FI0000952658

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 95265

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 01 199 6

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 07F 9/48, 3/02, C 08K 5/5393

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 896086

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 19.12.89

(24) Alkupäivä - Löpdag 19.12.89

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 22.06.90

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 29.09.95

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

21.12.88 DE 3843016 P 01.03.89 DE 3906435 P

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(71) Hakija - Sökande

1. **Hoechst Aktiengesellschaft**, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Böhshar, Manfred**, Im Förstergrund 14, 6233 Kelkheim (Taunus), Germany, (DE)
2. **Kleiner, Hans-Jerg**, Altkönigstrasse 11a, 6242 Kronberg/Taunus, Germany, (DE)
3. **Waldmann, Karl**, Am Rehsteig 25, 6232 Bad Soden am Taunus, Germany, (DE)
4. **Pfahler, Gerhard**, Karlsbader Strasse 27, 8900 Augsburg, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

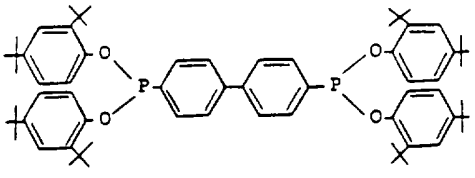
Menetelmä 2,4-di-t-butyylifenolin fosforiorgaanisten johdannaisten, bifenyylin 4,4'-dihalogeenimagnesium-yhdisteiden valmistamiseksi ja fosforiorgaanisten johdannaisten käyttö tekoaineiden, erityisesti polyolefiini-muovausmassojen stabilointiin
Förfarande för framställning av fosfororganiska derivat av 2,4,-di-t-butylfenol, 4,4'-dihalogenmagnesiumföreningar av bifenyl och användning av fosfororganiska derivat för stabilisering av konstämnen, i synnerhet polyolefinformmassor

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

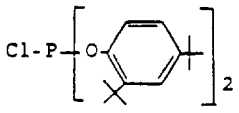
---

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää 2,4-di-t-butyylifenolin fosforiorgaanisten johdannaisten valmistamiseksi, joissa bifenyylin fosforiorgaanisten johdannaisten pitoisuus on suuri. Menetelmän mukaan ensimmäisessä vaiheessa 4,4'-dihalogeenibifenyyli, jossa halogeenin atomipaino on vähintään 35, saatetaan reagoimaan Grignard-olosuhteissa magnesiumin kanssa vastaavaksi Grignard-yhdisteeksi ja tämä saatetaan reagoimaan edelleen toisessa vaiheessa kaavan IV mukaisen fosforihapoke-bis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-esterikloridin kanssa, jolloin saadaan seos, jossa ainakin 50 paino-% fosforista on sitoutuneena kaavan I mukaisen tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-difenyleeni-difosfoniitin muodossa, jolloin fosforin sitoutuminen on määritetty ^{31}P-NMR-analyysin perusteella. Keksintö koskee myös edellä kuvatun seoksen käyttöä muovien, erityisesti polyolefiinien stabiloimiseen. Keksintö koskee edelleen polyolefiini-muovausmassaa, joka sisältää kaavan I mukaista tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniittia.

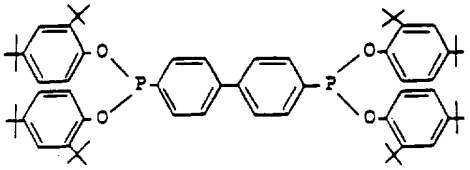


(I)

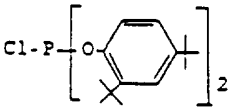


(IV)

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av fosforорganiska derivat av 2,4-di-t-butylfenol med hög halt av fosforорganiska derivat av bifenylen. Enligt förfarandet omsätter man i ett första steg en 4,4'-dihalogenbifenyl, vari halogenets atomvikt är minst 35, under Grignard-förhållanden med magnesium till motsvarande Grignard-förening och denna omsätts ytterligare i ett andra steg med fosforsyrlighet-bis-(2,4-di-t-butylfenyl)-esterklorid med formeln IV, varvid erhålles en blandning, vari åtminstone 50 vikt-% av fosforn är bunden i form av tetrakis-(2,4-di-t-butyl-fenyl)-4,4'-bifenylen-difosfonit med formel I, varvid bindningen av fosforn bestämts genom ^{31}P-NMR-analysen. Uppfinningen avser även användningen av ovan beskrivna blandning för stabilisering av plaster, speciellt polyolefiner. Uppfinningen avser ytterligare en polyolefinformmassa, som innehåller tetrakis-(2,4-di-t-butyl-fenyl)-4,4'-bifenylendifosfonit med formel I.



(I)



(IV)

Menetelmä 2,4-di-t-butyylifenolin fosforiorgaanisten johdannaisten, bifenyylin 4,4'-dihalogeenimagnesium-yhdisteiden valmistamiseksi ja fosforiorgaanisten johdannaisten käyttö tekoaineiden, erityisesti polyolefiini-muovausmassojen stabilointiin

Tämä keksintö koskee menetelmää 2,4-di-t-butyylifenolin fosforiorgaanisten johdannaisten valmistamiseksi, joissa tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleeni-difosfoniitti-pitoisuus on suuri, niiden käyttöä - mahdollisesti yhdistelmänä fenolisen antioksidantin kanssa - tekoaineiden, erityisesti polyolefiinien stabiloimiseen, samoin kuin menetelmää bifenyylin 4,4'-dihalogeenimagnesium-yhdisteiden valmistamiseksi.

Tunnettua on, että synteettiset polymeerit on suojattava ei-toivottavalta hapettumalta, termisesti ja valokemiallisesti tapahtuvalta vaurioitumiselta valmistuksen, työstön ja käytön ajaksi stabilisaattoreilla tai stabilisaattoriseoksilla. Sellaisia stabilisaattoreita ovat esimerkiksi fenolinen antioksidantti, jonka on taattava erityisesti valmiin muotokappaleen pitkäaikainen käyttöstabilisuus, ja yksi tai useampi kostabilisaattori, jotka säätelevät työstöstabilisuutta ja osittain myös vahvistavat synergistisesti fenolisten komponenttien vaikutusta.

Erään tämän kaltaisen tunnetun stabilisaattori-yhdistelmän muodostaa fenolinen antioksidantti symmetrisen triaryylifosfiitin kanssa, joka on kaavan V mukainen (ks. kaavalehteä), jossa tähde R^1 on t-butyyli, 1,1-dimetyylipropyyli, sykloheksyyli tai fenyyli, toinen tähteistä R^2 ja R^3 on vety ja toinen on vety, metyyli tai jokin R^1:n osalta mainituista tähteistä (vrt. DE-OS 26 06 358 = US-PS 4 187 212). Käytännössä usein käytetään erityisesti tris-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-fosfiittia yhdessä fenolisen antioksidantin kanssa. Nämä paljon käytetyt stabilisaat-

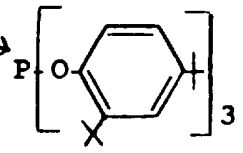
torit eivät kuitenkaan sovellu kaikkiin käyttötarkoituksiin.

Edelleen on tunnettua, että tekoaineiden stabilointiin valon, hapen ja lämmön aiheuttamaa hajaantumista vastaan käytetään bentseeni-fosfonihappo-yhdisteitä, jotka ovat kaavan VI mukaisia (ks. kaavalehteä), joissa n = 1 tai 2 ja X_1 ja X_2 ovat mm fosfonihappoesteriryhmiä, joissa voi olla alkyylifenyylitähteitä (vrt. DE-OS 21 52 481 = US-PS 3 825 629). Näiden kaltaisia tunnettuja yhdisteitä ovattetrakis-(2,4-di-t-butyyli-fenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniitti, joka on kaavan I mukainen (ks. kaavalehteä), jonka valmistusta on selostettu siinä esimerkissä 12. Kaupan olevan yhdisteen tehokkuus ei kuitenkaan ole vielä riittävän hyvä.

Yhdistettä I saadaan toistaiseksi teknillisesti kaksivaiheisessa menetelmässä. Ensimmäisessä vaiheessa ainakin kaksinkertaisen moolimäärän fosforitrikloridia ja aluminium-(III)-kloridia annetaan reagoida bifenyylin kanssa, reaktiotuotteesta muodostetaan sen jälkeen kompleksi $POCl_3$:n kanssa ja $AlCl_3$-$POCl_3$-kompleksin erottamisen jälkeen saadaan tetrakloori-4,4'-bifenyleeni-difosfoniittia. Tämä välituote muutetaan toisessa vaiheessa, antamalla sen reagoida edelleen vastaavien määrien kanssa 2,4-di-tert-butyylifenolia, tuotteeksi I, jolloin vapautunut kloorivety neutraloidaan sopivalla emäksellä.

Tämän tunnetun menetelmän yhteydessä syntyy yhdistettä I yhdessä muiden reaktiotuotteiden kanssa siten, että ainoastaan vähemmän kuin 50 % fosforista, ^{31}P-NMR-analyysin avulla määritettynä, on sitoutunut yhdisteen I muodossa. Siten saatu seos, josta yhdistettä I teknillistä käyttöä varten ilmeisesti ei tarvitse eristää, sisältää fosforittomien osien lisäksi viittä fosforipitoista pääkomponenttia:

^{31}P-NMR ($CDCl_3$):	Kem.siirros	% kokonais-P:stä	Rinnastus-
	δ = 154,7 ppm	12,7	kaava on:
	= 154,5 ppm	12,0	
	= 154,2 ppm	46,0	I
	= 153,5 ppm	15,1	
	= 129,8 ppm	13,7	



Eräs tämän menetelmän oleellisista varjopuolista on se, että kohdeyhdisteestä I laskien pakollisena saantona on otettava huomioon 2 ekvivalenttia $AlCl_3$-$POCl_3$-kompleksia. Tämän jäteaineen poisto on kallista. Uudet menetelmät yhdisteen I valmistamiseksi, joissa ei esiinny näiden kaltaisia varjopuolia, ovat sen vuoksi erittäin toivottavia.

Nyt keksittiin yllättäen, että kaavan I mukaista difosfoniittia voidaan valmistaa yksinkertaisella ja edullisella tavalla sekä puhtaampana siten, että ensin ensimmäisessä vaiheessa 4,4'-dihalogeenibifenyylin (II), jonka halogeenin atomipaino on ainakin 35, ollen kuitenkin ensisijaisesti kloori tai bromi, annetaan reagoida Grignard-olosuhteissa, siis tarkoituksenmukaisesti perusteellisesti sekoittaen, magnesiumin kanssa vastaavaksi Grignard-yhdisteeksi, 4,4'-dihalogeenimagnesiumbifenyyliksi (III), ja tämän annetaan toisessa vaiheessa reagoida edelleen kaavan (IV) mukaisen fosforihapoke-bis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-esterikloridin kanssa (ks. patenttivaatimusta 1), jolloin muodostuu seosta, jossa vähintään 50 paino-% fosforista on sitoutuneena kaavan (I) mukaisen tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleeni-difos-

foniitin muodossa (ks. patenttivaatimusta 1), jolloin fosforin sidos on määritetty ^{31}P-NMR-analyysin perusteella.

Kirjallisuuden perusteella on tunnettua, että dihalogeenibifenyleenin suora Grignard-reaktio dihalogeenimagnesiumbifenyleeneiksi (III) tapahtuu vain epätyydyttävästi. Tällöin hyväksyttävien saantojen saamiseksi tavallisesti käytetään "ohjausainetta", kuten etyylibromidia, ja apuaineita, kuten heksametyylifosforihappo-triamidia, joiden käyttö toksikoloogisuuden kannalta on arvelluttavaa [Kazakov ym., Sint. Metody. Osn. Elementoorg. Soedin. 1982, 3-6].

Tämän keksinnön erään suoritusmuodon mukaisesti työn suoritus tapahtuu nyt keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa, joka on suoritettavissa sinänsä jokaisella tavallisella tavalla 4,4'-dihalogeenimagnesiumbifenyylien (III) valmistamiseksi, ohjausainetta käyttämättä, ensisijaisesti siten, että dihalogeenibifenyylien (II) annetaan reagoida suoraan vähintään kahden magnesiumekvivalentin kanssa Grignard-yhdisteeksi (III), jolloin magnesium pidetään perusteellisesti sekoittaen suspensiossa. Reaktio on kiihdytettävissä ja reaktioaste parannettavissa, jos magnesiumia käytetään pieni ylimäärä. Tarkoituksen mukaisesti kutakin moolia kohden dihalogeenibifenyyliä käytetään 2,2-3 ekvivalenttia magnesiumia. Suspensiota ylläpidetään ensisijaisesti pyörrevirtauksen avulla, erityisesti käyttämällä ultraääntä. Ultraääntä voidaan kehittää generaattorin avulla, joka on sijoitettu reaktioastian sisäpuolelle tai ulkopuolelle.

Reaktio ensimmäisessä vaiheessa suoritetaan ensisijaisesti aproottisessa, orgaanisessa liuottimessa kuten eetterissä, esim. dietyyli-, dipropyyli- tai di-isopropyylieetterissä, etyleeniglykolidimetyyli- tai -etyylieetterissä, dietyleeniglykolidimetyyli- tai -etyylieetterissä, metyyli-tert.-butyylieetterissä, dioksaanissa tai tetrahydrofuraanissa.

Koska välituotteet (III) ovat hydrolyysi- ja hapettumisherkkiä, työn suoritus voi olla tarkoituksenmukaista suorittaa suojakaasuatmosfäärin suojaamana. Suojakaasuksi soveltuvat erityisesti typpi ja argon.

Reaktiolämpötila on yleensä välillä 20-125 °C, ensisijaisesti kuitenkin välillä 30-70 °C. Reaktion kesto voi vaihdella avarissa rajoissa ja on lämpötilasta ja erän koosta riippuen yleensä 2-24 tuntia.

4,4'-dihalogeeni-bifenyleeneistä (II) käytetään kaikissa tapauksissa erityisen ensisijaisesti 4,4'-dibromibifenyyliä.

Jatkoreaktiota varten fosfoniitiksi (I) Grignard-yhdiste (III) annostetaan fosforihapoke-diesteri-kloridin (IV) joukkoon, joka on edullisesti laimennettuna inertin, aporoottisen liuottimen, esim. heksaanin, tolueenin, ksyleenin tai jonkin edellä mainitun eetterin kanssa. Reaktio-osapuolet yhdistetään tässä vaiheessa hitaasti yleensä välillä -30 - +30 °C, ensisijaisesti kuitenkin välillä -20 - +20 °C olevassa lämpötilassa. Reaktio tapahtuu heikosti eksotermisenä; tämän vuoksi voi olla tarkoituksenmukaista ohjata reaktion kulkua jäähdytystä käyttäen. Edullisimmat tulokset saavutetaan, jos reaktio-osapuolia käytetään stökiömetrisin määrin. Kuitenkin on myös mahdollista käyttää toista reaktio-osapuolta ylimäärin; yleensä tämän avulla ei kuitenkaan saavuteta mitään erikoisia etuja. Tarkoituksenmukaisuussyistä sekoitetaan kunnes reaktio on tapahtunut täydellisesti, jota edistetään lämmittämällä 0-30 °C:ssa, ja saostunut magnesiumhalogenidi erotetaan. Liuotin voidaan poistaa suodoksesta tavalliseen tapaan, edullisesti tislaamalla, erityisesti vakuumissa.

Esterikloridia (IV) saadaan yksinkertaisella tavalla fosforitrikloridista ja 2,4-di-t-butyylifenolista (US-PS 4 739 000). Siten saadun lähtöaineen puhtaus on noin 85-90 % (1t. ^{31}P-NMR).

Yhdiste I voidaan erottaa raakatuotteesta halutulla menetelmällä.

Koska esteriryhmät, jotka ovat sitoutuneet fosforiatomiin, suhtautuvat metalliorgaanisiin yhdisteisiin periaatteessa kuten halogeeniatomit (K. Sasse, Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie XII/1, 44), on erityisen yllättävää, että fosfoniitti I keksinnön mukaisessa menetelmässä saadaan puhtaampana kuin tunnetussa menetelmässä. Luonnollisesti oli odotettavissa, että käytettäessä suuren reaktiivisuuden omaavia, bifunktionaalisia Grignard-yhdisteitä, tapahtuisi runsain määrin sivureaktioita, jotka pienentäisivät saantoa. Siten keksinnön mukaisen menetelmän avulla on tullut mahdolliseksi saada toisessa vaiheessa tuotetta, jossa vähintään 60 % fosforista on sitoutuneenatetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniitin muodossa.

Kuten edelleen keksittiin, keksinnön mukaisesti saatu 2,4-di-t-butyylifenolin fosforiorgaanisten johdannaisten seos soveltuu sellaisenaan tai yhdistelmänä fenolisen tai muun antioksidantin kanssa erinomaisesti tekoaineiden, erityisesti polyolefiinien stabilointiin ja antaa näille paremman stabilisuuden valon, hapen ja lämmön aiheuttamaa hajaantumista vastaan. Tähän käyttötarkoituksiin tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4-difenyleeni-difosfoniitin eristäminen puhtaassa muodossa ei ole välttämätöntä.

Keksintö koskee siten myös polyolefiini-muovausmassaa, joka sisältää olefiinipolymeeriä ja tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniittiasuhteessa (90-99,99):(0k,01-10) paino-%, jolloin fosfoniitti on valmistettu antamalla 4,4'-dihalogeenibifenyleenin, jonka halogeenin atomipaino on vähintään 35, reagoida magnesiumin kanssa Grignard-yhdisteeksi ja antamalla reaktion tapahtua sen jälkeen fosforihapoke-bis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-esterikloridin kanssa. Polyolefiinin osuus on

ensisijaisesti 98-99,95 paino-%. Polypropyleeni on ensisijainen.

Keksinnön mukaisessa muovausmassassa polyolefiini voi olla esimerkiksi jokin seuraavista polymeereistä:

1. Mono- tai diolefiinien polymeerejä, esimerkiksi polyetyleeni (joka on mahdollisesti haarautunut), polypropyleeni, polyisobutyleeni, polybuteeni-1, polymetyylipenteeni-1, polyisopreeni tai polybutadieeni, sekä syklo-olefiinien kuten syklopenteenin tai norborneenin polymeraatit.

2. Kohdassa 1 mainittujen polymeerien, esim. polypropyleenin ja polyisobutyleenin seokset.

ˆU3. Mono- ja diolefiinien sekapolymeerit keskenään tai muiden vinyylimonomeerien kanssa kuten etyleeni-propyleeni-sekapolymeerit, propyleeni-buteeni-1-sekapolymeerit, propyleeni-isobutyleeni-sekapolymeerit, etyleeni-buteeni-1-sekapolymeerit, propyleeni-butadieeni-sekapolymeerit, isobutyleeni-isopreeni-sekapolymeerit, etyleeni-alkyyliakrylaatti-sekapolymeerit, etyleeni-alkyylimetakrylaatti-sekapolymeerit, etyleeni-vinyyliasetaatti-sekapolymeerit tai etyleeni-akryylihapp-sekapolymeerit ja niiden suolat (ionomeerit), sekä etyleenin terpolymeerit propyleenin ja dieenin, kuten heksadieenin, disyklopentadieenin tai etylideeninorborneenin kanssa.

Fenolinen antioksidantti on esim. kaavan (VII) mukainen 3,3-bis-(3'-t-butyyli-4'-hydroksifenyyli)-butaanihapon esteri (ks. kaavalehteä), jossa n on 1 tai 2 ja R^4 merkitsee C_1-C_{12}-alkyylitähdettä, jos n on 1, ja C_1-C_{12}-alkyleenitähdettä, jos n on 2. Ensisijaisesti R^4 on C_2-C_4-alkyleenitähde, erityisesti C_2-alkyleenitähde.

Fenolinen antioksidantti voi kuitenkin olla myös kaavan (VIII) mukainen ß-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksifenyyli)-propionihapon esteri (ks. kaavalehteä), jolloin alkoholikomponentti on yksi-neliarvoinen alkoholi kuten metanoli, oktadekanoli, 1,6-heksaanidioli, neopen-

tyyliglykoli, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, pentaerytriitti, tris-hydroksietyyli-isosyanuraatti, tiodietyleeniglykoli tai di-hydroksietyylioksaalihappodiamidi.

Fosfoniitin ja mahdollisesti fenolisen antioksidantin osuus keksinnön mukaisessa muovausmassassa on edullisesti 0,01-5, ensisijaisesti 0,025-1 paino-% fosfoniitin osalta ja 0,01-5, ensisijaisesti 0,025-1 paino-% fenolisen antioksidantin osalta.

Keksinnön mukainen muovausmassa voi lisäksi sisältää vielä muita antioksidantteja, kuten

1) alkyloituja monofenoleja, esim. 2,6-di-t-butyyli-4-metyylifenolia, -4-etyylifenolia, -4-n-butyylifenolia, -4-i-butyylifenolia, 2-t-butyyli-4,6-dimetyylifenolia, 2,6-di-syklopentyyli-4-metyylifenolia, 2-(α-metyylisykloheksyyli)-4,6-dimetyylifenolia, 2,6-di-oktadekyyli-4-metyylifenolia, 2,4,6-tri-sykloheksyylifenolia, 2,6-di-t-butyyli-4-metoksimetyylifenolia;

2) alkyloituja hydrokinoneja kuten 2,5-di-t-butyyli- ja 2,5-di-t-amyyli-hydrokinonia, 2,6-di-t-butyyli-4-metoksifenolia ja 2,6-di-fenyyli-4-oktadekyylioksifenolia;

3) 1,3-hydroksyloituja tiodifenyylieettereitä kuten 2,2'-tio-bis-(6-t-butyyli-4-metyylifenolia) ja -(4-oktyylifenolia) sekä 4,4'-tio-bis-(6-t-butyyli-3-metyylifenolia) ja -(5-t-butyyli-2-metyylifenolia);

4) alkylideeni-bisfneoleja kuten 2,2'-metyleeni-bis-(6-t-butyyli-4-metyylifenolia), -(6-t-butyyli-4-etyylifenolia), -[4-metyyhli-6-(α-metyylisykloheksyyli)-fenolia], -(4-metyyli-6-sykloheksyylifenolia), -(6-nonyyli-4-metyylifenolia), -(4,6-di-t-butyylifenolia), -[6-(α-metyylibentsyyli)-4-nonyylifenolia], -[6-(α,α-dimetyylibentsyyli)-4-nonyylifenolia], 4,4'-metyleeni-bis-(2,6-di-t-butyylifenolia) ja -(6-t-butyyli-2-metyylifenolia), 2,2'-etylideeni-bis-(4,6-di-t-butyylifenolia) ja -(6-t-butyyli-4-isobutyylifenolia), 1,1-bis- ja 1,1,3-tris-(5-t-butyyli-4-

metyylifenyyli)-butaania,2,6-di-(3-t-butyyli-5-metyyli-2-hyhdroksibentsyyli)-4-metyylifenolia, 1,1-bis-(5-t-butyyli-4-hydroksi-2-metyylifenyyli)-3-n-dodekyylimerkaptobutaania, di-(3-t-butyyli-4-hydroksi-5-metyylifenyyli)-disyklo-pentadieenia;

5) bentsyyliyhdisteitä kuten di-[2-(3'-t-butyyli-2'-hydroksi-5'-metyylibentsyyli)-6-t-butyyli-4-metyylifenyyli]-tereftalaattia,1,3,5-tri-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsyyli)-2,4,6-tri-metyylibentsolia, di-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsyyli)-sulfidia,3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsyyli-merkaptoetikkahappo-iso-oktyyliesteriä, bis-(4-t-butyyli-3-hydroksi-2,6-dimetyylibentsyyli)-ditioli-tereftalaattia,1,3,5-tris-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsyyli)-iso-syanuraattia, 1,3,5-tris-(4-t-butyyli-3-hydroksi-2,6-dimetyylibentsyyli)-isosyanuraattia, 3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsyyli-fosfonihappo-dioktadekyyliesteriä ja 3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsyyli-fosfonihappo-mono-etyyliesterin kalsiumsuolaa;

6) asyyliaminofenoleja kuten 4-hydroksi-lauriini- ja -stearii nihappoanilidia, 2,4-bis-oktyylimerkapto-6-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksianilino)-s-triatsiinia ja N-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksifenyyli)-karbamiinihappo-oktyyliesteriä;

7)ß-(5-t-butyyli-4-hydroksi-3-metyylifenyyli)-propionihapon estereitä yksi- tai moniarvoisten alkoholien kuten metanolin, oktadekanolin, 1,6-heksaanidiolin, neopentyyliglykolin, dietyleeniglykolin, trietyleeniglykolin, pentaerytriitin, tris-hydroksietyyli-isosyanuraatin, tio dietyleeniglykolin tai di-hydroksietyyli-oksaalihappo-diamidin kanssa;

8)ß-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksifenyyli)-propionihapon amideja, kuten N,N'-di-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksifenyylipropionyyli)-trimetyleenidiamiinia, -heksametyleenidiamiinia ja -hydratsiinia.

Näiden ohella keksinnön muovausmassa voi sisältää vielä muita lisäaineita, kuten

1. UV-adsorberia ja valolta suojaavia aineita, esim.

1.1) 2-(2'-hydroksimetyyli)-bentstriatsoleja, kuten 5'-metyyli-3',5'-di-t-butyyli-, 5'-t-butyyli-, 5'-(1,1,3,3-tetrametyylibutyyli)-,5-kloori-3',5'-di-t-butyyli-, 5-kloori-3'-t-butyyli-5'-metyyli-, 3'-sek.-butyyli-5'-t-butyyli-, 4'-oktoksi-, 3',5'-di-t-amyyli-, 3',5'-bis-(α,α-dimetyylibentsyyli)-johdannaista;

1.2) 2-hydroksibentsofenoneja, kuten 4-hydroksi-, 4-metoksi-, 4-oktoksi-, 4-dekyylioksi-, 4-dodekyylioksi-, 4-bentsyylioksi-, 4,2',4'-trihydroksi-, 2'-hydroksi-4,4'-dimetoksi-johdannaista;

1.3) mahdollisesti substituoitujen bentsoehappojen estereitä, kuten fenyylisalisylaattia, 4-t-butyyli-fenyylisalisylaattia, oktyylifenyylisalisylaattia, dibentsoyyliresorsiinia, bis-(4-t-butyylibentsoyyli)-resorsiinia, bentsoyyliresorsiinia, 3,5-di-t-butyyli-4-hydroksi-bentsoehappo-2,4-di-t-butyylifenyyliesteriä,3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsoehappoheksadekyyliesteriä;

1.4) akrylaatteja, kuten α-syaani-ß,ß-difenyyliakryylihappo-etyyliesteriä tai -iso-oktyyliesteriä, α-karbometoksi- ja α-karbometoksi-p-metoksi-kanelihappometyyliesteriä, α-syano-ß-metyyli-p-metoksi-kanelihappometyyliesteriä tai -butyyliesteriä, N-(ß-karbometoksi-ß-syano-vinyyli)-2-metyyli-indoliinia;

1.5) nikkeliyhdisteitä, kuten 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetra-metyylibutyyli)-fenolin] nikkelikomplekseja, kuten 1:1- tai 1:2-kompleksia, mahdollisesti lisäligandien kuten n-butyyli-amiinin, trietanoliamiinin tai N-sykloheksyyli-dietanoliamiinin kanssa, nikkelialkyyliditiokarbamaatteja,4-hydroksi-3,5-di-t-butyyli-bentsyylifosfonihappo-mono-alkyyliesterien kuten metyyli- tai etyyliesterien nikkelisuoloja, ketoksiimien kuten 2-hydroksi-

4-metyylifenyyli-undekyyliketoksiimin nikkelikomplekseja, 1-fenyyli-4-lauroyyli-5-hydroksipyratsolinnikkelikomplekseja, mahdollisesti lisä-ligandien kanssa;

1.6) steerisesti estettyjä amiineja, kuten bis-(2,2,6,6-tetrametyylipiperidyyli)-sebakaattia,-glutaraattia ja -sukkinaattia, 4-stearyylioksi- ja 4-stearoyylioksi- ja 4-stearoyylioksi-2,2,6,6-tetrametyyli-piperidiiniä, 4-stearoyylioksi-1,2,2,6,6-pentametyylipiperidiiniä, n-butyyli-3,5-di-t-butyyli-4-hydroksibentsyylimalonihappo-bis-(1,2,2,6,6-pentametyyli-piperidyyli)-esteriä, 1-hydroksimetyyli-2,2,6,6-tetrametyyli-4-hydroksipiperidiininja meripihkahapon kondensaatiotuotetta, N,N'-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)-heksametyleenidiamiinin ja 4-t-oktyyliamino-2,6-dikloori-1,3,5-s-triatsiinin kondensaatiotuotetta, tris-(2,2,6,6-tetra-metyyli-4-piperidyyli)-nitrilotriasetaattia, tetrakis-(2,2,6,6-tetrametyyli-4-piperidyyli)-1,2,3,4-butaanitetrakarboksyylihappoa, 1,1'-(1,2-etaanidiyyli)-bis-(3,3,5,5-tetra-metyylipiperatsinonia);

1.7) oksaalihappodiamideja, kuten 4,4'-di-oktyylioksi-oksanilidia, 2,2'-di-oktyylioksi-5,5'-di-t-butyyli-oksanilidia,2,2'-didodekyylioksi-5,5'-di-t-butyyli-oksanilidia, 2,2'-didodekyylioksi-5,5'-di-t-butyylioksanilidia, 2-etoksi-2'-etyyli-oksanilidia, N,N'-bis-(3-dimetyyliaminopropyyli)-oksaaliamidia,2-etoksi-5-t-butyyli-2'-etyylioksanilidia ja tämän seosta 2-etoksi-2'-etyyli-5,4-di-t-butyyli-oksanilidin kanssa, o- ja p-metoksi- ja etoksi-di-substituoitujen oksanilidien seoksia;

2. metallidesaktivaattoreita, kuten N,N'-difenyyli-oksaalihappodiamidia, N-salisylaali-N'-salisyloyyli-hydratsiinia, N,N'-bis-salisyloyyli-hydratsiinia, N,N'-bis-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksifenyylipropionyyli)-hydratsiinia, 3-salisyloyyli-amino-1,2,3-triatsolia, bis-bentsylideeni-oksaalihappodihydratsidia;

3. peroksidia hävittäviä yhdisteitä, kuten ß-tiodipropionihapon estereitä, esimerkiksi lauryyli-, stearyyli-, myristyyli- tai tridekyyliesteriä, merkaptobentsimidatsolia, 2-merkaptobentsimidatsolin sinkkisuolaa, sinkkialkyyliditiokarbamaatteja, dioktadekyylisulfidia, pentaerytriitti-tetrakis-(ß-dodekyylimerkapto)-propionaattia;

4. emäksisiä kostabilisaattoreita, kuten melamiinia, polyvinyylipyrrolidonia, disyaanidiamidia, triallyyli-syanuraattia, urea-johdannaisia, hydratsiini-johdannaisia, amiineja, polyamiineja, polyuretaaneja, suurimolekyylisempien rasvahappojen tai fenolaattien alkali- ja maa-alkalimetallisuoloja, esimerkiksi Ca-, Zn- ja Mg-stearaattia, Na-risiinioleaattia, K-palmitaattia, antimoni- tai sinkkipyrokatekinaattia, maa-alkalimetallien tai aluminiumin hydroksideja ja oksideja, esimerkiksi oksideja CaO, MgO, ZnO;

5. kidealkioita muodostavia aineita, kuten 4-t-butyylibentsoehappoa, adipiinihappoa, difenyylietikkahappoa;

6. täyteaineita ja vahvistusaineita, kuten kalsiumkarbonaattia, silikaatteja, lasikuituja, asbestia, talkkia, kaoliinia, kiillettä, bariumsulfaattia, metalliokseja ja -hydroksideja, nokea, grafiittia;

7. muita lisäaineita, kuten pehmentimiä, liukuaineita, emulgaattoreita, pigmenttejä, optisia valkaisuaineita, liekinestoaineita, antistaattisia aineita, huokoistusaineita.

Keksinnön mukaisen polyolefiini-muovausmassan valmistus tapahtuu tavallisin menetelmin. Se voi tapahtua esimerkiksi sekoittamalla stabilisaattorit ja mahdolliset muut lisäaineet tavallisin teknillisin menetelmin ennen muovausta tai muovauksen aikana, tai myös levittämällä liuotetut tai dispergoidut yhdisteet polymeerille, mahdollisesti haihduttamalla sen jälkeen liuotin tai dispergointiaine. Stabiliseaattorit voidaan myös lisätä perusseoksen muodossa, joka voi sisältää näitä tuotteita kon-

sentraatioin noin 2,5-25 paino-%, valmistettavaan muovausmassaan. Lisääminen voi tapahtua myös ennen mahdollista verkkouttamista.

Erilaisia lisättäviä edellä mainittujen ryhmien 1-5 mukaisia lisäaineita lisätään keksinnön mukaiseen muovausmassaan yleensä määrin 0,01-10, ensisijaisesti 0,01-5 paino-%, muovausmassan kokonaispainosta laskien. Ryhmien 6 ja 7 mukaisten lisäaineiden määrän osuus on yleensä 1-80, ensisijaisesti 10-50 paino-%, koko muovausmassasta laskien.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on selventää lähemmin keksintöä.

I. Valmistusesimerkkejä

1 ja 2 - Dihalogeenimagnesiumyhdisteiden valmistus

1) Typpiatmosfäärin suojaamana ja kosteudelta suojaten liuosta, jossa oli 70,2 g (= 0,225 moolia) 4,4'-dibromibifenyyliä 180 ml:ssa tetrahydrofuraania, lämmitettiin 50 °C:ssa 10,93 g:n kanssa (= 0,45 moolia) Mg-lastuja lisäämällä katalyyttisin määrin jodia kunnes Grignard-kompleksin muodostuminen alkoi. Heikosti eksotermisen reaktion päätyttyä suspensio laimennettiin 150 ml:lla tetrahydrofuraania ja sekoitettiin magnesiumin liukenemiseen asti 60 °C:ssa ultraäänikylvyssä (40 kHz. taajuus).

2) Suoritus tapahtui kuten esimerkissä 1 sillä poikkeuksella, että magnesiumlastuja käytettiin 14,2 g (= 0,58 moolia). Ultraäänikylvyssä sekoitettiin 5 tuntia 60 °C:ssa.

3 ja 4 - Fosforiorgaanisten johdannaisten valmistus

3) Esimerkin 1 mukaisesti saatu, vihertävä Grignard-suspensio annosteltiin nopeasti sekoittaen -15 °C - -5 °C:n lämpötilassa liuokseen, jossa oli 214,7 g (= 0,45 moolia) fosforihapoke-bis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-esteri-kloridia 250 ml:ssa tetrahydrofuraania. Jäähdytyksen poistamisen jälkeen sekoitettiin vielä 2 ½ tuntia huoneen lämpötilassa ja Mg-suola suodatettiin pois. Sen jälkeen

kun liuotin oli imetty pois vakuumissa, jälelle jäi haurasta ainetta, joka jauhettiin ja kuivattiin vielä kerran vakuumissa (saanto 223 g). 63 % fosforia oli sitoutunut tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleeni-difosfoniitin muodossa.

4) Suoritus tapahtui kuten esimerkissä 3, kuitenkin sillä poikkeuksella, että liuottimena käytettiin 250 ml tetrahydrofuraanin ja heksaanin seosta, (tilavuussuhde 2:1) ja annosteltiin esimerkissä 2 saatu Grignard-suspensio. Saatiin noin 220 g beige-väristä jauhetta, jonka pehmenemispiste oli 75-77 °C, jossa 70 % fosforista oli sitoutuneenatetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleeni-difosfoniitin muodossa.

II. Käyttöesimerkkejä

Esimerkeissä 5 ja 6 käytettyä tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniittia saatiin esimerkissä 3 selostetulla tavalla.

Vertailuesimerkeissä D ja E käytettyä tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniittia saatiin DE-OS 21 52 481:ssa olleiden ohjeiden mukaisesti, antamalla ensimmäisessä vaiheessa vähintään kaksinkertaisen moolimäärän fosforitrikloridia ja aluminium-(III)-kloridia reagoida bifenyylin kanssa, minkä jälkeen reaktiotuote muuntokompleksoitiin $POCl_3$:n kanssa ja $AlCl_3$-$POCl_3$-kompleksin eristämisen jälkeen saatiin tetrakloori-4,4'-bifenyleeni-difosfoniittia. Tämä välituote muutettiin toisessa vaiheessa antamalla sen reagoida edelleen vastaavien määrien kanssa 2,4-di-t-butyylifenolia halutuksi fosfoniitiksi, jolloin vapautunut kloorivety neutraloitiin sopivalla emäksellä.

5 ja 6 ja vertailuesimerkit A - E

100,0 g stabiloimatonta polypropyleenijauhetta (tiheys: 0,903 g/cm^3; sulaindeksi MFI 230/5: 4 g/10 min.) sekoitettiin 0,1 g:n kanssa happoakseptorina olevaa Ca-stearaattia ja 0,05 g:n kanssa etyleeniglykoli-bis-(3,3-bis-

(3'-t-butyyli-4'-hydroksifenyyli)-butyraattia sekä taulukoissa ilmoitettujen määrien kanssa fosforiyhdistettä ja suulakepuristettiin useaan kertaan laboratorio-suulakepuristinta käyttäen (lyhytpuristussyöttöruuvi, syöttöruuvin läpimitta 20 mm; pituus 400 mm; suulakkeen pituus 30 mm; läpimitta 2 mm; kierrosluku: 125 kierr./min.; lämpötilaohjelma: 200/230/230 °C). Granulaatista otettiin näytteitä 1:n, 5:n ja 10:n läpimenon jälkeen ja näistä näytteistä määritettiin sulaindeksi DIN 53 735:n mukaisesti sekä kellastuminen Yellowness Index'inä ASTM D 1925-70:n mukaisesti.

Tulokset on luetteloitu taulukoissa 1 ja 2.

Keksinnön mukaisesti käytettävä fosfoniitti säilyttää muovausmassan sulaviskositeetin korkeimmalla tasolla (pienin sulaindeksi-(MFI)-arvo) ja muuttumattomimpana. Lisäksi sen ansiosta koekappaleiden alkuvärit ovat parhaimmat ja värinmuutos 10-kertaisen granuloinnin jälkeen vähäisin.

Taulukko 1 Fosforiyhdisteiden vaikutus polypropyleenin työstöstabilisuuteen

Sulaindeksi MFI 230/5 moninkertaisen granuloinnin jälkeen (MFI g/10 min.)

Esimerkki	Fosforiyhdiste		MFI granulointi-kertojen oltua		
			1.	5.	10.
Vrt. A	ei mitään		8,0	12,7	17,5
Vrt. B	0,05 g	tris-(2,4-di-t-butyyli-fenyyli)-fosfiitti	6,7	7,5	10,5
Vrt. C	0,10 g	" "	5,5	6,1	7,4
Vrt. D	0,05 g	kaupan oleva fosfoniitti+)	5,7	6,1	6,7
Vrt. E	0,10 g	" "	5,0	5,6	6,4
5	0,05 g	keksinnön mukainen fosfoniitti+)	6,0	5,8	5,8
6	0,10 g	" "	4,9	4,8	5,6

+) Tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniitti

95265

Taulukko 2 Värinmuutos (Yellowness Index ASTM D 1925- 70:n mukaisesti määritettynä) polypropyleenin moninkertaisen granuloinnin yhteydessä.

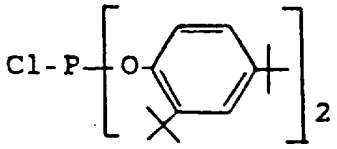
Esimerkki	Fosforiyhdiste	Yellowness Index granulointi-kertojen oltua		
		1.	5.	10.
Vrt. A	ei mitään	8,9	13,4	19,3
Vrt. B	0,05 g tris-(2,4-di-t-butyyli-fenyylifosfoniitti)	9,0	18,8	32,3
Vrt. C	0,1 g "	8,1	13,1	26,6
Vrt. D	0,05 g kaupan oleva fosfoniitti+)	4,7	6,6	11,3
Vrt. E	0,1 g " "	4,7	6,1	9,5
5	0,05 g keksinnön mukainen fosfoniitti+)	5,9	6,8	10,1
6	0,1 g " "	5,3	5,6	7,8

+) Tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniitti

95265

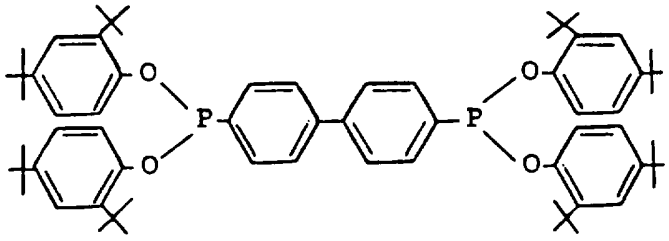
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 2,4-di-t-butyylifenolin fosforiorgaanisten johdannaisten valmistamiseksi, joissa bifenyylin fosforiorgaanisten johdannaisten pitoisuus on suuri, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa 4,4'-dihalogeenibifenyylin, jonka halogeenin atomipaino on ainakin 35, annetaan reagoida Grignard-olosuhteissa magnesiumin kanssa vastaavaksi Grignard-yhdisteeksi ja tämän annetaan toisessa vaiheessa reagoida edelleen kaavan IV mukaisen fosforihapoke-bis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-esteri-kloridin kanssa



IV

jolloin muodostuu seos, jossa ainakin 50 paino-% fosforista on sitoutuneena kaavan I mukaisen tetra-cis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleeni-difosfoniitin muodossa



I

jolloin fosforin sitoutuminen on määritetty ^{31}P-NMR-analyysin perusteella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisessa vaiheessa saadaan tuotetta, jossa ainakin 60 % fosforista on sitoutuneena tetra-cis-(2,4-di-butyyli-t-fenyyli)-4,4'-bifenyleeni-difosfoniitin muodossa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että työ suoritetaan toisessa vaiheessa lämpötilan ollessa välillä -30 - +30 °C, ensisijaisesti välillä -20 - +20 °C.

4. Menetelmä bifenyylin 4,4'-dihalogeenimagnesiumyhdisteiden valmistamiseksi antamalla 4,4'-dihalogeenibifenyylin, jonka halogeenin atomipaino on ainakin 35, reagoida magnesiumin kanssa ohjausaineen puuttuessa, erityisesti jatkokäsittelyä varten menetelmän toisen vaiheen mukaisesti yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-3 mukaisesti, t u n n e t t u siitä, että 4,4'-dihalogeenibifenyylin, jonka halogeenin atomipaino on ainakin 35, annetaan reagoida hienojakoisen magnesiumin kanssa, joka pidetään suspensiossa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiumin hienojakoinen dispersio säilytetään pyörrevirtauksen avulla, ensisijaisesti ultraääntä käyttäen.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiumia käytetään 2,2-3 ekvivalenttia moolia kohden dihalogeenibifenyyliä.

7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 4,4'-dihalogeenibifenyylissä oleva halogeeni on kloori tai bromi.

8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-3 mukaisesti saadun 2,4-di-t-butyylifenolin fosforiorgaanisten johdannaisten seoksen, jossa fosforiorgaanisten johdannaisten pitoisuus on suuri, käyttö sellaisenaan tai yhdistelmänä fenolisen antioksidantin kanssa tekoaineiden, erityisesti polyolefiinien stabilointiin.

9. Polyolefiini-puristusmassa, joka sisältää olefiinipolymeeriä ja tetra-cis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenyleenidifosfoniittiä suhteessa (90-99,99):-(0,01-10) paino-%, t u n n e t t u siitä, että se sisältää tetrakis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-4,4'-bifenylee-

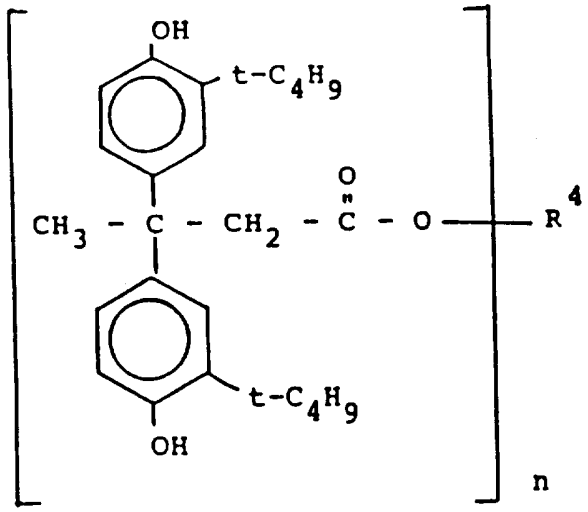
nidifosfoniittia, joka on valmistettu antamalla 4,4'-dihalogeenibifenyylin, jonka halogeenin atomipaino on ainakin 35, reagoida magnesiumin kanssa Grignard-yhdisteeksi ja antamalla reaktion tapahtua sen jälkeen fosforihapoke-bis-(2,4-di-t-butyylifenyyli)-esterikloridin kanssa, ja mahdollisesti vielä tavallisia lisäaineita.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen polyolefiinipuristusmassa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

a) polyolefiinipolymeeriä,

b) mainittua fosfoniittia ja

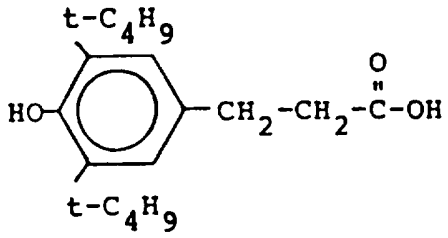
c) c_1) kaavan VII mukaisen 3,3-bis-(3'-t-butyyli-4'-hydroksifenyyli)-butaanihapon



(VII),

jossa n on 1 tai 2 ja R^4 merkitsee C_1-C_{12}-alkyylitähdettä, jos n on 1, tai C_1-C_{12}-alkyleenitähdettä, jos n on 2, tai

c_2) kaavan VIII mukaisen ß-(3,5-di-t-butyyli-4-hydroksifenyyli)-propionihapon



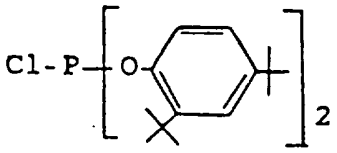
(VIII)

esteriä yksi- tai moniarvoisen alkoholin kanssa suhteessa a:b:c (90-99,98):(0,01-5):(0,01-5) paino-%, ensisijaisesti suhteessa (98-99,95):(0,025-1):(0,025-1).

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen polyolefiini-puristusmassa, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on polypropyleeni.

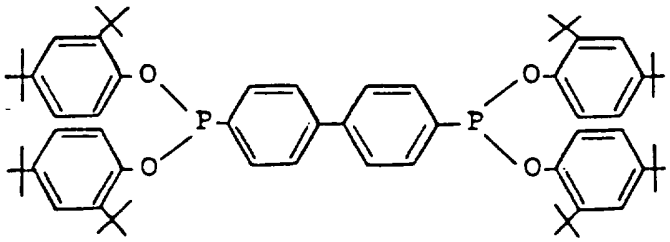
Patentkrav

1. Förfarande för framställning av fosfororganiska derivat av 2,4-di-t-butylfenol med en hög halt av fosforganiska derivat av bifenyl, k ä n n e t e c k n a t därav, att 4,4'-dihalogenbifenyl, där halogenen har en atomvikt av minst 35, i första steget under Grignard-förhållanden omsätts med magnesium till motsvarande Grignardförening och denna i andra steget omsätts vidare med en forforsyrlighet-bis-(2,4-di-t-butylfenyl)ester-klorid, som har formeln IV



IV

varvid bildas en blandning, där åtminstone 50 vikt-% av fosforn är bunden i form av tetra-cis-(2,4-di-t-butylfenyl)-4,4'-bifenylen-difosfonit, som har formeln I



I

varvid bindandet av fosforn bestämts på basis av en ^{31}P-NMR-analys.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att i andra steget erhålls en produkt, där åtminstone 60 % av fosforn är bunden i form av tetra-cis-(2,4-di-butyl-t-fenyl)-4,4'-bifenylen-difosfonit.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att i andra steget opereras vid en temperatur mellan -30 - +30 °C, företrädesvis mellan -20 - +20 °C.

4. Förfarande för framställning av 4,4'-dihalogenmagnesiumföreningar av bifenyl genom omsättande av 4,4'-dihalogenbifenyl, som har en atomvikt av åtminstone 35, med magnesium i frånvaro av regleringsmedel, i synnerhet för vidarebehandling enligt andra steget av förfarandet enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att 4,4'-dihalogen-bifenyl, där halogenen har en atomvikt av åtminstone 35, omsätts med finfördelat magnesium, som hålls i suspension.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att den finfördelade magnesiumdispersionen upprätthålls med hjälp av virvelströmning, företrädesvis medelst användning av ultraljud.

6. Förfarande enligt patentkravet 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att magnesium används i en mängd av 2,2 - 3 ekvivalenter per en mol dihalogenbifenyl.

7. Förfarande enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att halogenen i 4,4'-dihalogenbifenyl är klor eller brom.

8. Användning av en blandning av fosfororganiska derivat av 2,4-di-t-butylfenol, vilken blandning har en hög halt av fosfororganiska derivat och har erhållits enligt ett eller flera av patentkraven 1- 7, som sådan eller i form av en kombination med en fenolisk antioxidant för stabilisering av konstgjorda material, i synnerhet polyolefiner.

9. Polyolefin-pressmassa, som innehåller en olefinpolymer och tetra-cis-(2,4-di-t-butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfonit i ett förhållande av (90-99,99):(0,01-10) vikt-%, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehållertetra-cis-(2,4-di-t-butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfonit, som framställts genom att omsätta 4,4'-dihalogenbifenyl, där halogenen har en atomvikt av åtminstone 35, med magnesium till en Grignard-förening och genom att denna därefter omsätts med en fosforsyrlighet-bis-(2,4-di-t-bu-

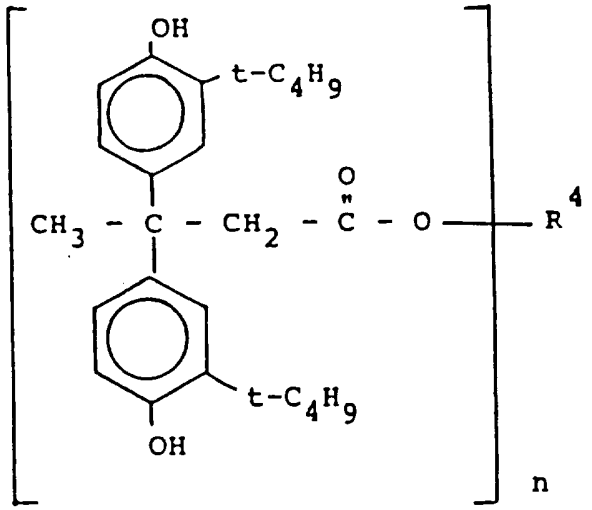
tylfenyl)esterklorid, och eventuellt ytterligare sedvanliga tillsatsmedel.

10. Polyolefinpressmassa enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller

(a) en polyolefinpolymer,

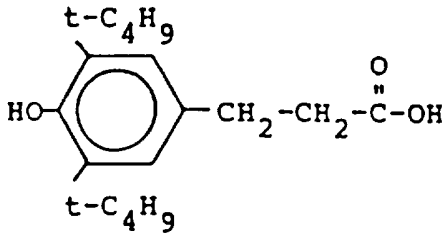
(b) nämnda fosfonit och

(c) en ester av c_1) 3,3-bis-(3'-t-butyl-4'-hydroxifenyl)-butansyra med formeln (VII)



(VII),

där n är 1 eller 2 och R^4 betecknar en C_1-C_{12}-alkylrest, ifall n är 1, eller en C_1-C_{12}-alkylenrest, ifall n är 2, eller c_2) ß-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxifenyl)-propionsyra



(VIII)

med en- eller flervärd alkohol i ett förhållande a:b:c av (90-99,98):(0,01-5):(0,01-5) vikt-%, företrädesvis i ett förhållande av (98-99,95):(0,025-1):(0,025-1).

11. Polyolefinpressmassa enligt patentkravet 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyolefinen är polypropylen.