.

Como materias orgánicas apropiadas para el tratamiento de la presente invención pueden citarse, por ejemplo, las materias plásticas tales como las poliolefinas, por ejemplo el polietileno y el polipropileno, el poliestireno, los poliésteres, el polimetacrilato de metilo, los óxidos de polifenileno, los poliuretanos, las poliamidas, por ejemplo el nylon, el óxido de polipropileno, el poliacrilonitrilo, los copolímeros y terpolímeros de los polímeros antes citados, la polipirrolidona, así como materias naturales tales como el caucho natural.

Los compuestos de la presente invención son especialmente idóneos para la estabilización del polietileno, del polipropileno, de los poliésteres, de las poliamidas, de los poliuretanos, del

poliacrilonitrilo, así como la de los copolímeros acrilonitrilo-estireno, y butadieno-estireno, y de los terpolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y del éster acrílico, del estireno y del acrilonitrilo, en particular del polietileno, del polipropileno y de los terpolímeros (ABS), en especial del polietileno y del polipropileno.

De acuerdo con una variante del método de la presente invención, se mezcla intimamente el compuesto de fórmula I con una materia plástica, por ejemplo el polipropileno, de preferencia en forma granulada, en un aparato mezclador o en otro dispositivo apropiado, para obtener una distribución homogénea del compuesto en el substrato. La materia tratada puede transformarse seguidamente en la forma final, por ejemplo mediante extrusión, por ejemplo en películas, tubos o fibras.

No es necesario que las materias orgánicas poliméricas estén totalmente polimerizadas o condensadas antes del tratamiento con los compuestos de la presente invención. Así, de acuerdo con una segunda variante del método de la presente invención, la cual es particularmente idónea para la estabilización de materias poliméricas o copoliméricas, se mezcla el compuesto de fórmula I con el monómero o prepolímero y/o el precondensado y sólo a continuación se procede a la polimerización o condensación.

La cantidad apropiada de compuesto estabilizador de fórmula I utilizada en el método de la presente invención dependerá, desde luego, de varios factores, por ejemplo del modo de aplicación, del compuesto particular utilizado y de la naturaleza de la materia orgánica a estabilizar. Sin embargo, al aplicar el compuesto incorporándolo a la materia orgánica, se obtienen generalmente resultados satisfactorios utilizando el compuesto en una cantidad de un 0,01 a un 1%, calculado sobre el peso de la materia orgánica a tratar. Sin embargo, la cantidad es, de preferencia, de un 0,1 a un 0,4%.

Las materias orgánicas estabilizadas pueden contener, aparte de los compuestos de fórmula I, otros agentes que permiten mejorar sus propiedades. Tales agentes son, por ejemplo, otros esta-

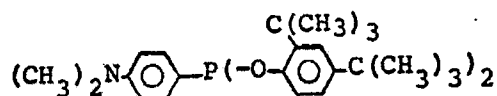
bilizadores o co-estabilizadores contra los efectos degradantes del oxígeno, del calor y/o de la luz-ultravioleta. Aditivos particularmente preferidos son el tiodipropionato de diestearilo, el tetrakis (metileno-3-dodeciltiopropionato) metano, el 4-metil-6-
5 butil terciario-fenol, el 4-etil-6-butil terciario-fenol y el 4,4'-metileno-bis-(2,6-butil terciario-fenol). En el método de la presente invención, la relación en peso entre el o los compuesto(s) de fórmula I y los citados aditivos está comprendida de preferencia entre 1:5 y 5:1, en particular entre 1:3 y 4:1, de mayor preferen-
10 cia entre 1:3 aproximadamente.

La presente invención se refiere asimismo a una materia orgánica siempre que esté tratada mediante el método de la presente invención y, también, a cualquier composición apropiada que contenga uno o varios compuestos de fórmula I, según definida más arriba, para la utilización en el método de la presente invención.
15 Tales composiciones ("master batches") contienen por lo general un 50% a un 90% en peso de compuesto de fórmula I o de una mezcla de compuestos de fórmula I, y una parte del substrato que ha de ser tratado mediante el método de la presente invención. La utilización
20 de estas composiciones "master batches" evita la necesidad de preparar la composición según las especificaciones de relación recomendadas antes de añadirla al substrato a estabilizar. Gracias a la presencia del substrato mismo en la composición "master batch", ésta puede incorporarse o aplicarse fácilmente al substrato a
25 estabilizar.

Los Ejemplos siguientes ilustran la presente invención más detalladamente. Las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1:

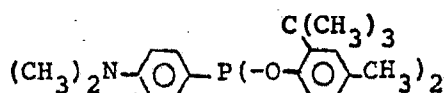
Se calienta por espacio de 8 horas con reflujo una mezcla que consta de 26 partes de N,N-dimetilanilina y de 13,7 partes de tricloruro de fósforo. Seguidamente se añaden 15,8 partes de piridina y 130 partes de tolueno y, después de haber enfriado la mezcla a 40°, se le añaden, por goteo, con agitación, 41,2 partes de 2,4-dibutil terciario-fenol. Se continúa agitando la mezcla a 40° por espacio de 5 horas, luego se la enfría a 0°, y se elimina por filtración el clorhidrato de piridina que ha precipitado. Seguidamente se evapora el producto de la filtración bajo presión reducida, se disuelve el aceite resultante en éter dietílico, se lava la solución etérea con agua, se la seca sobre sulfato de sodio y se la evapora bajo presión reducida. Se obtiene así un aceite que cristaliza en metanol en forma de cristales blancos. El compuesto, con un punto de fusión de 150-152°, corresponde a la fórmula



<u>Análisis %:</u>	C	H	N	O	P
hallado	76.9	9.6	2.4	5.6	5.7
calculado	77.0	9.3	2.5	5.7	5.8

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 pero utilizando 32,8 partes de 2-butil terciario-4-metilfenol en lugar de las 41,2 partes de 2,4-dibutil terciario-fenol allí empleadas. Se obtiene el compuesto de fórmula



en forma de cristales blancos, con un punto de fusión de 116-120°.

Análisis %:	C	H	N	O	P
hallado	75.5	8.6	3.0	7.1	6.6
calculado	75.5	8.4	2.9	6.7	6.5

5

EJEMPLOS 3 - 5

Trabajando de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, se obtienen los compuestos de fórmula I siguientes a partir de las materias de partida apropiadas:

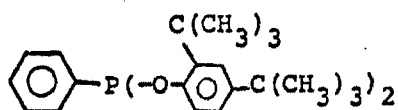
EJEMPLO	ESTRUCTURA
3	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(-\text{O}-\text{C}_9\text{H}_{19})_2$
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19})_2$
5	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$

EJEMPLO 6

10

A una mezcla que consta de 123,6 partes de 2,4-dibutil terciario-fenol, de 52,1 partes de piridina y de 120 partes de ácido acético a 0° se le añaden, por gotas, por espacio de 1 hora, 53,7 partes de diclorofenil-fosfina. Una vez completada la adición, se deja reaccionar la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente y luego durante otras 17 horas a 40°. Seguidamente se enfría la mezcla a 0°. El precipitado blanco se recoge por filtración y el producto de filtración se lava con agua y se seca en vacío a 60°. Se obtiene el compuesto de fórmula

15



con un punto de fusión de 92 - 93°.

Análisis %:	C	H	P
hallado	78.6	9.0	5.9
calculado	78.7	9.1	6.0

5 Se repite el procedimiento arriba descrito pero utilizando, como disolvente, tolueno en lugar del ácido acético allí empleado. En este caso, después de completada la reacción, se lava la solución de tolueno con agua, se la seca sobre un agente de secado y se la evapora bajo presión reducida. Se obtiene un residuo aceitoso; éste se cristaliza en un disolvente apropiado para obtener cristales del producto

10 que corresponde a la fórmula antes indicada.

EJEMPLOS 7 - 13

Trabajando de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 6 se preparan, a partir de materias de partida apropiadas, los compuestos de fórmula I siguientes:

EJEMPLO			
	R ₂	R ₃	R ₄
7	-C(CH ₃) ₃		H
8	-C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃
9	-C(CH ₃) ₃	H	-CH ₃
10	-C(CH ₃)(C ₂ H ₅)	H	H
11	-C(CH ₃) ₃	H	H
12		H	H
13		H	H

EJEMPLO DE APLICACION

En un laminador de laboratorio (Schwabenthan) se mezclan, por espacio de 5 minutos, a 170°, 0,2% del compuesto que figura en el Ejemplo 1 con una muestra de polipropileno que ha sido estabilizada con 0,1% de tetraéster del ácido β -(3,5-dibutil terciario-4-hidroxifenil)propiónico con pentaeritritol y de 0,1% de estearato de calcio ("polipropileno de base pre-estabilizada"). Seguidamente se somete el polipropileno estabilizado así obtenido al ensayo siguiente: Se determina su índice de fusión a 2,16 Kp/230° procediendo según el método "American Standard Test Method" (ASTM) D-1238-70.

Se repite el ensayo arriba indicado, pero utilizando 0,2% de compuesto del Ejemplo 2 en lugar del 0,2% de compuesto del Ejemplo 1.

En la Tabla siguiente, se indican los índices de fusión obtenidos para el polipropileno sin estabilizar, el polipropileno de base pre-estabilizado, y el polipropileno de base pre-estabilizado y que contiene un estabilizador de fórmula I.

Muestra de polipropileno	Indice de fusión a 2,16 Kp/230°
sin estabilizar	25
polipropileno de base preestabilizado	15,0
polipropileno de base preestabilizado que contiene 0,2% de compuesto del Ejemplo 1	3.1
polipropileno de base pre-estabilizado que contiene 0,2% de compuesto del Ejemplo 2	3,0

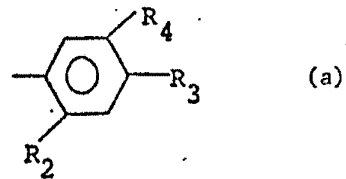
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5

(i) cuando $n = 2$ ó 3 , ninguna de las mitades R no deba significar un grupo $-N(R_O)_2$, y cuando $n = 1$ y R significa un grupo $-N(R_O)_2$, este grupo pueda ocupar únicamente la posición 4 del núcleo bencénico, y

10

(ii) cuando $n =$ cero, o bien cuando $n = 1$ y R significa alquilo, alcoxi o cloro, cada símbolo R_1 , independientemente el uno del otro, pueda significar únicamente un grupo de fórmula (a)



15

en la que R_2 significa alquilo (C_1-C_8), ciclohexilo o fenilo sin substituir,

20

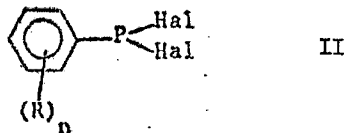
R_3 significa hidrógeno, alquilo (C_1-C_8), ciclohexilo, fenilo sin substituir o fenilo monosustituido por alquilo (C_1-C_4)

25

y R_4 significa hidrógeno o metilo, con el requisito de que no ambos símbolos R_2 y R_3 puedan significar ciclohexilo o fenilo eventualmente substituido,

caracterizándose el procedimiento por el hecho de que

se hace reaccionar un compuesto de fórmula II,



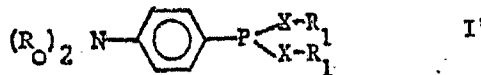
en la que R y n tienen las significaciones arriba definidas,
y Hal significa cloro o bromo,

con un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula III,



5 en la que X y R₁ tienen las significaciones arriba definidas.

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, donde la fórmula del compuesto obtenido es (I'):



10 en la que cada R₀, cada X y cada R₁, independientemente las unas de las otras, tiene la significación según definida en la reivindicación 1.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFORITOS Y TIOFOSFORITOS DE ARILO.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 18 de Agosto de 1978
BERNARDO UNGRIA

