

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 096**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/141** (2006.01)

**C07F 9/145** (2006.01)

**C07C 215/12** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

**C08K 5/524** (2006.01)

**C08K 5/526** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2010 PCT/US2010/043469**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2011 WO11014529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10742936 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **25.07.2018 EP 2459575**

54 Título: **Composiciones de fosfitos hidrolíticamente estables**

30 Prioridad:

**28.07.2010 US 804793**

**31.07.2009 US 230654 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

**21.11.2018**

73 Titular/es:

**ADDIVANT SWITZERLAND GMBH (100.0%)**

**Angensteinerstrasse 6**

**4153 Reinach BL, CH**

72 Inventor/es:

**HILL, JONATHAN, S. y**

**POWER, MAURICE**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 533 096 T5

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de fosfitos hidrolíticamente estables

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una novedosa composición de antioxidantes de fosfito que se estabilizan hidrolíticamente con una amina. Se refiere también a polímeros estabilizados y concentrados estabilizadores que comprenden la novedosa composición líquida hidrolíticamente estable de antioxidantes de fosfito.

**Antecedentes de la invención**

10 Los fosfitos orgánicos son conocidos en la técnica como antioxidantes secundarios para resinas poliméricas tales como las poliolefinas y los elastómeros. Como antioxidante, estos fosfitos se oxidan, formando fosfatos, para evitar la oxidación del polímero. Ejemplos de dichos fosfitos se divulgan en H. Zweifel (Ed) *Plastics Additives Handbook*, 5a. edición, Hanser Publishers, Munich 2000.

15 Un problema frecuente con la mayoría de los fosfitos es la tendencia a experimentar una hidrólisis desfavorable tras la exposición a la humedad o al agua, incluso en cantidades residuales, durante su almacenamiento o manipulación. Inicialmente, la hidrólisis del fosfito genera protones P-OH y PH=O ácidos que son buenos agentes reductores que reaccionan directamente con el oxígeno o con los hidroperóxidos. Sin embargo, si la hidrólisis prosigue más allá de esta etapa inicial, se forman ácidos más fuertes que aceleran en gran medida la formación de productos oxidados. Adicionalmente, otros ácidos de impurezas que surgen de los residuos de catalizadores de la polimerización pueden catalizar aun más la hidrólisis de los fosfitos. Estos productos oxidados reducen la capacidad general del estabilizador de fosfito de funcionar como un antioxidante. Como resultado de su exposición al agua, los fosfitos hidrolizados se convierten en una masa grumosa y pegajosa que conduce a la corrosión del equipo de procesado.

20 Convencionalmente, para evitar la hidrólisis, los productores han buscado fosfitos que se hidrolicen con lentitud y han añadido diversos estabilizadores de la hidrólisis a los fosfitos. La Patente de los Estados Unidos No. 3.787.537 describe un éster triisopropil-fenil fosfito que se hidroliza con lentitud en combinación con una amina pesada para aumentar aun más la estabilidad a la hidrólisis.

25 Los estabilizadores de los fosfitos de trialkililarilo que tienen grupos alquilo impedidos en las posiciones orto y para, son resistentes a la hidrólisis gracias al impedimento estérico. Uno de los fosfitos utilizados más ampliamente es el tris(2,4-di t-butilfenil)fosfito, disponible comercialmente con el nombre comercial Alkanox™ 240, Irgafos™ 168 o Doverphos™ S-480. Este fosfito es un sólido y está disponible comercialmente sin un estabilizador de la hidrólisis.

30 Otros estabilizadores de los fosfitos de trialkililarilo, tales como el ampliamente utilizado tris(p- nonilfenil)fosfito (TNPP, por sus siglas en inglés), sí que son susceptibles a la hidrólisis. El TNPP es un líquido a temperatura ambiente. Los grados comerciales del TNPP, tales como Weston™ 399 (Chemtura Corporation), a menudo contienen hasta 1% en peso de trietanolamina o de triisopropanolamina, que actúa como un estabilizador de la hidrólisis.

La Patente de los Estados Unidos No. 5.561.181 divulga un TNPP altamente orto-sustituido que es más hidrolíticamente estable que el TNPP para-sustituido.

35 EP0167969 divulga un fosfito que está estabilizado hidrolíticamente con una amina alifática de cadena larga, tal como la alquil dietanolamina de coco. EP0143464 divulga un pentaeritritol difosfito que está estabilizado hidrolíticamente con una amina alifática de cadena larga, tal como la octildecil dietanolamina.

Sin embargo, existe la necesidad de reemplazar el TNPP, debido a una posible estrogenicidad asociada al nonilfenol, que se usa al sintetizar TNPP.

40 Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones líquidas de fosfitos que sean seguras y eficaces para uso como antioxidantes secundarios en polímeros que se puedan estabilizar hidrolíticamente.

Además, existe una necesidad de compuestos amina que sean adecuados para la estabilización hidrolítica de un rango más amplio de antioxidantes de fosfito.

**Compendio de la invención**

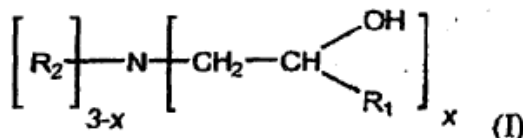
45 En un primer aspecto, la invención se dirige a una composición de acuerdo con la Reivindicación 1.

Preferiblemente, x es 1 o 2. La amina puede estar presente en una cantidad del 0,01% al 3% en peso, en base al peso total de la composición. La composición líquida de fosfitos comprende al menos dos fosfitos diferentes de los siguientes: (i) un tris(dialquilaril)fosfito, (ii) un tris(monoalquilaril)fosfito, (iii) un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito, y (iv) un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito; y es un líquido en condiciones ambiente (25°C, 1,01325 bar).

50 En un segundo aspecto, la presente invención se dirige a una composición que comprende: (a) una composición líquida de fosfitos y (b) una bis(2-alcanol)mono-C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-alquil amina. La composición líquida de fosfitos comprende al menos dos

fosfitos diferentes de los siguientes: (i) un tris(dialquilaril)fosfito, (ii) un tris(monoalquilaril)fosfito, (iii) un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito, y (iv) un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito; y es un líquido en condiciones ambiente.

5 En un tercer aspecto, la presente invención se dirige a un proceso para estabilizar hidrolíticamente un antioxidante secundario que comprende añadir al antioxidante secundario una amina en una cantidad del 0,01% a 3% en peso. La amina tiene la estructura



10 En donde x es 1, 2 o 3; R<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena recta o ramificada, y R<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de cadena recta o ramificada. Preferiblemente, x es 1 o 2. La composición líquida de fosfitos comprende al menos dos fosfitos diferentes de los siguientes: (i) un tris(dialquilaril)fosfito, (ii) un tris(monoalquilaril)fosfito, (iii) un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito, y (iv) un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito; y es un líquido en condiciones ambiente.

### Descripción detallada de la invención

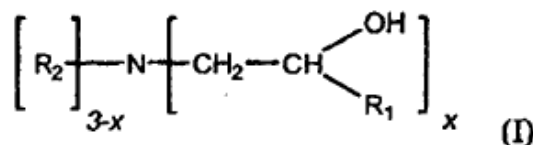
15 La presente invención se refiere a composiciones de fosfitos estabilizadas que comprenden uno o más compuestos fosfito y uno o más compuestos amina que son capaces de estabilizar hidrolíticamente el compuesto fosfito. Los compuestos fosfito de acuerdo con la presente invención se estabilizan mediante una o más aminas; por ejemplo, una o más alcanolaminas, preferiblemente una o más alcan-2-olaminas, es decir, en donde el grupo o grupos hidroxilo está(n) en un carbono beta. El compuesto amina puede tener un nitrógeno primario, secundario o terciario. En una realización, el átomo de nitrógeno se sustituye con al menos un grupo alcohol y, opcionalmente, con uno o más grupos alquilo, que preferiblemente facilitan dispersar o solubilizar el compuesto amina en el compuesto fosfito o en una mezcla de compuestos fosfito.

20 Los fosfitos y fosfonitos son bien conocidos e incluyen, por ejemplo, trifenil fosfitos, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonil-fenil)fosfitos, trilaureil fosfitos, trioctadecil fosfitos, diestearil pentaeritritol difosfitos, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfitos, diisododecil pentaeritritol difosfitos, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfitos, triestearil sorbitol trifosfitos, bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfitos, y tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenil difosfonitos; compuestos fosfonito específicos incluyen, por ejemplo, trifenil fosfito, tris(nonil-fenil)fosfito, trilaureil fosfito, trioctadecil fosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, diisododecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butil-fenil)pentaeritritol difosfito, triestearil sorbitol trifosfito, tris(dipropilenglicol)fosfito y tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenil difosfonito. Preferiblemente, el fosfito es una composición de fosfitos líquida.

30 En una realización, el fosfito es un tris(mono-alquil)fenil fosfito éster líquido o una mezcla líquida de ésteres de tris(mono-alquil)fenil fosfito líquidos, como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 7.468.410, cuyo contenido en su totalidad, y divulgaciones se incorporan a la presente patente a modo de referencia. Por ejemplo, el fosfito es un tris(monoalquilaril)fosfito o una mezcla líquida de dos o más tris(monoalquilaril)fosfitos; por ejemplo, tris(monoalquilaril)fosfitos en donde el sustituyente alquilo es un alquilo de cadena recta o ramificada de 4 a 5 átomos de carbono. En una realización particular, el fosfito contiene uno o más de tris(3-t-butilfenil)fosfito, tris(2-sec-butilfenil)fosfito o tris(4-sec-butilfenil)fosfito. En una realización, la mezcla líquida comprende diferentes fosfitos, uno de los cuales es tris(3-t-butil-fenil)fosfito, tris(2-sec-butilfenil)fosfito o tris(4-sec-butilfenil)fosfito y el otro es tris(3-t-butilfenil)fosfito, tris(2-sec-butilfenil)fosfito, tris(4-sec-butilfenil)fosfito, tris(2-t-butilfenil)fosfito, tris(4-t-butilfenil)fosfito o tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito.

40 Estabilizadores de amina

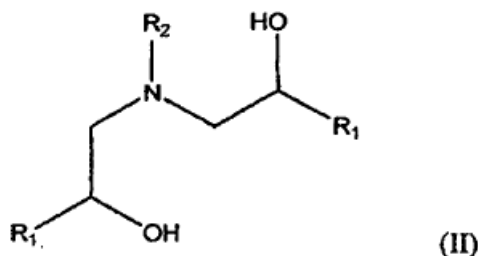
En un aspecto, el estabilizador de amina tiene la estructura de la fórmula I:



45 en donde x es 1, 2 o 3; preferiblemente, x es 1 o 2; R<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena recta o ramificada, y R<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de cadena recta o ramificada. Preferiblemente, R<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena recta o ramificada, por ejemplo, metilo o etilo. Preferiblemente R<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> de cadena recta o

ramificada, por ejemplo, alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> de cadena recta o ramificada o alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> de cadena recta o ramificada. En una realización, x es 1 y R<sub>2</sub> es un alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> de cadena recta o ramificada, por ejemplo, un alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. En una realización, x es 2 y R<sub>2</sub> es un alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> de cadena recta o ramificada, por ejemplo, un alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>.

Por lo tanto, en un aspecto particularmente preferido, la amina tiene la estructura de la fórmula (II):



5

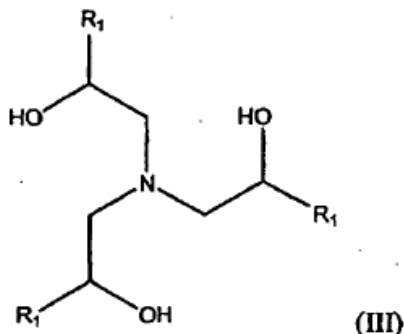
en donde R<sub>1</sub> se selecciona, de manera independiente del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena recta o ramificada, preferiblemente metilo, y R<sub>2</sub> comprende un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> de cadena recta o ramificada, por ejemplo, un grupo alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> de cadena recta o ramificada o un grupo alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> de cadena recta o ramificada.

10

En una realización, la amina comprende una bis(2-alcohol)mono-C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-alquil amina. La bis(2-alcohol) mono-C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-alquil amina, por ejemplo, se selecciona del grupo que consiste en octil-bis(2-etanol)amina, nonil-bis(2-etanol)amina, decil-bis(2-etanol)amina, undecil-bis(2-etanol)amina, dodecil-bis(2-etanol)amina, tridecil-bis(2-etanol)amina, tetradecil-bis(2-etanol)amina, pentadecil-bis(2-etanol)amina, hexadecil-bis(2-etanol)amina, heptadecil-bis(2-etanol)amina, octadecil-bis(2-etanol)amina, octil-bis(2-propanol)amina, nonil-bis(2-propanol)amina, decil-bis(2-propanol)amina, undecil-bis(2-propanol)amina, dodecil-bis(2-propanol)amina, tridecil-bis(2-propanol)amina, tetradecil-bis(2-propanol)amina, pentadecil-bis(2-propanol)amina, hexadecil-bis(2-propanol)amina, heptadecil-bis(2-propanol)amina, octadecil-bis(2-propanol)amina e isómeros de las mismas. Aminas adecuadas comercialmente disponibles incluyen Armostat™ 300 y Armostat 1800.

15

En otro aspecto, la amina tiene la estructura de la fórmula (III):



20

en donde cada R<sub>1</sub> se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena recta o ramificada. En aspectos preferidos, R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> de cadena recta o ramificada y, preferiblemente metilo.

Compuestos amina ejemplares de la fórmula (III) incluyen compuestos seleccionados del grupo que consiste en trietanolamina, triisopropanolamina (TIPA), tributanolamina y tripentanolamina.

25

Otras aminas ejemplares adecuadas para estabilizar la composición de fosfitos incluyen dietanolamina, diisopropanolamina y tetraisopropanoetilenediamina.

30

La cantidad de estabilizador necesaria para estabilizar eficazmente la composición de fosfitos puede variar ampliamente, dependiendo del número de grupos hidroxilo presentes en cada molécula de amina, la compatibilidad, por ejemplo, la miscibilidad, de la amina con la composición de fosfitos, y de los compuestos fosfito específicos incluidos en la composición de fosfitos a estabilizar. En algunas realizaciones ejemplares, la composición de fosfitos estabilizada comprende una o más aminas, en una cantidad que varía de 0,01% a 3% en peso, por ejemplo, entre 0,1% y 1,5% en peso, o entre 0,2% y 0,8% en peso, en base al peso total de la composición de fosfitos estabilizada. En una realización, la composición de fosfitos estabilizada comprende un 0,7% en peso de una o más aminas.

35

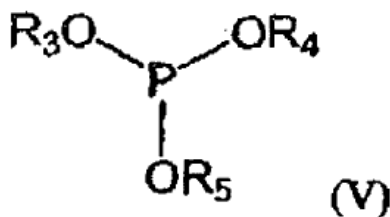
Debe tenerse en cuenta que determinados fosfitos, combinados con determinadas alcanolaminas, generan una mezcla turbia. Por ejemplo, la tri-isopropanol amina es eficaz en la estabilización hidrolítica de los fosfitos, pero no siempre produce una mezcla transparente. Por otro lado, como se observa en los ejemplos anexos, la octadecilbis(2-

hidroxietil)amina proporcionará la misma estabilidad que el tri-isopropanol, pero en general lo hará sin la generación de turbidez.

#### Composición de fosfitos líquida

5 Aunque casi cualquier fosfito puede encontrarse en la presente composición de fosfito, por ejemplo, como se describió anteriormente, en varias realizaciones, la composición de fosfitos líquida, que se estabiliza por la amina, comprende al menos dos fosfitos diferentes. Las composiciones de fosfitos líquidas adecuadas se describen, por ejemplo, en la Solicitud de los Estados Unidos No. 11/787.531, titulada LIQUID PHOSPHITE BLENDS AS STABILIZERS ("mezclas líquidas de fosfitos como estabilizadores").

10 En algunas realizaciones preferidas, la composición de fosfitos comprende al menos dos fosfitos diferentes que tienen la estructura de la fórmula V.



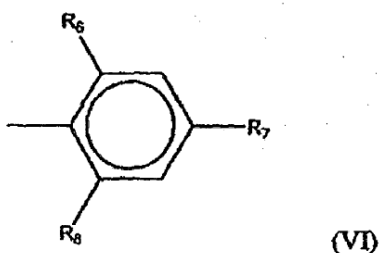
en donde R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente y en donde la composición de fosfitos líquida es un líquido en condiciones ambiente. Por "condiciones ambiente" se entiende temperatura ambiente, por ejemplo, 25°C, y una presión de 1 atmósfera.

15 El resto arilo de R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> es un resto aromático de 6 a 18 átomos de carbono; por ejemplo, fenilo, naftilo, fenantrilo, antracilo, bifenilo, terfenilo, o-cresilo, m-cresilo, p-cresilo, y similares, y preferiblemente, fenilo. Cada resto aromático se sustituye con al menos un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. Preferiblemente no se sustituyen restos aromáticos con ningún grupo alquilo C<sub>9</sub>. Los restos aromáticos pueden mono-, di- o tri- sustituirse en las posiciones orto y/o para, pero en muchas de estas mezclas no se mono-sustituyen exclusivamente los fosfitos en sí, y tampoco se di-sustituyen ni tri-sustituyen exclusivamente.

20 Por ejemplo, la invención es para una composición de fosfitos líquida estabilizada que comprende una composición de fosfitos líquida y un compuesto amina, en donde la composición de fosfito líquido comprende al menos dos de un tris(dialquilaril)monofosfato, un tris(monoalquilaril) fosfito, un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito y un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito, en donde la composición de fosfito es un líquido en condiciones ambiente. De esta manera, la composición de fosfitos líquida comprende al menos un fosfito que tiene al menos un resto aromático múltiplemente sustituido, tal como un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito, un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito o un tris(dialquilaril) fosfito. La composición de fosfitos líquida también preferiblemente incluye al menos un compuesto fosfito en el que cada resto arilo está enteramente monosustituido; por ejemplo, un tris(monoalquilaril) fosfito. El grupo alquilo en los compuestos alquilaril fosfito comprende preferiblemente un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, más preferiblemente, t-butilo y/o t-amilo; y, preferiblemente, el grupo arilo comprende fenilo o cresilo; por ejemplo, o-, m- y/o p-cresilo.

25 Más en general, el(los) sustituyente(s) alquilo de los restos arilo de la fórmula (V) se selecciona(n) de entre alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena recta o ramificada; por ejemplo, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> o un alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, preferiblemente, un alquilo C<sub>4</sub> o un alquilo C<sub>5</sub>. En una realización preferida, el(los) sustituyente(s) alquilo no es(son) un alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo, no un alquilo C<sub>9</sub>. El sustituyente alquilo puede incluir, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo (aunque éste es menos preferido), decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, e isómeros de los mismos. Más preferiblemente, el(los) grupo(s) alquilo se selecciona(n) de entre grupos butilo (especialmente, sec-butilo y/o terc-butilo) y grupos amilo (especialmente, sec-amilo, terc-amilo y/o iso-amilo). Como se indicó anteriormente, en una realización, los restos alquilo no incluyen nonilo, lo que significa que la composición de fosfitos comprende, preferiblemente, menos de 50 wppm, por ejemplo, menos de 10 wppm, o menos de 5 wppm, de compuestos aril fosfito sustituidos con nonilo y, más preferible, no comprende compuestos aril fosfito sustituidos con cantidades detectables de nonilo. Además, preferiblemente, la composición de fosfitos comprende menos de 50 wppm, por ejemplo, menos de 10 wppm, o menos de 5 wppm, de nonilfenol. Más preferiblemente, la composición de fosfito no comprende nonilfenol detectable.

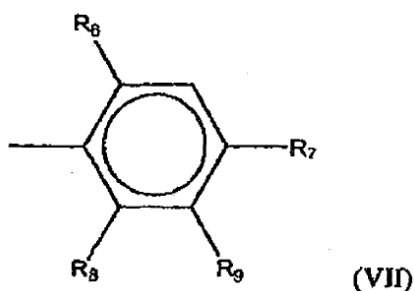
40 En una realización, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente de la estructura de la fórmula (VI):



5 en donde  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de cadena recta o ramificada, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo e isómeros de los mismos, por ejemplo, isopropilo, sec-butilo, terc-butilo, terc-amilo, sec-amilo, etc., siempre que al menos uno de  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  sea alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>.

En una realización,  $R_6$  y  $R_7$  se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, e isómeros de los mismos, y  $R_8$  es hidrógeno. En otra realización,  $R_6$  y  $R_8$  son hidrógeno y  $R_7$  se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en butilo, amilo e isómeros de los mismos. En un aspecto de estas realizaciones, al menos uno de  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  es(son) un alquilo C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub>, a menudo, terc-butilo o terc-amilo.

10 En una realización,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente de la estructura de la fórmula (VII):



15 en donde  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  son como se definió anteriormente y  $R_9$  es hidrógeno o metilo, siempre que uno de  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  sea metilo y al menos dos de  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  no sean hidrógeno. Tales fosfitos pueden formarse, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o más compuestos cresol alquilados, por ejemplo, uno o más orto-, meta- y/o para-cresol alquilado, con  $PCl_3$ .

20 En algunas realizaciones preferidas, la composición de fosfitos líquida comprende al menos dos fosfitos seleccionados del grupo que consiste en tris(4-t-butilfenil) fosfito, tris(2-t-butilfenil) fosfito, tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfito, bis(4-t-butilfenil)-2,4-di-t-butilfenil fosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)-4-t-butilfenil fosfito, bis(2-t-butilfenil)-2,4-di-t-butilfenil fosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)-2-t-butilfenil fosfito, tris(4-t-amilfenil) fosfito, tris(2-t-amilfenil) fosfito, tris(2,4-di-t-amilfenil) fosfito, bis(4-t-amilfenil)-2,4-di-t-amilfenil fosfito, bis(2,4-di-t-amilfenil)-4-t-amilfenil fosfito, bis(2-t-amilfenil)-2,4-di-t-amilfenil fosfito y bis(2,4-di-t-amilfenil)-2-t-amilfenil fosfito. En una realización, la composición de fosfitos no comprende únicamente fosfitos que, cuando se combinan en una composición, resultarían en una composición sólida. Un ejemplo de un fosfito que resultaría en una composición sólida es el que se produce mediante la reacción de 2,4-di-t-butilfenilo y 2,4-di-t-amilfenilo con tricloruro de fósforo, como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 5.254.709.

25 En muchas realizaciones, la composición de fosfitos tiene un contenido de fósforo total que es igual o superior al del TNPP, por ejemplo, al menos 4,5% molar, por ejemplo, al menos 4,8% molar o al menos 5,1% molar. En términos de intervalos, el contenido de fósforo total de la composición de fosfitos puede variar de 4,5 a 10,0% molar, por ejemplo, de 4,8 a 8,0% molar, o de 5,1 a 6,0% molar, en base a la cantidad de moles total de todos los compuestos que contienen fósforo en la composición de fosfitos.

30 Como se indicó anteriormente, la composición de fosfitos a menudo comprende al menos dos de los siguientes: un tris(dialquilaril)monofosfato, un tris(monoalquilaril) fosfito, un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito y un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito, en donde la composición de fosfito es un líquido en condiciones ambiente. Las cantidades relativas de los respectivos componentes fosfito contenidos en la composición de fosfitos pueden variar, en cierta medida, siempre que la composición de fosfitos en sí sea un líquido en condiciones ambiente. En estas realizaciones, la composición de fosfitos comprende al menos dos de estos compuestos, al menos tres de estos compuestos, o los cuatro de estos compuestos, en una cantidad superior al 80% en peso, al 90% en peso o al 95% en peso, en base al peso total de todos los compuestos fosfito en la composición de fosfitos. Por supuesto, en estas composiciones puede haber presente una cantidad pequeña de otras especies, fosfito o no fosfito, por ejemplo, uno o

más de tris(2-terc-amilfenil)fosfito, bis(2-terc-amilfenil)-2,4-di-terc-amilfenil fosfito, bis(2,4-di-terc-amilfenil)-2-terc-amilfenil fosfito y similares.

5 Las cantidades relativas de los respectivos componentes fosfito contenidos en la composición de fosfitos líquida pueden variar, en cierta medida, siempre que la composición de fosfitos en sí sea un líquido en condiciones ambiente. Por ejemplo, una composición de fosfitos particular comprende un tris(monoalquilaril)fosfito, por ejemplo, tris(4-t-amilfenil)fosfito, en una cantidad del 20 al 70% en peso, por ejemplo, del 15 al 55% en peso o del 37 al 54% en peso y un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito, por ejemplo, bis(4-t-amil-fenil)-2,4-di-t-amil-fenil)fosfito, en una cantidad del 15 al 60% en peso, por ejemplo, del 31 al 50% en peso o del 34 al 45% en peso. Opcionalmente, la composición de fosfitos comprende, además, un tris(dialquilaril)fosfito y/o un bis(dialquilaril)monoaril fosfito. Si está presente, el tris(dialquilaril)fosfito, por ejemplo, tris(2,4-di-terc-amil-fenil)fosfito, está presente preferiblemente en una cantidad del 0,1 al 20% en peso; por ejemplo, del 0,3 al 5% en peso, o del 0,5 al 1% en peso. Si está presente, el bis(dialquilaril)monoaril fosfito, por ejemplo, bis(2,4-di-terc-amil-fenil)-4-t-amil-fenil fosfito, está presente preferiblemente en una cantidad del 2 al 20% en peso; por ejemplo, del 4 al 20% en peso o del 5 al 10% en peso. A menos que se indique lo contrario, el porcentaje en peso (% en peso) se basa en el peso total de la composición de fosfitos.

15 En estas realizaciones, la composición de fosfitos tiene a menudo una proporción de peso entre los tris(monoalquilaril)fosfitos y la combinación de bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfitos, bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfitos y tris(dialquilaril)fosfitos de 1:4 a 7:3, por ejemplo, de 2:5 a 3:2 o de 3:5 a 6:5. Opcionalmente, la composición de fosfitos tiene una proporción de peso entre bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfitos y la combinación de tris(monoalquilaril)fosfitos, bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfitos y tris(dialquilaril)fosfitos de 1:6 a 3:2, por ejemplo, de 1:3 a 1:1 o de 1:2 a 2:3. Opcionalmente, la composición de fosfitos tiene una proporción de peso entre bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfitos y la combinación de tris(monoalquilaril)fosfitos, bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfitos y tris(dialquilaril)fosfitos de 1:50 a 2:5, por ejemplo, de 1:30 a 1:5 o de 1:20 a 1:9 u, opcionalmente, inferior a 0,2:1, inferior a 0,1:1, inferior a 0,05:1 o inferior a 0,02:1.

25 A menudo, la composición de fosfitos líquida comprende al menos dos de un tris(di-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) fosfito, un tris(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) fosfito, un bis(di-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril fosfito y un bis(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) di-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril fosfito. Preferiblemente, la composición comprende cada uno de estos fosfitos, en las siguientes cantidades: 1-5 % en peso de tris(di-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) fosfito, 10-70 % en peso de tris(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) fosfito, 1-35 % en peso de bis(di-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril fosfito y 5-70% en peso de un bis(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril) di-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alquilaril fosfito.

30 Las mezclas de fosfitos líquidas pueden caracterizarse en base a la manera en la que están sustituidos, en conjunto, los restos arilo, por ejemplo, restos fenilo, por ejemplo alquilo (por ejemplo, t-butilo o t-amilo) sustituido. Por ejemplo, en una realización, una mayoría de los restos arilo están mono-sustituidos en la posición para; por ejemplo, mono-sustituidos al menos en un 50%, al menos en un 70% o al menos en un 90% en la posición para; opcionalmente, mono-sustituidos en un 50 a 95%, por ejemplo, de 55 a 90%, o de 60 a 85%, en la posición para, en base al número de restos arilo en la composición de fosfitos. En otras realizaciones, algunos de los restos arilo están di-sustituidos, por ejemplo, orto- y para- di-sustituidos, al menos en parte, por ejemplo, al menos 10% de los restos de arilo están orto- y para- di-sustituidos, por ejemplo, al menos 20% orto- y para- di-sustituidos, o al menos 50% orto- y para- di-sustituidos, opcionalmente, orto- y para- di-sustituidos en un 5 a 50%, por ejemplo, orto- y para- di-sustituidos en un 10 a 45%, u orto- y para- di-sustituidos en un 15 a 40%, en función del número total de restos arilo en la composición de fosfitos. En otras realizaciones, la proporción de grupos monoalquilarilo con grupos dialquilarilo varía de 5:1 a 1:1, por ejemplo, de 4:1 a 1:1, o de 3.5:1 a 2:1.

45 En muchas realizaciones en donde las composiciones de fosfitos líquidas incluyen compuestos fosfito que tienen restos arilo que están monoalquilados y dialquilados, pocos de los restos arilo están trisustituidos, si es que lo está alguno. Por ejemplo, están trisustituidos menos del 3%, en peso de los restos arilo; por ejemplo, menos del 2% en peso o menos del 1% en peso. De manera similar, en estas mezclas, pocos de los restos arilo, si es que hay alguno, están monosustituidos en la posición orto. Preferiblemente, los restos arilo están monosustituidos, en la posición orto, como mucho, en una cantidad inferior al 3% en peso, por ejemplo, inferior al 2% en peso o inferior al 1% en peso.

#### Otros estabilizadores

50 Como se describió anteriormente, se puede usar una cantidad estabilizadora o cantidad eficaz de la composición de fosfitos estabilizada hidrolíticamente de la invención, como un antioxidante secundario para diversos tipos de polímeros. Tal como se utilizan en la presente, las expresiones "cantidad estabilizadora" y una "cantidad eficaz" se usa cuando la composición de polímeros que contiene las composiciones de fosfitos estabilizadas hidrolíticamente de la invención muestra una mayor estabilidad en cualquiera de sus propiedades físicas o de color, en comparación con una composición de polímeros análoga que no incluye una composición de fosfitos estabilizada hidrolíticamente. Ejemplos de mejor estabilidad incluyen mejor estabilización contra, por ejemplo, la degradación del peso molecular, la degradación del color, y similares de, por ejemplo, el procesado por fusión, la descomposición a la intemperie y/o la exposición de campo a largo plazo al calor del aire, a la luz y/o a otros elementos. En un ejemplo, la mejor estabilidad se obtiene en la forma de uno o ambos de color inicial más bajo según lo medido mediante el índice de amarilleamiento, y una velocidad de flujo de fusión del polímero fundido o una resistencia adicional a la descomposición, conforme a lo medido, por ejemplo, mediante el índice de amarillez (YI) inicial o mediante la resistencia al amarilleamiento y al cambio de color, en comparación con una composición sin el aditivo estabilizador.

5 Los aditivos y estabilizadores aquí descritos están presentes, preferiblemente, en una cantidad eficaz para mejorar la estabilidad de la composición. Cuando se utilizan una de las composiciones de fosfitos estabilizadas hidrolíticamente, la composición está presente, en general, en una cantidad de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 5% en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,0025% a aproximadamente 2% en peso o de aproximadamente 0,005% a aproximadamente 1% en peso, en base al peso total del polímero, incluido el peso de la composición de fosfitos, de las aminas y de cualquier otro estabilizador o aditivo. Las composiciones de fosfitos estabilizadas hidrolíticamente de esta invención estabilizan las resinas, especialmente durante el procesado a alta temperatura con relativamente pocos cambios en el índice de fusión y/o en el color, aun después de varias extrusiones.

10 La invención se refiere además a materiales termoplásticos estabilizados que comprenden un polímero base (por ejemplo, resina polimérica) y cualquiera de las antemencionadas composiciones de fosfitos estabilizadas hidrolíticamente de la invención. El polímero puede ser una poliolefina, y el fosfito puede ser una composición de fosfitos líquida en combinación con un coestabilizador, por ejemplo, compuestos fenólicos impedidos, aminas aromáticas, hidroxilaminas, lactonas y tioéteres. De este modo, el material termoplástico que está estabilizado por los fosfitos estabilizados hidrolíticamente de la presente invención puede contener, opcionalmente, uno o más estabilizadores o mezclas de estabilizadores adicionales seleccionados del grupo que consiste en los antioxidantes fenólicos, estabilizadores contra la luz de aminas impedidas (HALS, por sus siglas en inglés), absorbentes de la luz ultravioleta, fosfitos, fosfonitos, sales metálicas alcalinas de ácidos grasos, hidrotalcitas, óxidos metálicos, aceites de soja epoxidizados, las hidroxilaminas, los óxidos de aminas terciarias, lactonas, productos de las reacciones térmicas de los óxidos de aminas terciarias y los tiosinergistas.

20 En una realización, la cantidad de cada componente de la mezcla estabilizadora, en base al porcentaje del peso total del polímero o resina polimérica se muestra en la Tabla 3.

<u>Tabla 3</u>		
Componente	Intervalo	Intervalo preferido
Composiciones líquidas de fosfitos	0,001-5,0% en peso	0,005-1,0% en peso
Antioxidante primario	0-5,0% en peso	0,005-2,0% en peso
Estabilizadores contra la luz UV o contra la luz	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso
Desactivadores de metales	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso
Otros antioxidantes secundarios	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso
Captadores de peróxidos	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso
Estabilizadores de las poliamidas	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso
Coestabilizadores básicos	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso
Agentes nucleadores o clarificadores	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso
Aminoxi propanoato	0-3,0% en peso	0,001-2,0% en peso

Antioxidantes primarios incluyen los siguientes:

25 (i) Monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2,6-bis(α-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(α-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol y 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol. Los monofenoles alquilados disponibles comercialmente incluyen Lowinox™ 624 y Naugard™ 431. Hay otros fenoles disponibles comercialmente tal como BHEB.

30 (ii) Hidroquinonas alquiladas, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-di-terc-amil-hidroquinona y 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol. Las hidroquinonas alquiladas disponibles comercialmente incluyen Lowinox AH25 fabricado por Chemtura.

(iii) Éteres de tiodifenilo hidroxilado, por ejemplo, 2,2'-tio-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-terc-butil-3-metilfenol) y 4,4'-tio-bis-(6-terc-butil-2-metilfenol). Éteres de tiodifenilo hidroxilado disponibles comercialmente incluyen Lowinox TBM6 y Lowinox TBP6.

35 (iv) Alquiliden-bisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis-(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-(α-metilciclohexil)fenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis-(6-(α-metilbencil)-4-nonilfenol), 2,2'- metilen-bis-(6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonil-fenol), 2,2-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis-(6-terc-butil-4-

isobutilfenol), 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilen-bis-(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenol)butano, 1,1-bis(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 2,2'-isobutiliden-bis(4,6-dimetilfenol), 2,6-di-(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-dodecil-mercaptobutano, etilenglicol-bis-(3,3,-bis-(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)-butirato)-di-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-díciclopentadieno y di-(2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metil-bencil)-6-terc-butil-4-metilfenil)tereftalato. Los alquiliden-bisfenoles disponibles comercialmente incluyen Lowinox 22M46, Lowinox WSP, Lowinox 44B25, Naugard 536, Naugawhite™ y Lowinox 22IB46.

(v) Compuestos bencilo; por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isooctil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-mercapto-acetato, bis-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiol-tereftalato, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4 hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfonato, sal cálcica de monoetil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 1,3,5-tris-(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato. Los compuestos bencilo disponibles comercialmente incluyen Anox™ IC-14, Anox 330 y Lowinox 1790.

(vi) Acilaminofenoles, por ejemplo, anilida de ácido 4-hidroxiláurico, amilida de ácido 4-hidroxi-esteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-terc-butil-4-hidroxianilino)-s-triazina y octil-N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-carbamato.

(vii) Ésteres de ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenol)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo, metanol, dietilenglicol, octadecanol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, pentaeritritol, neopentilglicol, tris-hidroxietilisocianurato, tiodietilenglicol, diamida de ácido di-hidroxietil oxálico. Dichos fenoles también incluyen el tetrakis [metilen {3,5-di-terc-butil-4-hidroxicinamato}]metano. Los ésteres disponibles comercialmente incluyen Anox 20, Anox 1315, Lowinox GP45, Naugalube 38, Naugalube 531, Anox PP18, Naugard PS48 y Naugard XL-1.

(viii) Tioésteres de ácido beta-(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo, metanol, dietilenglicol, octadecanol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, pentaeritritol, neopentilglicol, tris-hidroxietil isocianurato, tiodietilenglicol, diamida de ácido dihidroxietil oxálico. Los tioésteres disponibles comercialmente incluyen Naugalube™ 15 y Anox 70.

(ix) Amidas de ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenol)-propiónico; por ejemplo, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilen-diamina, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamina, N,N'-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazina, N,N'-hexametilen bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida, y 1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hidrazina. Las amidas disponibles comercialmente incluyen Lowinox HD98 y Lowinox MD24.

(x) Otros antioxidantes fenólicos incluyen los siguientes fenoles. Fenoles poliméricos tales como el producto de la reacción del 4-metilfenol con díciclopentadieno e isobutileno, disponible comercialmente como Lowinox CP. Alquiliden-poli-fenoles, tales como el 1,3 tris(3-metil-4-hidroxil-5-t-butil-fenil)-butano (Lowinox CA22). Tiofenoles, tales como el 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino) fenol (Irganox™ 565), el 4,6-bis (octiltiometil)-o-cresol (Irganox 1520) y el 4,6-bis(dodeciltiometil)-o-cresol (Irganox 1726). Hidroxilaminas, tales como la bis(octadecil)hidroxilamina (Irgastab™ FS 042). Los fenol-ésteres incluyen el éster glicólico del ácido bis[3,3-bis(4-hidroxi-3-terc-butil fenil)butanoico] (Hostanox™ 03). Fenoles adicionales incluyen el 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenil) etil]-4,6-di-terc-pentilfenil acrilato (Sumilizer GS). En una realización, la composición estabilizadora comprende un compuesto fenólico seleccionado del grupo que consiste en tetrakismetilen (3,5-di-t-butil-4-hidroxilhidrocinaoil) metano (Anox 20), 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) isocianurato (Anox IC-14), 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi- 2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1 H,3H,5H)-triona (Lowinox 1790), octil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato (Anox PP18), bis(octadecil)hidroxilamina (Irgastab FS-042), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-terc-4-hidroxibencil) benceno (Anox 330), 2,6-bis(α-metilbencil)-4-metilfenol (Naugalube 431), ácido 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-bencenopropanoico (Anox 1315), 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol (BHEB), y mezclas de los mismos y la composición de fosfitos líquida definida en la presente.

Los fosfitos estabilizados hidrolíticamente y/o las composiciones de resinas poliméricas estabilizadas resultantes, también comprenden opcionalmente uno o más absorbentes de la luz UV y/o estabilizadores contra la luz, tales como los siguientes:

(i) 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles (por ejemplo, los 5'-metil-, 3'5'-di-terc-butil-, 3'5'-di-terc-amil-, 5'-terc-butil-, 5'-terc-amil-, 5'(1,1,3,3-tetrametilbutil)-, 5-cloro-3',5'-di-terc-butil-, 5-cloro-3'-terc-butil-5'-metil-, 3'-sec-butil-5'-terc-butil-, 4'-octoxi-, 3',5'-diterc-amil-3',5'-bis-(α,α-dimetilbencil)-derivados. Los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles disponibles comercialmente incluyen Lowilite™ 26, Lowilite 27, Lowilite 28, Lowilite 29, Lowilite 35, Lowilite 55 y Lowilite 234.

(ii) 2-Hidroxi-benzofenonas, por ejemplo, los 4-hidroxi, 4-metoxi-, 4-octoxi-, 4-deciloxi-, 4-dodeciloxi-, 4-benciloxi-, 2,4-dihidroxi-, 4,2',4'-trihidroxi- y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi-derivados. 2-Hidroxi-benzofenonas ejemplares incluyen 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-etoxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona y 2-hidroxi-4-propoxibenzofenona. Los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles disponibles comercialmente incluyen Lowilite 20, Lowilite 22, Lowilite 20S y Lowilite 24.

(iii) Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo, fenil salicilato, 4-terc-butilfenil-salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoilresorcinol, bis-(4-terc-butilbenzoil)-resorcinol, benzoilresorcinol, 2,4-di-terc-butil-fenil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato y hexadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato.

5 (iv) Los absorbentes de la luz UV y los estabilizadores contra la luz pueden también comprender acrilatos, por ejemplo, alfa-ciano-beta, éster etílico o isooctílico del ácido beta-difenil acrílico, éster metílico del ácido alfa-carbometoxi-cinámico, éster metílico o butílico del ácido alfa-ciano-beta-metil-p-metoxi-cinámico, éster metílico del ácido alfa-carbometoxi-p-metoxi-cinámico, N-(beta-carbometoxi-beta-ciano-vinil)-2-metil-indolina.

10 (v) Los compuestos níquelados también son adecuados como absorbentes de la luz UV y estabilizadores contra la luz. Compuestos níquelados ejemplares incluyen los complejos níquelados de 2,2'-tio-bis(4-(1,1,1,3-tetrametilbutil)-fenol), tales como el complejo 1:1 o 1:2, opcionalmente, con ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina, el dibutilditiocarbamato de níquel, las sales níqueladas de ésteres de ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico y monoalquilo, tales como los ésteres metílico, etílico o butílico, los complejos níquelados de cetoximas tales como el de 2-hidroxi-4-metil-fenil undecil cetoxima, los complejos níquelados de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, opcionalmente, con ligandos adicionales. Los compuestos níquelados disponibles comercialmente incluyen Lowilite Q84 (2,2'-Tiobis(4-terc-octil-fenolato))-N-butilamina-níquel(II).

20 (vi) Las aminas estéricamente impedidas pueden usarse como absorbentes de la luz UV y estabilizadores contra la luz. Las aminas estéricamente impedidas, por ejemplo, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato, éster bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidílico) del ácido n-butyl-3,5-di-terc-butyl-4- hidroxibencil malónico, el producto de condensación de la 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina y del ácido succínico, el producto de condensación de la N,N'-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-hexametilendiamina y la 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-nitrilotriacetato, ácido tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano-tetra-carbónico, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona). Dichas aminas incluyen las hidroxilaminas derivadas de aminas impedidas, tales como di(1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato, 1-hidroxi 2,2,6,6-tetrametil-4-benzoxipiperidina, 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxi hidrocinaoiloxi)-piperidina y N-(1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-epsiloncaprolactama. Las aminas impedidas disponibles comercialmente incluyen Lowilite 19, Lowilite 62, Lowilite 77, Lowilite 92 y Lowilite 94.

30 (vii) Diamidas de ácido oxálico; por ejemplo, 4,4'-dioctiloxi-oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5',5'-di-terc-butiloxanilida, 2,2'-di-dodeciloxi-5',5'-di-terc-butyl-oxanilida, 2-etoxi-2'-etil-oxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-oxalamida, 2-etoxi-5-terc-butyl-2'-etiloxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4-di-terc-butyl-oxanilida y mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-, así como de o- y p-etoxi-, disustituidas.

Las resinas poliméricas y composiciones de fosfitos de la invención también pueden incluir uno o más aditivos adicionales, incluyendo, por ejemplo, uno o más de los siguientes:

35 (i) Desactivadores de metales, por ejemplo, diamida de ácido N,N'-difeniloxálico, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis-saliciloilhidrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terc-butyl-4-hidrofenilpropionil)-hidrazina, saliciloilamino-1,2,4-triazol, dihidrazida de ácido bis-benciliden-oxálico.

40 (ii) Antioxidantes secundarios adicionales tales como fosfitos y/o fosfonitos adicionales, por ejemplo, trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenilalquil fosfitos, tris(nonil-fenil)fosfitos, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butylfenil)fosfito, diisododecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butylfenil)pentaeritritol difosfito, triestearil sorbitol trifosfito, bis (2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito y tetrakis(2,4-di-terc-butylfenil)4,4'-bifenil difosfonito. Los antioxidantes secundarios disponibles comercialmente incluyen Naugalube TPP, Alkanox™ 240, Ultrinox™ 626, Naugard P, Weston™ 399, Weston TNPP, Weston 430, Weston 618F, Weston 619F, Weston DPDP, Weston DPP, Weston PDDP, Weston PTP, Weston TDP, Weston TLP, Weston TPP y Weston TLTP (trilauril tritio fosfito); Doverphos™ 4, Doverphos 4-HR, Doverphos 4-HR Plus, Doverphos HiPure 4 y Doverphos S-9228; y Hostonox PEPQ.

45 (iii) Depuradores de peróxidos, por ejemplo, ésteres del ácido betatiodipropiónico, por ejemplo, los lauril, estearil, miristil o tridecil ésteres, mercaptobencimidazol o la sal de zinc del 2-mercaptobencimidazol, zinc-dibutilditiocarbamato, dioctadecildisulfuro, pentaeritritoltetrakis-(beta-dodecilmercapto)-propionato.

50 (iv) También se pueden incluir, en la resina polimérica y/o en la composición de fosfitos, estabilizadores de las poliamidas; por ejemplo, sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

55 (v) Coestabilizadores básicos, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, trialil cianurato, derivados de la urea, derivados de la hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, hidrotalcitas, sales metaloalcalinas y sales metaloalcalinotérricas de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de Ca, estearoil lactato cálcico, lactato cálcico, estearato de Zn, octoato de Zn, estearato de Mg, ricinoleato de Na y palmirato de K, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc. Los coestabilizadores disponibles comercialmente incluyen Mark™ 6045, Mark 6045ACM, Mark 6055, Mark 6055ACM, Mark 6087ACM, Mark 6102, Mark CE 345, Mark CE 350 y Mark CE 387; así como DHT-4A™.

(vi) Agentes nucleadores y clarificadores, por ejemplo, sales metálicas del ácido 4-terc butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, sorbitol y derivados de los mismos, benzoato sódico y ácido benzoico.

(vii) Derivados del aminoxi propanoato, tales como metil-3-(N,N-dibencilaminoxipropanoato); etil-3-(N,N-dibencilaminoxipropanoato); 1,6-hexametilen-bis(3-N,N-dibencilaminoxipropanoato); metil-(2-(metil)-3-(N,N-dibencilaminoxipropanoato)); ácido octadecil-3-(N,N-dibencilaminoxipropanoico); tetrakis (N,N-dibencilaminoxietil carbonil oximetil)metano; octadecil-3-(N,N-dietilaminoxipropanoato); sal potásica del ácido 3-(N,N-dibencilaminoxipropanoico y 1,6-hexametilen bis(3-(N-alil-N-dodecil aminoxi)propanoato).

(viii) Otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, abrillantadores ópticos, agentes antideflagrantes, agentes antiestáticos, agentes de soplado y tiosinergistas tales como el dilauriliodipropionato o el diesteariliodipropionato.

Opcionalmente el polímero o las resinas poliméricas pueden incluir de 5-50% en peso, por ejemplo, 10-40% en peso o 15-30% en peso de rellenos y agentes reforzantes, por ejemplo, carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbono y grafito.

#### Polímeros

La invención se refiere además a un polímero estabilizado, en donde un componente comprende una composición de fosfitos líquida, como se describe en la presente, y el otro un polímero tal como una poliolefina, cloruro de polivinilo, etc. o resinas poliméricas.

El polímero estabilizado por dichas composiciones de fosfitos líquidas puede ser cualquier polímero conocido en la técnica, tal como homopolímeros y copolímeros de poliolefinas, materiales termoplásticos, gomas, poliésteres, poliuretanos, polialquilen tereftalatos, polisulfonas, poliamidas, éteres de polifenileno, polímeros y copolímeros estirénicos, policarbonatos, polímeros acrílicos, poliamidas, poliacetales, polímeros que contienen haluros y polímeros biodegradables. También pueden usarse mezclas de diferentes polímeros, tales como mezclas de éter de polifenileno/resinas estirénicas, cloruro de polivinilo/ABS u otros polímeros modificados al impacto, tales como metacrilonitrilo y  $\alpha$ -metilestireno que contenga ABS y poliéster/ABS o policarbonato/ABS y poliéster más algún otro modificador al impacto. Dichos polímeros están disponibles comercialmente o pueden fabricarse mediante métodos bien conocidos en la técnica. Sin embargo, las composiciones estabilizadoras de la invención son particularmente útiles en los polímeros termoplásticos, tales como poliolefinas, policarbonatos, poliésteres, éteres de polifenileno y polímeros estirénicos, debido a las temperaturas extremas a las que a menudo se procesan y/o usan los polímeros termoplásticos.

Los polímeros usados en combinación con las composiciones de fosfitos líquidas, como se describen en la presente, se producen usando una variedad de procesos de polimerización, incluidos la solución, la alta presión, la suspensión y la fase gaseosa, usando diversos catalizadores incluidos los catalizadores tipo Ziegler-Natta, mono-sitio, metaloceno o Phillips. Polímeros no limitantes útiles con las composiciones de fosfitos líquidas incluyen polímeros basados en etileno, tales como polietileno lineal de baja densidad, los elastómeros, plastómeros, polietileno de alta densidad, polímeros de cadena larga ramificada básicamente recta y polietileno de baja densidad; y polímeros basados en propileno, tales como polímeros de polipropileno, incluidos polímeros de polipropileno atácticos, isotácticos y sindiotácticos, y copolímeros de propileno tales como copolímeros al azar, en bloque o de impacto de propileno.

Los polímeros, típicamente polímeros basados en etileno, tienen una densidad en el intervalo de 0,86 g/cc a 0,97 g/cc, preferiblemente en el intervalo de 0,88 g/cc a 0,965 g/cc, más preferiblemente en el intervalo de 0,900 g/cc a 0,96 g/cc, aun más preferiblemente en el intervalo de 0,905 g/cc a 0,95 g/cc, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc y más preferiblemente superior a 0,915 g/cc, preferiblemente, superior a 0,920 g/cc y más preferible superior a 0,925 g/cc. Los polímeros producidos mediante el proceso de la invención típicamente tienen una distribución del peso molecular, una proporción entre el peso molecular promedio y el peso molecular promedio en número (Mw/Mn), superior a 1,5 a aproximadamente 15, particularmente superior a 2 a aproximadamente 10, más preferiblemente superior a 2,2 a inferior a aproximadamente 8 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2,2 a inferior a 5 y más preferiblemente de 2,5 a 4. La proporción Mw/Mn puede medirse mediante técnicas de cromatografía de permeación en gel bien conocidas en la técnica. Los polímeros de la presente invención en una realización tienen un índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) o (I2), medido según ASTM-D-1238-E, en el intervalo de 0,01 dg/min y 1000 dg/min, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 50 dg/min y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 10 dg/min. Los polímeros de la invención en una realización tienen una proporción de índice de fusión (I21/I2) (I21 es medido según ASTM-D-1238-F) de 10 a menos de 25, más preferiblemente de aproximadamente 15 a menos de 25. Los polímeros de la invención en una realización preferida tienen una proporción de fusión (I21/I2) (I21 se mide según ASTM-D-1238-F), preferiblemente, superior a 25 y, más preferiblemente, superior a 30 y, aun más preferiblemente, superior a 40 e, incluso aun más preferiblemente, superior a 50 y, en el caso más preferible, superior a 65.

Los polímeros usados con composiciones de fosfitos líquidas de la invención son útiles en operaciones de formación como la extrusión y coextrusión de películas, láminas y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y rotomoldeo. Las películas incluyen películas sopladas o coladas, formadas mediante coextrusión o mediante laminación, útiles como película ajustable, film transparente, película estirable, películas selladoras, películas orientadas, embalaje

- para aperitivos, bolsas reforzadas, bolsas de compras, embalajes para alimentos cocidos y congelados, embalajes de uso médico, revestimientos industriales, membranas, etc., en aplicaciones en las que entran o no entran en contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de hilado por fusión, hilado con soluciones y fundido-soplado de fibras, para uso en forma tejida o no tejida para formar filtros, tejidos tipo pañal, prendas de uso médico, geotextiles, etc. Los artículos extrusionados incluyen tubos de uso médico, recubrimientos para alambres y cables, geomembranas y revestimientos para estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una sola capa y de varias capas en forma de botellas, depósitos, artículos huecos de gran tamaño, contenedores rígidos para alimentos y juguetes, etc. Además de para lo anterior, las composiciones de fosfitos líquidas se utilizan en diversos productos basados en goma, tales como neumáticos, barreras y similares.
- 5
- 10 En una realización, las composiciones de fosfitos líquidas son adecuadas y/o están aprobadas para uso en polímeros, preferiblemente, poliolefinas, que se usan en contacto con bebidas, alimentos y otros artículos de consumo humano.
- Se pueden usar polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, polimetilpenteno-1, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo, de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que, opcionalmente, puede estar reticulado), por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés). También se pueden usar mezclas de estos polímeros, por ejemplo, mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo, PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo, LDPE/HDPE). También son útiles los copolímeros de monoolefinas y diolefinas con dichas monoolefinas o diolefinas o con otros monómeros vinílicos, como, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, LLDPE y sus mezclas con LDPE, propileno/buteno-1, etileno/hexeno, etileno/etilpenteno, etileno/hepteno, etileno/octeno, propileno/isobutileno, etileno/butano-1, propileno/butadieno, isobutileno, isopreno, etileno/alquil acrilatos, etileno/alquil metacrilatos, etileno/vinil acetato (EVA) o etileno/ácido acrílico (EAA) y sus sales (ionómeros) y terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como, hexadieno, dicitopentadieno o etilideno-norborneno; así como mezclas de dichos copolímeros y sus mezclas con los polímeros mencionados anteriormente, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno y propileno, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA y LLDPE/EAA.
- 15
- 20
- 25
- Los polímeros de olefinas pueden producirse mediante, por ejemplo, polimerización de olefinas en presencia de catalizadores Ziegler-Natta opcionalmente, en soportes tales como, por ejemplo,  $MgCl_2$ , sales de cromo 20 y complejos de las mismas, sílice, sílice-alúmina, y similares. Los polímeros de olefinas también pueden producirse utilizando catalizadores de cromo o catalizadores mono-sitio, por ejemplo, catalizadores metaloceno tales como, por ejemplo, complejos ciclopentadieno de metales tales como Ti y Zr. Como comprenderán fácilmente los expertos en la técnica, los polímeros de polietileno usados en la presente, por ejemplo, LLDPE, pueden contener diversos comonómeros tales como, por ejemplo, comonómeros de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 30
- El polímero puede incluir también polímeros estirénicos, tales como poliestireno, poli-(p-metilestireno), 5 poli-( $\alpha$ -metilestireno), copolímeros de estireno o  $\alpha$ -metilestireno con dienos o con derivados acrílicos, tales como, por ejemplo, estireno/butadieno (SBR), estireno/acrilonitrilo, estireno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/maleimida, estireno/butadieno/etil acrilato, estireno/acrilonitrilo/metilacrilato, mezclas de gran resistencia al impacto de copolímeros de estireno y de otro polímero, tal como, por ejemplo, de un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros en bloque de estireno, tales como, por ejemplo, estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.
- 35
- 40
- Adicional o alternativamente, los polímeros estirénicos pueden incluir copolímeros injertados de estireno o de  $\alpha$ -metilestireno tales como, por ejemplo, estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno y copolímeros de los mismos; estireno y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato sobre polibutadieno, estireno y alquil acrilatos o metacrilatos sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno-propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo sobre poliacrilatos o polimetacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros estirénicos indicados anteriormente.
- 45
- Los cauchos adecuados incluyen cauchos naturales y cauchos sintéticos, y combinaciones de los mismos. Los cauchos sintéticos incluyen, a modo no taxativo, por ejemplo, cauchos termoplásticos, cauchos de etileno/alfa-olefina/polieno no conjugado (EPDM), cauchos de etileno/alfa-olefina (EPR), cauchos de estireno/butadieno, cauchos acrílicos, cauchos de nitrilo, cauchos de poliisopreno, polibutadieno, policloropreno, acrilonitrilo/butadieno (NBR), cauchos de policloropreno, cauchos de polibutadieno, copolímeros de isobutileno-isopreno, etc. Los cauchos termoplásticos incluyen SIS, SBS en solución y emulsión, etc.
- 50
- 55 Los polímeros de nitrilo también son útiles en la composición de polímero de la invención. Estos incluyen homopolímeros y copolímeros de acrilonitrilo y sus análogos, tales como polimetacrilonitrilo, poliacrilonitrilo, polímeros de acrilonitrilo/butadieno, polímeros de acrilonitrilo/alquil acrilato, polímeros de acrilonitrilo/alquil metacrilato/butadieno, y diversas composiciones de ABS como las mencionadas anteriormente en referencia a los polímeros estirénicos.

También se pueden usar polímeros basados en ácidos acrílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido metil metacrílico y ácido etacrílico y ésteres de los mismos. Dichos polímeros incluyen copolímeros injertados de polimetilmetacrilato y de tipo ABS en donde la totalidad o parte del monómero de tipo acrilonitrilo ha sido reemplazado por un éster de ácido acrílico o por una amida de ácido acrílico. También se pueden usar polímeros que incluyen otros monómeros de tipo acrílico, tales como acroleína, metacroleína, acrilamida y metacrilamida.

También pueden estabilizarse polímeros que contienen halógeno con los fosfitos estabilizados hidrolíticamente. Estos incluyen polímeros tales como policloropreno, homo y copolímeros de epiclorohidrina, cloruro de polivinilo, bromuro de polivinilo, fluoruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polietileno clorado, polipropileno clorado, polivinilideno fluorado, polietileno bromado, goma clorada, copolímeros de cloruro de polivinilo-acetato de vinilo, copolímero de cloruro de vinilo-etileno, copolímero de cloruro de vinilo-propileno, copolímero de cloruro de vinilo-estireno, copolímero de cloruro de vinilo-isobutileno, copolímero de cloruro de vinilo- cloruro de vinilideno, terpolímero de cloruro de vinilo-estireno-anhídrido maleico, copolímero de cloruro de vinilo- estireno-acrilonitrilo, copolímero de cloruro de vinilo-butadieno, copolímero de cloruro de vinilo-isopreno, copolímero de cloruro de vinilo-propileno clorado, terpolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno-acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-éster de ácido acrílico, copolímeros de cloruro de vinilo-éster de ácido maleico, copolímeros de cloruro de vinilo-éster de ácido metacrílico, copolímero de cloruro de vinilo-acrilonitrilo y cloruro de vinilo plastificado internamente.

Otros polímeros útiles incluyen homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos, tales como, polialquilen glicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicidilo; poliacetales, tales como polioximetileno y esos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o metacrilonitrilo que contienen ABS; óxidos y sulfuras de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con poliestireno o poliamidas; policarbonatos y poliéster-carbonatos; polisulfonas, polietersulfonas y las polietercetonas; y poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxycarboxílicos o las correspondientes lactonas tales como, polietilen tereftalato, polibutilen tereftalato, poli-1,4-dimetilol-ciclohexano tereftalato, poli-2-(2,2,4(4-hidroxifenil)-propano) tereftalato y polihidroxibenzoatos, así como copoliésteres en bloque derivados de poliéteres que tienen grupos terminales hidroxilo.

Pueden ser útiles las poliamidas y copoliamidas derivadas de bisaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, tales como, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 y 4/6, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas obtenidas mediante condensación de la m-xilen bisamina y el ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilen bisamina y ácido isoftálico o/y tereftálico y, opcionalmente, un elastómero como modificador, por ejemplo, poli-2,4,4 trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen isoftalamida. Se pueden usar otros copolímeros de las antemencionadas poliamidas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados; o con poliéteres, tales como, por ejemplo, con polietilen glicol, polipropilén glicol o politetrametilen glicoles y poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS.

En otra realización, el polímero comprende un polímero biodegradable o polímero compostable. Los polímeros biodegradables son aquellos que sufren degradación por la acción de microorganismos naturales, tales como bacterias, hongos y algas. Los polímeros compostables sufren degradación a causa de los procesos biológicos durante el compostaje para obtener CO<sub>2</sub>, agua, compuestos inorgánicos y una biomasa a una velocidad consistente con otros materiales compostables. Típicamente los polímeros biodegradables o compostables se derivan de fuentes vegetales y se producen de manera sintética. Ejemplos de polímeros biodegradables o compostables incluyen poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido láctico) (PLA) y copolímeros de los mismos. Polímeros biodegradables o compostables también pueden derivarse de una mezcla de almidón de una planta y un polímero convencional basado en el petróleo. Por ejemplo, el polímero biodegradable puede estar mezclado con una poliolefina.

Son particularmente preferidos los polímeros de poliolefina, polialquilen tereftalato, éter de polifenileno y polímeros estirénicos, y mezclas de los mismos son más preferidos con homopolímeros y copolímeros de polietileno, polipropileno, polietilen tereftalato, éter de polifenileno, poliestireno, poliestireno de alto impacto, policarbonatos y copolímeros injertados de tipo ABS y mezclas de los mismos.

En una realización, se añaden composiciones de fosfitos líquidas para estabilizar ceras naturales y sintéticas, tales como ceras de n-parafina, cloroparafinas, ceras de  $\alpha$ -olefina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras amídicas, y ceras de Fisher-Tropsch. Estas ceras pueden ser adecuadas para fabricar velas.

Los estabilizadores de la presente pueden incorporarse fácilmente a los polímeros mediante técnicas convencionales en cualquier etapa anterior a la fabricación de los artículos dotados de forma a partir de dichas composiciones. Por ejemplo, el estabilizador puede mezclarse con el polímero en forma de polvo seco, o puede mezclarse una suspensión o emulsión del estabilizador con una solución, suspensión o emulsión del polímero. Las composiciones estabilizadas de la invención pueden contener también opcionalmente desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 5% en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,0025% a aproximadamente 2% en peso, o de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 0,25% en peso, de diversos aditivos convencionales, tales como los que se han descrito anteriormente o de mezclas de los mismos.

Los estabilizadores de la presente invención contribuyen beneficiosamente a la estabilización de las composiciones de polímeros, especialmente en el procesado a altas temperaturas, contra cambios en el índice de fusión y/o en el color,

incluso aunque el polímero sea sometido a una serie de extrusiones. Los estabilizadores de la presente invención pueden incorporarse fácilmente a las composiciones de polímero mediante técnicas convencionales en cualquier etapa conveniente anterior a la fabricación de los artículos dotados de forma a partir de dichas composiciones. Por ejemplo, el estabilizador puede mezclarse con el polímero en forma de polvo seco, o puede mezclarse una suspensión o emulsión del estabilizador con una solución, suspensión o emulsión del polímero.

Las composiciones de la presente invención pueden prepararse mediante diversos métodos, tales como aquellos en los que mezclan íntimamente los ingredientes con cualquier material adicional que se desee incluir en la formulación. Procedimientos adecuados incluyen la mezcla de soluciones y la mezcla con fusión. Debido a la disponibilidad del equipo de mezcla con fusión en instalaciones de procesamiento de polímeros comerciales, se prefieren en general los procedimientos de procesamiento con fusión. Ejemplos de equipo usado en dichos métodos de compuestos de fusión incluyen: extrusoras corrotatorias y contrarrotatorias, extrusoras de un solo husillo, procesadoras de pilas de discos y diversos otros tipos de equipos de extrusión. En algunas instancias, el material mezclado sale de la extrusora a través de pequeños orificios de salida situados en un troquel, y las hebras de resina fundida resultantes se enfrían haciendo pasar dichas hebras a través de un baño de agua. Las hebras enfriadas se pueden cortar a fin de formar pequeños gránulos para embalaje y posterior manipulación.

Todos los ingredientes pueden añadirse inicialmente al sistema de procesamiento, o bien se pueden pre-mezclar determinados aditivos entre sí o con una porción del polímero o de resina polimérica a fin de producir un concentrado de estabilizador. Más aún, a veces resulta beneficioso emplear al menos un puerto de purga que permita la purga (atmosférica o mediante vacío) de la mezcla fundida. Los expertos en la técnica serán capaces de ajustar los tiempos y temperaturas de fusión, así como la ubicación y secuencia de la adición de componentes, sin necesidad de demasiada experimentación adicional.

Aunque los estabilizadores de la presente invención pueden incorporarse a polímeros cómodamente, mediante técnicas convencionales, antes de la fabricación de artículos dotados de forma a partir de los mismos, también resulta posible aplicar los estabilizadores de la presente, mediante aplicación tópica, a los artículos acabados. Los artículos pueden comprender los compuestos estabilizadores y los polímeros de la presente, y a partir de dichos artículos pueden fabricarse, por ejemplo, cubiertas para faros, láminas para tejados, cubiertas para telefonía, interiores de aeronaves, interiores de edificios, carcasas para ordenadores y máquinas de negocios, piezas para automoción y aparatos de uso doméstico. Los artículos pueden fabricarse mediante extrusión, moldeo por inyección, rotomoldeo, compactación y otros métodos. Esto puede ser particularmente útil con aplicaciones con fibras donde los estabilizadores de la presente se aplican tópicamente a las fibras, por ejemplo, mediante un acabado por hilado durante el proceso de hilado por fusión. En una realización, las composiciones de fosfitos líquidas deberían ser aprobadas para uso en resinas poliméricas, preferiblemente, poliolefinas que se usan en contacto con bebidas, alimentos y otros artículos de consumo humano.

La composición de fosfitos estabilizada hidrolíticamente de la invención puede tener usos además de la estabilización de polímeros. Por ejemplo, puede ser deseable hacer reaccionar la composición de fosfitos a fin de formar un producto derivado nuevo que puede tener usos adicionales. También pueden emplearse procesos de transesterificación, por ejemplo, tales como aquellos divulgados en Hechenbleikner et al., Patente de los Estados Unidos No. 3.056.823. Específicamente, el proceso descrito por Hechenbleikner *et al.* implica transesterificar un triaril fosfito con un monohidroxi hidrocarburo en presencia de una cantidad pequeña, pero catalíticamente eficaz, de un alcoholato metálico o de un fenolato metálico. Para evitar contaminaciones, se emplea el alcoholato del alcohol particular que se va a transesterificar. En lugar de emplear un alcoholato preformado, el alcoholato puede formarse in situ mediante la adición del metal, por ejemplo, sodio, potasio o litio al alcohol antes de la adición del triaril fosfito. Se hacen reaccionar el monoalcohol y el triaril fosfito en la proporción molar de tres moles del alcohol con un mol del triaril fosfito.

Sin entrar en más detalles, se cree que los expertos en la técnica pueden, usando la descripción en la presente, utilizar la presente invención en la máxima medida posible. Los ejemplos siguientes se incluyen a fin de proporcionar a los expertos en la técnica ayuda adicional para poner en práctica la invención reivindicada. Los ejemplos proporcionados son meramente representativos del trabajo que contribuye a la enseñanza de la presente solicitud. Por consiguiente, no se debe interpretar que estos ejemplos limitan en modo alguno la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se describirá ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

#### 50 Ejemplo 1

La Tabla 4 demuestra la mayor hidroestabilidad de los fosfitos y de las composiciones de fosfitos líquidas cuando se utilizan junto con diversos estabilizadores de la hidrólisis. Los estabilizadores hidrolíticos usados en el Ejemplo 1 incluyeron: A = epóxido de aceite de soja (por ejemplo, Drapex 6,8), B = trisopropanolamina (TIPA), C = alquilamina de sebo etoxilada (Armostat 300) y D = octadecilbis(2-hidroxietil)amina (Armostat 1800). La composición de fosfitos líquida analizada incluyó trinitrofenil fosfito (TNPP) y una composición de mono/di t-amilfenil fosfitos (designada Líquido X), que comprendía los siguientes fosfitos: 30-50% en peso de tri(4-t-amilfenil)fosfito; 30-50% en peso de bis(4-t-amilfenil)(2,4-di-t-amilfenil)fosfito; 5-15% en peso de (4-t-amilfenil)bis(2,4-di-t-amilfenil)fosfito; y menos de un 4% en peso de tri(2,4-di-t-amilfenil)fosfito.

Se pesaron en viales de CG muestras de aproximadamente 0,025 g de TNPP y de Líquido X, con y sin adición, y se almacenaron los viales en una cámara de humedad a 50°C y a una humedad relativa del 80%. Se retiraron viales de la cámara, a diario, y se analizaron mediante  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN a fin de determinar cuándo se había degradado el fosfito. La prueba se llevó a cabo con una duración máxima de 14 días.

TABLA 4

Pase	Fosfito	Estabilizador de la hidrólisis		Tiempo de supervivencia (días)
		Tipo	% en peso	
1	TNPP	--	--	0,5
2	TNPP	A	5% en peso	1
3	TNPP	B	0,8% en peso	> 14
4	TNPP	C	2% en peso	4
5	TNPP	D	1% en peso	4
6	Líquido X	--	--	1
7	Líquido X	A	5% en peso	2
8	Líquido X	B	0,8% en peso	> 14
9	Líquido X	C	2% en peso	13
10	Líquido X	D	1% en peso	12

5

Como se muestra en la Tabla 4, tanto en el caso del TNPP como en el del Líquido X, los estabilizadores de aminas de la presente invención (Tipo B-D) obtuvieron mejoras significativas en la hidroestabilidad de las composiciones de fosfitos líquidas. En particular, la alquilamina de sebo etoxilada y la octadecilbis(2-hidroxi)etil)amina demostraron una mayor hidroestabilidad de la composición líquida de fosfitos (Pases 9 y 10) que la obtenida con TNPP (Pases 4 y 5).

## 10 Ejemplo 2

Se investigó el efecto de la TIPA y de la octadecilbis(2-hidroxi)etil) amina (Armostat 1800) sobre la hidroestabilidad y el aspecto físico del Líquido X (descrito anteriormente).

Se combinaron muestras de aproximadamente 0,025 g de Líquido X con un 0,8% en peso de TIPA o con un 2% en peso de Armostat 1800. Las muestras se pesaron en viales de CG y se almacenaron los viales en una cámara de humedad a 50°C y a una humedad relativa del 80%. Se retiraron, a diario durante 1 semana, viales de Líquido X combinado con un 0,8% en peso de TIPA y viales de Líquido X combinado con un 2% en peso de Armostat 1800. Mediante la  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN se mostró que el Líquido X no se había degradado. Sin embargo, durante el transcurso del estudio, las muestras de Líquido X combinado con un 0,8% en peso de TIPA se enturbiaron, mientras que la muestra de Líquido X combinado con un 2% en peso de Armostat 1800 permaneció en todo momento transparente y sin turbidez y, como tal, se parecía aún al material inicial.

20

Por lo tanto, Armostat 1800 proporciona una estabilidad hidrolítica similar a la de la TIPA. Sin embargo Armostat 1800 lo hace sin generar turbidez.

En una prueba análoga usando TNPP combinado con 0,8% en peso de TIPA, las muestras no desarrollaron turbidez.

## Ejemplo 3 - Prueba estática adaptada

Se añadieron 4 ml de los fosfitos que se muestran en la Tabla 5, opcionalmente con un 1% en peso de TIPA, a una mezcla de 12 ml de agua e indicador azul de bromotimol. Se calentó a 60°C la mezcla resultante. La degradación hidrolítica del fosfito, que resulta en la producción de ácido, se detectó mediante el cambio de color del indicador azul de bromotimol. Se fijó un mínimo diana de 8 horas para la variación de color y la prueba se llevó a cabo durante 100 horas.

25

TABLA 5

No.	Fosfito	Amina	Horas
1	TNPP	--	0

## ES 2 533 096 T5

2	Líquido X	--	2
3	TNPP	TIPA	15
4	Líquido X	TIPA	100

La combinación de Líquido X y TIPA muestra una buena estabilidad hidrolítica con respecto a la combinación de TNPP y TIPA. Esto es claramente sorprendente e inesperado, ya que se podría esperar que la TIPA tuviera un desempeño similar en TNPP y en el Líquido X.

### 5 Ejemplo 4 - Prueba dinámica adaptada

Se añadieron 20 g de los fosfitos que se muestran en la Tabla 6, opcionalmente con un 1% en peso de TIPA, a una mezcla de 60 ml de agua e indicador de fenoltaleína. Se calentó hasta 60°C la mezcla resultante en condiciones de agitación vigorosa. La degradación hidrolítica del fosfito, que resulta en la producción de ácido, se detectó mediante el cambio de color del indicador de fenoltaleína. Se fijó un mínimo diana de 20 horas para el desvanecimiento de color y la prueba se llevó a cabo durante 120 horas.

TABLA 6

No.	Fosfito	Amina	Horas
1	TNPP	--	1
2	Líquido X	--	1,5
3	TNPP	TIPA	120
4	Líquido X	TIPA	120

Se muestra una buena estabilidad hidrolítica para las combinaciones de Líquido X y TIPA y para la combinación de TNPP y TIPA.

### Ejemplo 5 - Reflujo de ciclohexano

15 Se combinaron, y calentaron hasta ebullición, 25 ml de una mezcla de agua y azul de bromotimol, y 25 ml de ciclohexano. Se añadieron 0,5 g de los fosfitos que se muestran en la Tabla 7, opcionalmente con un 1% en peso de TIPA, a la mezcla en ebullición mediante una jeringuilla. La prueba se llevó a cabo durante 120 horas.

TABLA 7

No.	Fosfito	Amina	Horas
1	TNPP	--	120
2	Líquido X	--	13
3	TNPP	TIPA	120
4	Líquido X	TIPA	120

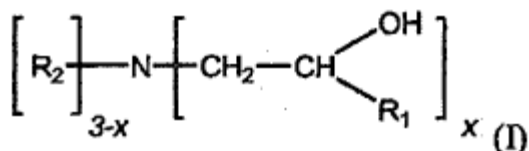
20 Como se indica en la Tabla 7, el TNPP, con o sin TIPA, sobrevivió durante el período de 120 horas de prueba. Sin embargo, la adición de TIPA aumentó notablemente la supervivencia del Líquido X.

En vista de los numerosos cambios y modificaciones que se pueden realizar sin alejarse de los principios en los que se basa la invención, para poder entender el alcance de la protección que debe asignarse a la invención deben consultarse las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

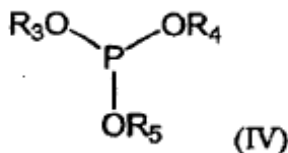
1. Una composición que comprende:

- (a) una composición de fosfitos líquida y
- (b) una amina que tiene la estructura:



5

en donde x es 1, 2 o 3; R<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena recta o ramificada, y R<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de cadena recta o ramificada; en donde la composición de fosfitos comprende al menos dos fosfitos diferentes que tienen la estructura:



10 en donde R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente y en donde la composición de fosfitos líquida es un líquido a 25°C y una presión de 1,01325 bar (1 atmósfera).

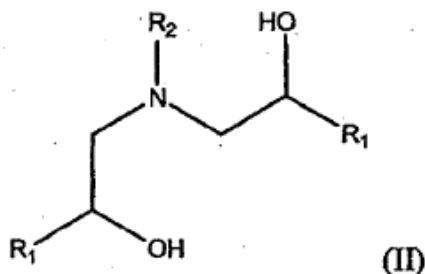
en donde el resto arilo de R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> es un resto aromático de 6 a 18 átomos de carbono y cada resto aromático se sustituye por al menos un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>.

15 2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición de fosfitos líquida comprende una mezcla de dos o más tris(monoalquilaril)fosfitos o una mezcla de al menos dos fosfitos diferentes de los siguientes:

- (i) un tris(dialquilaril)fosfito,
- (ii) un tris(monoalquilaril)fosfito,
- (iii) un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito y
- (iv) un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito.

20 3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde x es 1 o 2.

4. La composición de la reivindicación 3, en donde la amina tiene la estructura

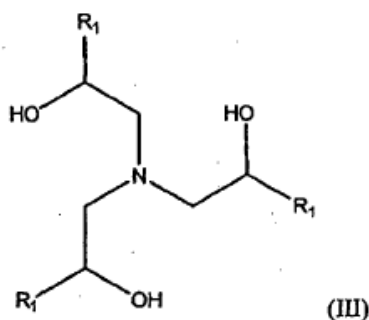


en donde R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo; y R<sub>2</sub> es un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> de cadena recta o ramificada.

25 5. La composición de la reivindicación 3, en donde la amina se selecciona del grupo que consiste en octil-bis(2-etanol)amina, nonil-bis(2-etanol)amina, decil-bis(2-etanol)amina, undecil-bis(2-etanol)amina, dodecil-bis(2-etanol)amina, tridecil-bis(2-etanol)amina, tetradecil-bis(2-etanol)amina, pentadecil-bis(2-etanol)amina, hexadecil-bis(2-etanol)amina, heptadecil-bis(2-etanol)amina, octadecil-bis(2-etanol)amina, octil-bis(2-propanol)amina, nonil-bis(2-propanol)amina, decil-bis(2-propanol)amina, undecil-bis(2-propanol)amina, dodecil-bis(2-propanol)amina, tridecil-bis(2-propanol)amina, tetradecil-bis(2-propanol)amina, pentadecil-bis(2-propanol)amina, hexadecil-bis(2-propanol)amina, heptadecil-bis(2-propanol)amina, octadecil-bis(2-propanol)amina e isómeros de las mismas.

30

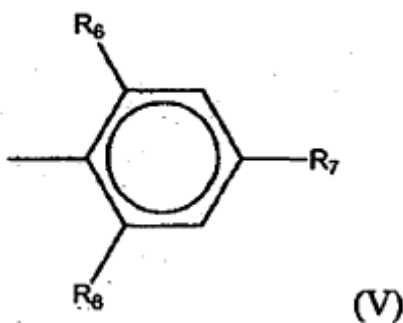
6. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en donde la amina tiene la estructura



en donde cada R<sub>1</sub> se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> de cadena recta o ramificada.

5 7. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde la amina está presente en una cantidad del 0,01% al 3% en peso, en base al peso total de la composición.

8. La composición de la reivindicación 2, en donde R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> de al menos dos fosfitos diferentes son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente de la estructura:



10 en donde R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de cadena recta o ramificada, siempre que al menos uno de R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> sea alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>.

9. La composición de la reivindicación 2, en donde al menos dos fosfitos diferentes comprenden lo siguiente:

tris(monoalquilaril)fosfito en una cantidad de 20 a 70 % en peso;

bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito en una cantidad de 15 a 60% en peso;

15 tris(dialquilaril)fosfito en una cantidad de 0,1 a 20% en peso; y

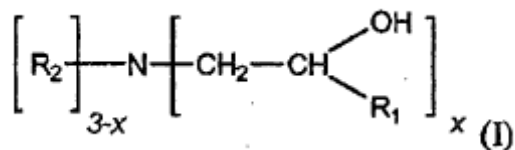
bis(dialquilaril)monoaril fosfito en una cantidad de 2 a 20% en peso.

10. La composición de la reivindicación 3, en donde al menos dos fosfitos diferentes se seleccionan del grupo que consiste en tris(4-terc-butilfenil) fosfito, tris(2-terc-butilfenil) fosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, bis(4-terc-butilfenil)-2,4-di-terc-butilfenil fosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)-4-terc-butilfenil fosfito, bis(2-terc-butilfenil)-2,4-di-terc-butilfenil fosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)-2-terc-butilfenil fosfito, tris(4-terc-amilfenil) fosfito, tris(2-terc-amilfenil) fosfito, tris(2,4-di-terc-amilfenil) fosfito, bis(4-terc-amilfenil)-2,4-di-terc-amilfenil fosfito, bis(2,4-di-terc-amilfenil)-4-terc-amilfenil fosfito, bis(2-terc-amilfenil)-2,4-di-terc-amilfenil fosfito y bis(2,4-di-terc-amilfenil)-2-terc-amilfenil fosfito.

20

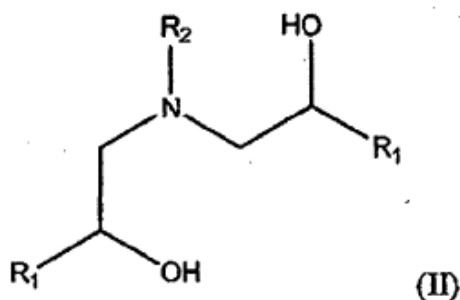
11. Una composición de polímero estabilizado que comprende un polímero y la composición de las reivindicaciones 1-10.

25 12. Un proceso para estabilizar hidrolíticamente un antioxidante secundario que comprende añadir al antioxidante secundario una amina en una cantidad del 0,01% a 3% en peso, teniendo la amina la estructura:



en donde x es 1, 2 o 3; R<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena recta o ramificada, y R<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de cadena recta o ramificada; y en donde el antioxidante secundario comprende una composición de fosfitos de acuerdo con la reivindicación 1.

- 5 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde la amina tiene la estructura



en donde R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo; y R<sub>2</sub> es un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> de cadena recta o ramificada.

- 10 14. El proceso de la reivindicación 13, en donde la amina se selecciona del grupo que consiste en octil-bis(2-etanol)amina, nonil-bis(2-etanol)amina, decil-bis(2-etanol)amina, undecil-bis(2-etanol)amina, dodecil-bis(2-etanol)amina, tridecil-bis(2-etanol)amina, tetradecil-bis(2-etanol)amina, pentadecil-bis(2-etanol)amina, hexadecil-bis(2-etanol)amina, heptadecil-bis(2-etanol)amina, octadecil-bis(2-etanol)amina, octil-bis(2-propanol)amina, nonil-bis(2-propanol)amina, decil-bis(2-propanol)amina, undecil-bis(2-propanol)amina, dodecil-bis(2-propanol)amina, tridecil-bis(2-propanol)amina, tetradecil-bis(2-propanol)amina, pentadecil-bis(2-propanol)amina, hexadecil-bis(2-propanol)amina, heptadecil-bis(2-propanol)amina, octadecil-bis(2-propanol)amina e isómeros de las mismas.
- 15 15. El proceso de la reivindicación 12, 13 o 14, en donde la composición de fosfitos comprende un tris(monoalquilfenil)fosfito líquido, una mezcla de dos o más tris(monoalquilfenil)fosfitos o al menos dos diferentes fosfitos de los siguientes:
- (i) un tris(dialquilaril)fosfito,
  - (ii) un tris(monoalquilaril)fosfito,
  - 20 (iii) un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito y
  - (iv) un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito.