

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

T3

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: **17.12.2014 EP 2459575**

54 Título: **Composiciones de fosfito 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:

07.04.2015

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:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 533 096 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de fosfito hidrolíticamente estables

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una novedosa composición de antioxidantes basados en fosfitos que se estabilizan hidrolíticamente con una amina. Además, se refiere a polímeros estabilizados y concentrados estabilizadores que comprenden la novedosa composición líquida, hidrolíticamente estable, de antioxidantes basados en fosfitos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] En el estado de la técnica se sabe que los fosfitos orgánicos actúan como antioxidantes secundarios de resinas poliméricas como las poliolefinas y los elastómeros. Como antioxidante, dichos fosfitos se oxidan, formando fosfatos, con lo que se previene la oxidación del polímero. En *H. Zweifel (Ed) Plastics Additives Handbook*, 5ª edición, Hanser Publishers, Munich 2000, se describen ejemplos de tales fosfitos. Un problema frecuente con la mayoría de los fosfitos es su tendencia a sufrir una desfavorable hidrólisis cuando son expuestos 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 compuestos reductores que reaccionan directamente con el oxígeno o con los hidroperóxidos. Sin embargo, si la hidrólisis prosigue más allá de esa fase inicial, se forman ácidos más intensos que aceleran en gran medida la formación de productos oxidados. Además, otros ácidos originados de impurezas que se derivan de los residuos de catalizadores de la polimerización pueden catalizar aún más la hidrólisis de los fosfitos. Esos productos oxidados reducen la capacidad total del estabilizador basado en fosfitos de actuar como antioxidante. A consecuencia de su exposición al agua, los fosfitos hidrolizados se convierten en una masa grumosa, pegajosa, que conduce a la corrosión del equipo de procesado.

25 **[0003]** Convencionalmente, para evitar la hidrólisis, las empresas productoras han intentado seleccionar fosfitos que se hidrolicen con lentitud y han añadido diversos estabilizadores de la hidrólisis a los fosfitos. En la patente estadounidense N° 3.787.537 se describe un éster triisopropil-fenil fosfito que se hidroliza con lentitud en combinación con una amina pesada que aumenta aún más la estabilidad frente a la hidrólisis.

30 **[0004]** Los estabilizadores de los fosfitos basados en grupos triarilarilo, 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 de marca Alkanox™ 240, Irgafos™ 168 o Doverphos™ S-480. Este fosfito es un sólido y está disponible comercialmente sin estabilizador de la hidrólisis.

35 **[0005]** Otros estabilizadores de los fosfitos basados en grupos triarilarilo, como el ampliamente utilizado tris(p-nonilfenil)fosfito (TNPP, por sus siglas en inglés), sí que son susceptibles a la hidrólisis. El TNPP es líquido a temperatura ambiente. Las variedades comerciales del TNPP, como Weston™ 399 (de Chemtura Corporation), suelen contener un máximo de hasta un 1% (en peso) de trietanolamina o de triisopropanolamina, que actúa como estabilizador de la hidrólisis.

40 **[0006]** En la patente estadounidense N° 5.561.181 se describe un TNPP altamente orto-sustituido que es más estable, hidrolíticamente, que el TNPP para-sustituido.

45 **[0007]** En la patente europea EP0167969 se describe un fosfito estabilizado hidrolíticamente mediante una amina alifática de cadena larga, como la alquil dietanolamina de coco. En la patente europea EP0143464 se describe un pentaeritritol difosfito estabilizado hidrolíticamente mediante una amina alifática de cadena larga, como la octildecil dietanolamina.

50 **[0008]** No obstante, existe la necesidad de reemplazar el TNPP, ya que hay dudas respecto de una posible estrogenicidad asociada al nonilfenol, que se usa en la síntesis del TNPP.

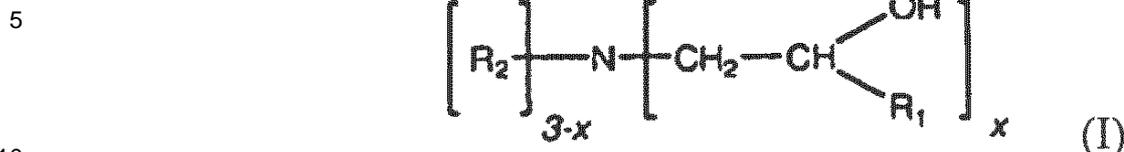
[0009] Por lo tanto, se necesitan composiciones líquidas de fosfitos que sean seguras y eficaces para uso como antioxidantes secundarios en polímeros que se puedan estabilizar hidrolíticamente.

55 **[0010]** Además, se necesitan compuestos tipo amina que resulten adecuados para la estabilización hidrolítica de un abanico más amplio de antioxidantes tipo fosfito.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

60 **[0011]** En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende: (a) una composición líquida de fosfitos y (b) una amina que presenta la siguiente estructura:

65

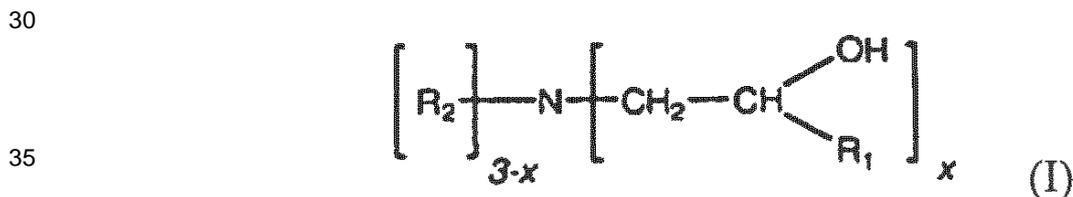


en la que x es 1, 2 ó 3; R₁ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, y R₂ se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C₁-C₃₀ de cadena lineal o ramificada.

15 **[0012]** Preferiblemente, x es 1 ó 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 líquida a condiciones ambiente (25 °C, 1,01325 bar).

20 **[0013]** En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende: (a) una composición líquida de fosfitos y (b) una bis(2-alcanol)mono-C₈-C₂₀-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 líquida a condiciones ambiente.

25 **[0014]** En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para estabilizar hidrolíticamente un antioxidante secundario, que comprende añadir al antioxidante secundario una amina en una cantidad del 0,01% al 3% en peso. La amina tiene la estructura



40 en la que x es 1, 2 ó 3; R₁ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, y R₂ se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C₁-C₃₀ de cadena lineal o ramificada. Preferiblemente, x es 1 ó 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 líquida a condiciones ambiente.

45 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

[0015] 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 según la presente invención se estabilizan mediante una o más aminas; por ejemplo, mediante una o más alcanolaminas y, preferiblemente, mediante 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 la dispersión o la solubilización del compuesto amina en el compuesto fosfito o en una mezcla de compuestos fosfito.

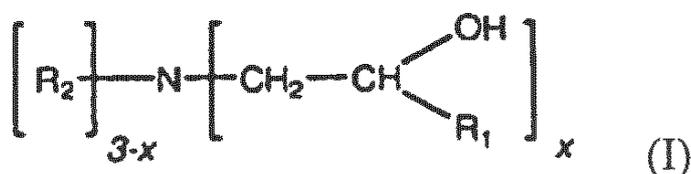
55 **[0016]** Los fosfitos y los fosfonitos son compuestos bien conocidos y entre ellos figuran, por ejemplo, los siguientes: trifenil fosfitos, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonil-fenil)fosfitos, trilauril fosfitos, trioctadecil fosfitos, diestearil pentaeritritol difosfitos, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfitos, diisodecil 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'-bifenilen difosfonitos; son compuestos fosfito específicos, por ejemplo, los siguientes: trifenil fosfito, tris(nonil-fenil)fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, triestearil sorbitol trifosfito, tris(dipropilenglicol)fosfito y tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenilen difosfonito. Preferiblemente, el fosfito es una composición líquida de fosfitos.

65

[0017] 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, como se describe en la patente estadounidense N° 7.468.410, cuyo contenido, en su totalidad, así como los descubrimientos descritos en la misma, quedan incorporados a la presente patente por referencia a aquélla. Por ejemplo, el fosfito es un tris(monoalquilfenil)fosfito o una mezcla líquida de dos o más tris(monoalquilfenil)fosfitos; por ejemplo, tris(monoalquilfenil)fosfitos en los que el sustituyente alquilo es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 20 átomos de carbono; por ejemplo, de 1 a 8 átomos de carbono. En una realización concreta, el fosfito contiene una o más de las siguientes moléculas: 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-butilfenil)fosfito, tris(2-sec-butilfenil)fosfito, o tris(4-sec-butilfenil)fosfito, siendo el otro de ellos: 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.

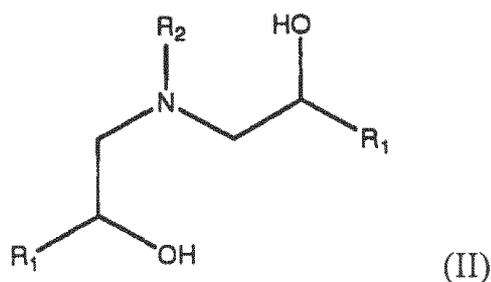
Aminas estabilizadoras

[0018] En un aspecto, la amina estabilizadora tiene la estructura de la fórmula I:



en la que x es 1, 2 ó 3; preferiblemente, x es 1 ó 2; R_1 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena lineal o ramificada, y R_2 se selecciona del grupo que consiste en un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ de cadena lineal o ramificada. Preferiblemente, R_1 se selecciona del grupo que consiste en un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ de cadena lineal o ramificada (por ejemplo, metilo o etilo). Preferiblemente, R_2 se selecciona del grupo que consiste en un alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ de cadena lineal o ramificada; por ejemplo, un alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ de cadena lineal o ramificada, o un alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificada. En una realización, x es 1 y R_2 es un alquilo $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ de cadena lineal o ramificada (por ejemplo, un alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$). En una realización, x es 2 y R_2 es un alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ de cadena lineal o ramificada (por ejemplo, un alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$).

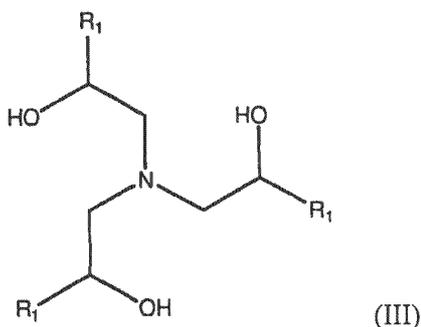
[0019] Por lo tanto, en un aspecto particularmente preferido, la amina tiene la estructura de la fórmula (II):



en la que R_1 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena lineal o ramificada (preferiblemente, metilo), y R_2 comprende un grupo alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ de cadena lineal o ramificada, por ejemplo, un alquilo $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificada o un grupo alquilo $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ de cadena lineal o ramificada.

[0020] En una realización, la amina comprende una bis(2-alcohol)mono- $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -alquil amina. La bis(2-alcohol)mono- $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -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 dichos compuestos. Entre las aminas adecuadas comercialmente disponibles figuran Armostat™ 300 y Armostat 1800.

[0021] En otro aspecto, la amina tiene la estructura de la fórmula (III):



20 en la que cada R₁ se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada. En aspectos preferidos, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₃ de cadena lineal o ramificada y, preferiblemente, metilo.

25 [0022] Son compuestos amina representativos de la fórmula (III), entre otros posibles, los compuestos seleccionados del grupo que consiste en trietanolamina, triisopropanolamina (TIPA), tributanolamina y tripentanolamina.

[0023] Otras aminas representativas adecuadas para estabilizar la composición de fosfitos son, entre otras, las siguientes: dietanolamina, diisopropanolamina y tetraisopropanoletildiamina.

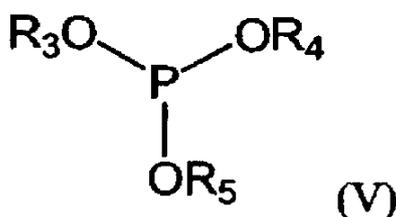
30 [0024] La cantidad de estabilizador que se necesita para estabilizar eficazmente la composición de fosfitos puede variar ampliamente, en función del número de grupos hidroxilo presentes en cada molécula de amina, así como en función de la compatibilidad, por ejemplo, la miscibilidad, de la amina con la composición de fosfitos, y de los compuestos fosfito concretos incluidos en la composición de fosfitos que se desee estabilizar. En algunas realizaciones representativas, la composición de fosfitos estabilizada comprende una o más aminas, en una cantidad que oscila entre un 0,01% y un 3% en peso, por ejemplo, entre un 0,1% y un 1,5% en peso, o entre un 0,2% y un 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.

40 [0025] Debe tenerse en cuenta que determinados fosfitos, combinados con determinadas alcanolaminas, generan una mezcla turbia. Por ejemplo, la tri-isopropanol amina se muestra eficaz en la estabilización hidrolítica de los fosfitos, pero no siempre produce una mezcla transparente. En cambio, como se observa en los ejemplos anexos, la octadecilbis(2-hidroxietil)amina proporciona la misma estabilidad que el tri-isopropanol, pero, generalmente, sin generar turbidez.

45 Composición líquida de fosfitos

50 [0026] Aunque en la presente composición de fosfitos puede encontrarse prácticamente cualquier fosfito (por ejemplo, los mencionados anteriormente), en diversas realizaciones, la composición líquida de fosfitos, estabilizada por la amina, comprende al menos dos fosfitos diferentes. Son composiciones líquidas de fosfitos adecuadas, por ejemplo, las que se describen en la patente estadounidense N° 11/787,531, titulada "LIQUID PHOSPHITE BLENDS AS STABILIZERS" ("mezclas líquidas de fosfitos como estabilizadores").

55 [0027] En algunas realizaciones preferidas, la composición líquida de fosfitos comprende al menos dos fosfitos diferentes que tienen la estructura de la fórmula (V),



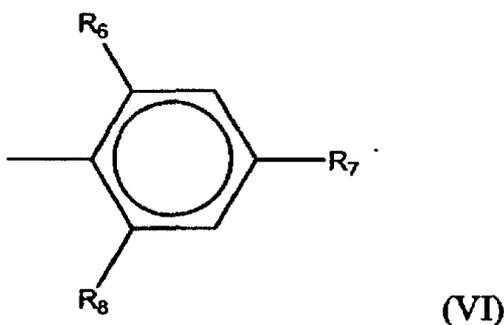
en la que R₃, R₄ y R₅ son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente y en la que la composición líquida de fosfitos es líquida a condiciones ambiente. Por "condiciones ambiente" se entiende temperatura ambiente, por ejemplo, 25°C, y una presión de 1 atmósfera.

[0028] La fracción arilo de R₃, R₄ y R₅ es, preferiblemente, una fracción aromática 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 fracción aromática se sustituye con al menos un grupo alquilo C₁-C₁₈; por ejemplo, C₄-C₁₀ o C₄-C₅. Preferiblemente, no se sustituye ninguna fracción aromática con grupo alquilo C₉ alguno. Las fracciones aromáticas pueden mono-, di- o tri- sustituirse a nivel de 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.

[0029] Por ejemplo, la invención se refiere a una composición líquida de fosfitos estabilizada que comprende una composición líquida de fosfitos y un compuesto amina, en donde la composición líquida de fosfitos comprende al menos dos fositos de los siguientes: un tris(dialquilaril)monofosfito, un tris(monoalquilaril)fosfito, un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito, y un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito; y en donde la composición de fosfitos es líquida a condiciones ambiente. Así, la composición líquida de fosfitos comprende al menos un fosfito que tiene al menos una fracción aromática múltiplemente sustituida, tal como un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito, un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito o un tris(dialquilaril) fosfito. Además, preferiblemente, la composición líquida de fosfitos incluye al menos un compuesto fosfito en el que cada fracción arilo está enteramente monosustituida; por ejemplo, un tris(monoalquilaril) fosfito. Preferiblemente, el grupo alquilo de los compuestos alquilaril fosfito comprende un grupo alquilo C₃-C₅ (por ejemplo, un grupo alquilo C₄-C₅); más preferiblemente, comprende t-butilo y/o t-amilo; y, preferiblemente, el grupo arilo comprende fenilo o cresilo; por ejemplo, o-, m-, y/o p-cresilo.

[0030] Más en general, el(los) sustituyente(s) alquilo de las fracciones arilo de la fórmula (V) se selecciona(n) de entre alquilos C₁-C₁₈ de cadena lineal o ramificada; por ejemplo, un alquilo C₁-C₈, un alquilo C₄-C₆ o un alquilo C₄-C₅; preferiblemente, un alquilo C₄ o un alquilo C₅. En una realización preferida, el(los) sustituyente(s) alquilo no es(son) un alquilo C₈-C₁₀; es decir, no un alquilo C₉. El sustituyente alquilo puede ser, por ejemplo, entre otros posibles: 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 dichos alquilos. 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 ha indicado, en una realización, las fracciones alquilo no incluyen nonilo, lo que significa que la composición de fosfitos comprende, preferiblemente, menos de 50 ppm (partes de peso por millón de partes de peso) (por ejemplo, menos de 10 ppm), o menos de 5 ppm, de compuestos aril fosfito sustituidos con nonilo y, en el caso más preferible, no comprende compuestos aril fosfito sustituidos con cantidades detectables de nonilo. Además, preferiblemente, la composición de fosfitos comprende menos de 50 ppm (por ejemplo, menos de 10 ppm), o menos de 5 ppm, de nonilfenol. En el caso más preferible, la composición de fosfitos no comprende cantidades detectables de nonilfenol.

[0031] En una realización, R₃, R₄ y R₅ son grupos arilo alquilados, seleccionados de manera independiente, que tienen la estructura de la fórmula (VI):

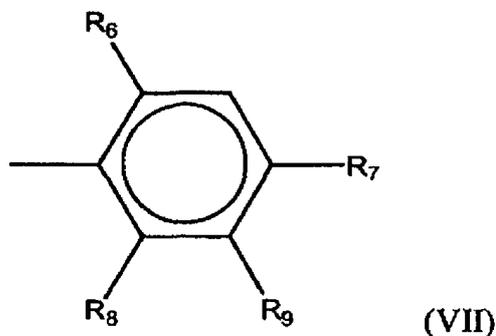


en la que R₆, R₇ y R₈ se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, e isómeros de dichos alquilos, por ejemplo, isopropilo, sec-butilo, terc-butilo, terc-amilo, sec-amilo, etc., siempre que al menos uno de los radicales R₆, R₇ y R₈ no sea hidrógeno.

[0032] En una realización, R₆ y R₇ se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, e isómeros de dichos compuestos, y R₈ es hidrógeno. En otra realización, R₆ y R₈

son hidrógeno y R_7 se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, e isómeros de dichos compuestos. En un aspecto de estas realizaciones, al menos uno de los radicales R_6 , R_7 y R_8 es(son) un alquilo C_4 o C_5 , a menudo, terc-butilo o terc-amilo.

5 **[0033]** En una realización, R_3 , R_4 y R_5 son grupos arilo alquilados, seleccionados de manera independiente, que tienen la estructura de la fórmula (VII):



25 en la que R_6 , R_7 y R_8 son como se ha definido y R_9 es hidrógeno o metilo, siempre que uno de los radicales R_6 , R_7 y R_8 y R_9 sea metilo y al menos dos de los radicales R_6 , R_7 y 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 compuestos orto-, meta- y/o para-cresol alquilado, con PCl_3 .

30 **[0034]** En algunas realizaciones preferidas, la composición líquida de fosfitos 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, generan una composición sólida. Un ejemplo de un fosfito que generaría una composición sólida es el que se produce mediante la reacción de 2,4-di-t-butilfenol y 2,4-di-t-amilfenol con tricloruro de fósforo, como se describe en la patente estadounidense N° 5.254.709.

35 **[0035]** En muchas realizaciones, la composición de fosfitos tiene un contenido total de fósforo que es igual o superior al del TNPP; por ejemplo, al menos de un 4,5% molar o, por ejemplo, al menos de 4,8% molar, o al menos de 5,1% molar. En términos de intervalos, el contenido total de fósforo de la composición de fosfitos puede oscilar entre un 4,5 y un 10,0% molar, por ejemplo, entre un 4,8 y un 8,0% molar, o entre un 5,1 y un 6,0% molar, en base a la cantidad de moles total de la composición de fosfitos.

40 **[0036]** Como se ha indicado anteriormente, la composición de fosfitos a menudo comprende al menos dos de los siguientes grupos: un tris(dialquilaril)monofosfito, un tris(monoalquilaril)fosfito, un bis(dialquilaril)monoalquilaril fosfito, y un bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito; y dicha composición de fosfitos es líquida a condiciones ambiente. Las cantidades relativas de los respectivos componentes fosfito contenidos en la composición de fosfitos pueden variar, en cierta medida, si la composición de fosfitos en sí es líquida a condiciones ambiente. En estas realizaciones, la composición de fosfitos comprende al menos dos de dichos compuestos, al menos tres de dichos compuestos, o cuatro de dichos 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 presentes en la composición de fosfitos. Por supuesto, es posible que en estas composiciones esté presente una cantidad pequeña de otras moléculas (fosfito o no fosfito); por ejemplo, uno o más compuestos 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.

45 **[0037]** Las cantidades relativas de los respectivos componentes fosfito contenidos en la composición líquida de fosfitos pueden variar, en cierta medida, si la composición de fosfitos es líquida a condiciones ambiente. Por ejemplo, una composición de fosfitos concreta 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-amilfenil)-2,4-di-t-amilfenil)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-amilfenil)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-amilfenil)-4-t-amilfenil 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 otra cosa, el porcentaje en peso (% en peso) se basa en el peso total de la composición de fosfitos.

[0038] 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 los 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 los 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.

[0039] A menudo, la composición líquida de fosfitos comprende al menos dos de los siguientes grupos: tris(di-C₃-C₅ alquilaril) fosfito, tris(C₃-C₅ alquilaril) fosfito, bis(di-C₃-C₅ alquilaril) C₃-C₅ alquilaril fosfito, bis(C₃-C₅ alquilaril) di-C₃-C₅ alquilaril fosfito. Preferiblemente, la composición comprende cada uno de estos fosfitos, en las siguientes cantidades: del 1% al 5% en peso de tris(di-C₃-C₅ alquilaril) fosfito, del 10% al 70% en peso de tris(C₃-C₅ alquilaril) fosfito, del 1% al 35% en peso de bis(di-C₃-C₅ alquilaril) C₃-C₅ alquilaril fosfito, y del 5% al 70% en peso de bis(C₃-C₅ alquilaril) di-C₃-C₅ alquilaril fosfito.

[0040] Las mezclas líquidas de fosfitos pueden caracterizarse con arreglo a la manera en la que están sustituidas, en conjunto, las fracciones arilo, por ejemplo, las fracciones fenilo; por ejemplo, alquil- (por ejemplo, t-butil- o t-amil-) sustituidas. Por ejemplo, en una realización, una mayoría de las fracciones arilo están mono-sustituidas en la posición para; por ejemplo, mono-sustituidas al menos en un 50%, al menos en un 70% o al menos en un 90% en la posición para; opcionalmente, mono-sustituidas en un 50%-95%, por ejemplo, en un 55%-90%, o en un 60%-85%, en la posición para, en función del número de fracciones arilo presentes en la composición de fosfitos. En otras realizaciones, algunas de las fracciones arilo están di-sustituidas; por ejemplo, orto- y para- di-sustituidas, al menos en parte; por ejemplo, al menos un 10% de las fracciones arilo están orto- y para- di-sustituidas; por ejemplo, al menos orto- y para- di-sustituidas en un 20%, o al menos orto- y para- di-sustituidas en un 50%; opcionalmente, orto- y para- di-sustituidas en un 5%-50%, u orto- y para- di-sustituidas en un 10%-45%, u orto- y para- di-sustituidas en un 15%-40%, en función del número de fracciones arilo presentes en la composición de fosfitos. En otras realizaciones, la proporción entre grupos monoalquilarilo y dialquilarilo oscila entre 5:1 y 1:1 (por ejemplo, entre 4:1 y 1:1), o entre 3,5:1 y 2:1.

[0041] En muchas realizaciones en las que las composiciones líquidas de fosfitos incluyen compuestos fosfito que tienen fracciones arilo monoalquiladas y dialquiladas, pocas de las fracciones arilo están trisustituidas, si es que lo está alguna. Por ejemplo, están trisustituidas menos del 3%, en peso, de las fracciones arilo; por ejemplo, menos del 2% en peso, o menos del 1% en peso. De igual modo, en estas mezclas, pocas de las fracciones arilo están monosustituidas en la posición orto (si es que lo está alguna). Preferiblemente, las fracciones arilo están monosustituidas, en la posición orto, en una cantidad inferior al 3% en peso, o inferior al 2% en peso, o inferior al 1% en peso (si es que lo están).

Otros estabilizadores

[0042] Como se ha explicado anteriormente, se puede usar una cantidad estabilizadora o cantidad eficaz de la composición de fosfitos estabilizada hidrolíticamente, conforme a la invención, como antioxidante secundario de diversos tipos de polímeros. Tal y como se utilizan en la presente invención, los términos "cantidad estabilizadora" y "cantidad eficaz" denotan que la composición de polímeros que contiene las composiciones de fosfitos, estabilizadas hidrolíticamente, de la invención, muestra una mayor estabilidad en cuanto a 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. Entre otros posibles ejemplos de mayor estabilidad están la mayor estabilización contra, por ejemplo, la degradación del peso molecular, la degradación del color, y similares; o contra, por ejemplo, el procesado por fusión, la descomposición a la intemperie, y/o la exposición de campo prolongada al calor del aire, a la luz, y/o a otros elementos. En un ejemplo, se obtiene una mayor estabilidad en cuanto a uno o dos de los siguientes aspectos: un color inicial más bajo, conforme a 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, por sus siglas en inglés) inicial, o mediante la resistencia al amarilleamiento y al cambio de color, en comparación con una composición que carezca del aditivo estabilizador.

[0043] Los aditivos y estabilizadores aquí descritos están presentes, preferiblemente, en una cantidad eficaz para aumentar la estabilidad de la composición. Cuando se utiliza una de las mencionadas composiciones de fosfitos estabilizadas hidrolíticamente, la composición está presente, por lo general, en una cantidad de aproximadamente un 0,001% a aproximadamente un 5% en peso, por ejemplo, de aproximadamente un 0,0025% a aproximadamente un 2% en peso, o de aproximadamente un 0,005% a aproximadamente un 1% en peso, en base al peso total del polímero, incluido el peso de la composición de fosfitos, de las aminas y de todos los demás estabilizadores o aditivos. Las composiciones de fosfitos estabilizadas hidrolíticamente de esta invención estabilizan las resinas,

especialmente durante el procesado a alta temperatura, produciendo relativamente pocos cambios en el índice de fusión y/o en el color, aún después de varias extrusiones.

[0044] La presente invención se refiere, además, a materiales termoplásticos estabilizados, que comprenden un polímero base (por ejemplo, resina polimérica) y cualquiera de las mencionadas composiciones de fosfitos estabilizadas hidrolíticamente de la invención. El polímero puede ser una poliolefina, y el fosfito puede ser una composición líquida de fosfitos, combinada con un coestabilizador (por ejemplo, compuestos fenólicos, aminas aromáticas, hidroxilaminas, lactonas y tioéteres impedidos). De este modo, el material termoplástico estabilizado por los fosfitos estabilizados hidrolíticamente de la presente invención pueden contener, opcionalmente, uno o más estabilizadores o mezclas de estabilizadores adicionales seleccionados del grupo que consiste en antioxidantes fenólicos, estabilizadores contra la luz basados en aminas impedidas (HALS, por sus siglas en inglés), compuestos absorbentes de la luz ultravioleta, fosfitos, fosfonitos, sales metálicas alcalinas de ácidos grasos, hidrotalcitas, óxidos metálicos, aceites de soja epoxidizados, hidroxilaminas, óxidos de aminas terciarias, lactonas, productos de las reacciones térmicas de los óxidos de aminas terciarias y tiosinergistas.

[0045] En una realización, en la tabla 3 se indica la cantidad de cada componente de la mezcla estabilizadora, en base al porcentaje del peso total del polímero o resina polimérica.

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

[0047] Entre los antioxidantes primarios figuran los siguientes:

(i) Monofenoles alquilados, como, 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-diciclopropil-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. Entre los monofenoles alquilados disponibles comercialmente figuran Lowinox™ 624 y Naugard™ 431. Hay otros fenoles disponibles comercialmente, como el BHEB.

(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. Entre las hidroquinonas alquiladas disponibles comercialmente está Lowinox AH25, fabricada por la empresa 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). Entre los éteres de tiodifenilo hidroxilado disponibles comercialmente figuran Lowinox TBM6 y Lowinox TBP6.

(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-mercaptoputano, etilenglicol-bis-(3,3-bis-(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)-butirato)-di-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-diciclopentadieno, y di-(2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metil-bencil)-6-terc-butil-4-metilfenil)tereftalato. Entre los alquiliden-bisfenoles disponibles comercialmente figuran 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, isoocetil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-mercaptop-acetato, bis-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiol-14-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. Entre los compuestos bencilo disponibles comercialmente figuran Anox™ IC-14, Anox 330 y Lowinox 1790.

(vi) Acilaminofenoles; por ejemplo, anilida de ácido 4-hidroxiáurico, 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-hidroxifenil)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos; por ejemplo, metanol, dietilenglicol, octadecanol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, pentaeritritol, neopentilglicol, tris-hidroxiethylisocianurato, tiodietilenglicol, diamida de ácido di-hidroxiethyl oxálico. Entre dichos fenoles figura, además, el tetrakis [metilen {3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino}]metano. Entre los ésteres disponibles comercialmente figuran 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-hidroxil-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos; por ejemplo, metanol, dietilenglicol, octadecanol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, pentaeritritol, neopentilglicol, tris-hidroxiethyl isocianurato, tiodietilenglicol, diamida de ácido dihidroxiethyl oxálico. Entre los tioésteres disponibles comercialmente figuran Naugalube™ 15 y Anox 70.

(ix) Amidas de ácido beta-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-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-hidroxihidrocinao)hidrazina. Entre las amidas disponibles comercialmente figuran Lowinox HD98 y Lowinox MD24.

(x) Entre otros antioxidantes fenólicos figuran los siguientes fenoles. Fenoles poliméricos como el producto de la reacción del 4-metilfenol con dicitlopentadieno e isobutileno, disponible comercialmente como Lowinox CP. Alquilideno-poli-fenoles, como el 1,3 tris(3-metil-4-hidroxil-5-t-butil-fenil)-butano (Lowinox CA22). Tiofenoles, 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, como la bis(octadecil)hidroxilamina (Irgastab™ FS 042). Entre fenol-ésteres está el éster glicólico del ácido bis[3,3-bis(4-hidroxil-3-terc-butil fenil)butanoico] (Hostanox™ O3). Entre otros fenoles está el 2-[1-(2-hidroxil-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-hidroxilhidrocinao) 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-hidroxil-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,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-hidroxil-bencenopropanoico (Anox 1315), 2,6-di-t-butil-4-etil-fenol (BHEB), y mezclas de dichos compuestos, así como la composición líquida de fosfitos aquí definida.

[0047] Opcionalmente, los fosfitos estabilizados hidrolíticamente y/o las composiciones de resinas poliméricas estabilizadas resultantes, comprenden asimismo uno o más agentes absorbentes de la luz UV y/o estabilizadores contra la luz, como, por ejemplo, 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. Entre los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles disponibles comercialmente figuran Lowilite™ 26, Lowilite 27, Lowilite 28, Lowilite 29, Lowilite 35, Lowilite 55 y Lowilite 234.

(ii) 2-hidroxil-benzofenonas; por ejemplo, los 4-hidroxil-, 4-metoxil-, 4-octoxil-, 4-deciloil-, 4-dodeciloil-, 4-benciloxil-, 2,4-dihidroxil-, 4,2',4'-trihidroxil- y 2'-hidroxil-4,4'-dimetoxil-derivados. Son 2-hidroxil-benzofenonas representativas, entre otras posibles, las siguientes: 2-hidroxil-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxil-4-etoxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, y 2-hidroxil-4-propoxibenzofenona. Entre los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles disponibles comercialmente figuran 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.

(iv) Los agentes absorbentes de la luz UV y los estabilizadores contra la luz pueden también comprender acrilatos; por ejemplo, alfa-ciano-beta, éster etílico o isoetílico del ácido beta-difenilacrílico, 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-indolino.

(v) Los compuestos níquelados también resultan adecuados como agentes absorbentes de la luz UV y estabilizadores contra la luz. Entre otros compuestos níquelados representativos figuran los complejos níquelados de 2,2'-tio-bis(4-(1,1,1,3-tetrametilbutil)-fenol), tales como el complejo 1:1 o el complejo 1:2 (opcionalmente, con ligandos adicionales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina), el dibutiliditiocarbamato de níquel, las sales níqueladas de ésteres de ácido 4-hidroxil-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico y monoalquilo (como los ésteres metílico, etílico o butílico), los complejos níquelados de cetoximas tales como el de 2-hidroxil-4-metil-fenil undecil cetoxima, los complejos níquelados de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxil-pirazol (opcionalmente, con ligandos adicionales). Entre los compuestos níquelados disponibles comercialmente está Lowilite Q84 (2,2'-tiobis(4-terc-octilfenolato))-N-butilamina-níquel(II).

(vi) Se pueden usar, como agentes absorbentes de la luz UV y estabilizadores contra la luz, aminas estéricamente impedidas. Son ejemplos de aminas estéricamente impedidas: 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-butil-3,5-di-terc-butil-4-

5 hidroxibencil malónico, el producto de condensación de la 1-hidroxi-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)-nitrotriacetato, 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). Entre

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

15 **[0048]** Además, las resinas poliméricas y composiciones de fosfitos de la invención pueden comprender uno o más aditivos adicionales, como, por ejemplo, uno o más de los siguientes compuestos:

(i) Desactivadores de metales; por ejemplo, diamida de ácido N,N'-difeniloxálico, N-salicilal-N'-saliciloidhidrazina, N,N'-bis-saliciloidhidrazina, N,N'-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidrofenilpropionil)-hidrazina, salicilolamino-1,2,4-triazol, dihidrazida de ácido bis-benciliden-oxálico.

20 (ii) Antioxidantes secundarios adicionales tales como fosfitos y/o fosfonitos adicionales; por ejemplo, trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonil-fenil)fosfitos, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, diisododecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito triestearil sorbitol trifosfito, bis (2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito, y tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenil difosfonito. Entre los antioxidantes secundarios disponibles comercialmente figuran

25 Naugalube TPP, Alkanox™ 240, Ultranox™ 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 Hostanox PEPQ.

30 (iii) Captadores 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.

(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.

35 (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 calcio, estearoil lactato cálcico, lactato cálcico, estearato de zinc, octoato de zinc, estearato magnésico, ricinoleato sódico y palmirato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc. Entre los coestabilizadores disponibles comercialmente figuran

40 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 o clarificadores; por ejemplo, sales metálicas del ácido 4-terc butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, sorbitol y derivados de lo anterior, benzoato sódico y ácido benzoico.

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

50 (viii) Otros aditivos; por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, abrillantadores ópticos, agentes antideflagrantes, antiestáticos, agentes de expansión y tiosinergistas como el dilaurilidiodipropionato o el diestearilidiodipropionato.

[0049] Opcionalmente, el polímero o las resinas poliméricas pueden incluir un 5%-50%, en peso (por ejemplo, un 10%-40% en peso o un 15-30% en peso), de sustancias de relleno y agentes reforzantes, como, por ejemplo,

55 carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbono y grafito.

Polímeros

60 **[0050]** La presente invención se refiere, además, a un polímero estabilizado, donde un componente comprende una composición líquida de fosfitos, como aquí se ha descrito, y el otro comprende un polímero (como una poliolefina, cloruro de polivinilo, etc.) o resinas poliméricas.

65 **[0051]** El polímero estabilizado por las mencionadas composiciones líquidas de fosfitos puede ser cualquier polímero conocido en el estado de la técnica; por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de poliolefinas, materiales termoplásticos, gomas, poliésteres, poliuretanos, polialquilen tereftalatos, polisulfonas, poliimidias, éteres de

polifenileno, polímeros y copolímeros estirénicos, policarbonatos, polímeros acrílicos, poliamidas, poliacetales, polímeros que contienen haluros, y polímeros biodegradables. También se pueden utilizar mezclas de diferentes polímeros, tales como mezclas de éter de polifenileno/resinas estirénicas, cloruro de polivinilo/ABS, u otros polímeros modificados más resistentes al impacto, tales como metacrilonitrilo y α -metilestireno que contenga ABS, y poliéster/ABS o policarbonato/ABS y poliéster más algún otro agente modificador de la resistencia al impacto. Dichos polímeros están disponibles comercialmente o pueden fabricarse mediante métodos bien conocidos en el estado de la técnica. No obstante, las composiciones estabilizadoras de la invención resultan particularmente útiles en los polímeros termoplásticos, tales como poliolefinas, policarbonatos, poliésteres, éteres de polifenileno y polímeros estirénicos, dadas las temperaturas extremas a las que a menudo se procesan y/o usan los polímeros termoplásticos.

[0052] Los polímeros que se usan en combinación con las composiciones líquidas de fosfitos, aquí descritas, se producen mediante una amplitud de procesos de polimerización, incluidos la solución, la alta presión, la suspensión y la fase gaseosa, usando diversos catalizadores entre los que figuran los catalizadores tipo Ziegler-Natta, los catalizadores tipo mono-sitio, los catalizadores tipo metaloceno o los catalizadores tipo Phillips. Son polímeros útiles con las composiciones líquidas de fosfitos, los siguientes, sin limitación: polímeros basados en el etileno, como el polietileno lineal de baja densidad, los elastómeros, los plastómeros, el polietileno de alta densidad, los polímeros de cadena larga ramificada esencialmente lineales, y el polietileno de baja densidad; los polímeros basados en el propileno, tales como los polímeros de polipropileno, incluyendo polímeros de polipropileno atácticos, isotácticos y sindiotácticos, y los copolímeros de propileno tales como los copolímeros estadísticos, los copolímeros bloque o los copolímeros de impacto de propileno.

[0053] Los polímeros (habitualmente, polímeros basados en el etileno) tienen una densidad que está 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, aún 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, incluso todavía más preferiblemente de una densidad superior a 0,915 g/cc y, preferiblemente, superior a 0,920 g/cc y, en el caso más preferible, superior a 0,925 g/cc. Los polímeros producidos mediante el proceso de la invención suelen tener una distribución del peso molecular, o proporción peso molecular promedio a peso molecular promedio en número (M_w/M_n), de superior a 1,5 a alrededor de 15 y, en particular, de superior a 2 a alrededor de 10 y, más preferiblemente, de superior a 2,2 a inferior a alrededor de 8 e, incluso preferiblemente, de en torno a 2,2 a inferior a 5 y, en el caso más preferible, de 2,5 a 4. La proporción M_w/M_n puede medirse mediante técnicas de cromatografía de permeación en gel bien conocidas en el estado de la técnica. En una realización, los polímeros de la presente invención tienen un índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) o (I2), conforme a las mediciones realizadas conforme al método ASTM-D-1238-E, situado en el intervalo comprendido entre 0,01 dg/min y 1000 dg/min y, más preferiblemente, entre en torno a 0,01 dg/min y en torno a 100 dg/min y, aún más preferiblemente, entre en torno a 0,1 dg/min y en torno a 50 dg/min y, en el caso más preferible, entre en torno a 0,1 dg/min y en torno a 10 dg/min. En una realización, los polímeros de la invención tienen una proporción de índices de fusión (I21/I2) (I21 se mide mediante el método ASTM-D-1238-F) de entre 10 y menos de 25 y, más preferiblemente, de entre en torno a 15 y menos de 25. En una realización preferida, los polímeros de la invención tienen una proporción de fusión (I21/I2) (I21 se mide mediante el método ASTM-D-1238-F) de, preferiblemente, superior a 25 y, más preferiblemente, superior a 30 y, aún más preferiblemente, superior a 40 e, incluso aún más preferiblemente, superior a 50 y, en el caso más preferible, superior a 65.

[0054] Los polímeros empleados con las composiciones líquidas de fosfitos de la invención resultan útiles en operaciones de formación como la extrusión y coextrusión de películas, láminas y fibras, así como en el moldeo por soplado, el moldeo por inyección y el rotomoldeo. Entre las películas figuran las películas sopladas o coladas, formadas mediante coextrusión o mediante laminación, útiles como película ajustable, película de uso alimentario, película dúctil, películas selladoras, películas orientadas, embalaje para aperitivos, bolsas reforzadas, bolsas de la compra, 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 sirven para operaciones de hilado por fusión, hilado con soluciones y fundido-soplado de fibras, para uso en forma tejida o no tejida, de cara a la fabricación de filtros, tejidos tipo pañal, prendas de uso médico, geotextiles, etc. Entre los artículos extrusionados figuran los tubos (las vías) de uso médico, los recubrimientos para alambres y cables, las geomembranas y los revestimientos para estanques. Entre los artículos moldeados se encuentran construcciones de una sola capa y de varias capas, en forma de botellas, depósitos, artículos huecos de gran tamaño, contenedores rígidos para alimentos, juguetes, etc. Además de para lo anterior, las composiciones líquidas de fosfitos se utilizan en diversos productos basados en la goma, tales como neumáticos, barreras y similares.

[0055] En una realización, las composiciones líquidas de fosfitos resultan adecuadas y/o están aprobadas para uso en polímero, preferiblemente, poliolefinas, que se usan en contacto con bebidas, alimentos y otros artículos de consumo humano.

[0056] 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, y polímeros de polietileno (que, opcionalmente, puede someterse a enlaces cruzados), 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, de polipropileno con polietileno (por ejemplo, PP/HDPE, PP/LDPE y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo, LDPE/HDPE). También resultan 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, como, por ejemplo, hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; así como mezclas de dichos copolímeros y sus mezclas con los polímeros mencionados como, por ejemplo, copolímeros de polipropileno/etileno y propileno, LDPE/EVA, LDPE/EAA, LLDPE/EVA y LLDPE/EAA.

[0057] Los polímeros de olefinas pueden producirse mediante, por ejemplo, polimerización de olefinas en presencia de catalizadores Ziegler-Natta y, 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 complejos ciclopentadieno de metales tales como Ti y Zr. Como comprenderán fácilmente los expertos en el estado de la técnica, los polímeros de polietileno aquí usados, por ejemplo, LLDPE, pueden contener diversos comonómeros tales como, por ejemplo, comonómeros de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

[0058] El polímero puede consistir también en polímeros estirénicos, tales como poliestireno, poli-(p-metilestireno), 5 poli-(α -metilestireno), copolímeros de estireno o α -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 poliácrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros bloque de estireno, como, por ejemplo, estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

[0059] Adicional o alternativamente, los polímeros estirénicos pueden incluir copolímeros injertado de estireno o de α -metilestireno como, por ejemplo, estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o sobre polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno y copolímeros de lo anterior; 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 poliácrilatos o polimetacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de lo anterior con los copolímeros estirénicos indicados anteriormente.

[0060] Son cauchos adecuados los cauchos naturales y sintéticos, y combinaciones de los mismos. Entre otros cauchos sintéticos posibles figuran, por ejemplo, los siguientes: 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. Entre los cauchos termoplásticos figuran SIS, SBS en solución y emulsión, etc.

[0061] Los polímeros de nitrilo resultan asimismo útiles en la composición polimérica de la invención; entre ellos figuran los homopolímeros y copolímeros de acrilonitrilo y sus análogos, tales como polimetacrilonitrilo, poliácrilonitrilo, 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.

[0062] También se pueden usar polímeros basados en ácidos acrílicos, como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido metil metacrílico y ácido etacrílico y ésteres de lo anterior. Entre tales polímeros figuran los copolímeros injertados de polimetilmetacrilato y los copolímeros injertados de tipo ABS, en los que 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, como la acroleína, metacroleína, acrilamida y metacrilamida.

[0063] Con los fosfitos estabilizados hidrolíticamente se pueden estabilizar también polímeros que contienen elementos halógenos. Entre dichos polímeros figuran los siguientes: 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 cloruro de vinilo-éster de ácido metacrílico, copolímero de cloruro de vinilo-acrilonitrilo y cloruro de vinilo plastificado internamente.

5 **[0064]** Entre otros polímeros útiles figuran los homopolímeros y los copolímeros de éteres cíclicos, como, por ejemplo: polialquilen glicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de lo anterior con éteres de bisglicidilo; los poliacetales, tales como polioximetileno y los polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonomero; los poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o metacrilonitrilo que contienen
10 ABS; los óxidos y sulfuros de polifenileno, y las mezclas de óxidos de polifenileno con poliestireno o poliamidas; los policarbonatos y los poliéster-carbonatos; las polisulfonas, polietersulfonas y las polietercetonas; y los poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas (como, por ejemplo, polietilen tereftalato, polibutilen tereftalato, poli-1,4-dimetilol-ciclohexano tereftalato, poli-2-(2,2,4(4-hidroxifenil)-propano) tereftalato), y los polihidroxibenzoatos, así como los copolietésteres bloque derivados de
15 poliéteres que tienen grupos terminales hidroxilo.

[0065] Pueden resultar útiles las poliamidas y copoliamidas derivadas de bisaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, como, por ejemplo, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 y 4/6, poliamida 11, poliamida 12, las poliamidas aromáticas obtenidas mediante condensación de la m-xilen bisamina y el ácido adípico; las poliamidas preparadas a partir de la hexametilen bisamina y el ácido isoftálico o/y tereftálico y, opcionalmente, un elastómero como modificador, como, por ejemplo, poli-2,4,4 trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen isoftalamida. Se pueden usar otros copolímeros de las mencionadas poliamidas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados; o con poliéteres, como, por ejemplo, con polietilen glicol, polipropilén glicol o politetrametilen glicoles y
20 poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS.

[0066] En otra realización, el polímero comprende un polímero biodegradable o compostable. Los polímeros biodegradables son aquellos que sufren degradación por la acción de microorganismos que se dan en la naturaleza, como las bacterias, los hongos y las algas. Los polímeros compostables sufren degradación a causa de los procesos biológicos que tienen lugar durante el compostaje, obteniéndose CO₂, agua, compuestos inorgánicos y biomasa a una velocidad similar a la de otros materiales compostables. Habitualmente, los polímeros biodegradables o compostables se derivan de fuentes vegetales (plantas) y se producen de manera sintética. Son ejemplos de polímeros biodegradables o compostables, entre otros posibles, el poli(ácido glicólico) (PGA), el poli(ácido láctico) (PLA), y copolímeros de los mismos. Los polímeros biodegradables o compostables pueden derivarse también de una mezcla de almidón de una planta y polímero convencional basado en el petróleo. Por ejemplo, el polímero biodegradable puede estar mezclado con una poliolefina.
30

[0067] Resultan más preferibles los polímeros de poliolefina, polialquilen tereftalato, éter de polifenileno y los polímeros estirénicos, y mezclas de los mismos; y son particularmente preferibles los homopolímeros y copolímeros de polietileno, polipropileno, polietilen tereftalato, éter de polifenileno, el poliestireno, el poliestireno de alto impacto, los policarbonatos y los copolímeros injertados de tipo ABS, y mezclas de los mismos.
40

[0068] En una realización, se añaden composiciones líquidas de fosfitos a fin de estabilizar ceras naturales y sintéticas, tales como ceras de n-parafina, cloroparafinas, ceras de α -olefina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras amídicas, y ceras de Fisher-Tropsch. Dichas ceras pueden resultar adecuadas para fabricar velas.
45

[0069] Los estabilizadores instantáneos pueden incorporarse fácilmente al polímero mediante técnicas convencionales en un momento conveniente anterior a la fabricación de los artículos dotados de forma a partir de dicho polímero. 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. Opcionalmente, las composiciones estabilizadas de la invención pueden contener también desde aproximadamente un 0,001% hasta aproximadamente un 5% en peso; por ejemplo, desde aproximadamente un 0,0025% hasta aproximadamente un 2% en peso, o desde aproximadamente un 0,05% hasta aproximadamente un 0,25% en peso, de diversos aditivos convencionales, tales como los que se han descrito anteriormente en la invención, o de mezclas de los mismos.
50
55

[0070] Los estabilizadores de la 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 polímeros mediante técnicas convencionales, en un momento 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.
60

[0071] Las composiciones de la presente invención pueden prepararse mediante diversos métodos, como aquellos en los que mezclan íntimamente los ingredientes con cualesquiera materiales adicionales que se desee incluir en la
65

formulación. Entre otros procedimientos adecuados figuran la mezcla de soluciones y la mezcla con fusión. Dado que en las instalaciones de procesamiento de polímeros comerciales se dispone de equipos de mezcla con fusión, en general resultan preferibles los procedimientos de procesamiento con fusión. Los siguientes son ejemplos de equipos que se emplean en tales métodos de mezcla con fusión: extrusoras corrotatorias y contrarrotatorias, extrusoras de un solo husillo, procesadoras de pilas de discos y diversos otros tipos de equipos de extrusión. En algunos casos, 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.

[0072] Todos los ingredientes pueden añadirse inicialmente al sistema de procesamiento, o bien se pueden premezclar determinados aditivos entre sí o con una porción del polímero o de la resina polimérica a fin de producir un concentrado de estabilizador. Además, a veces resulta beneficioso emplear al menos un puerto de purga que posibilite la purga (atmosférica o mediante vacío) de la mezcla fundida. Los expertos en la materia 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.

[0073] 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 instantáneos, mediante aplicación tópica, a los artículos acabados. Los artículos pueden comprender los compuestos estabilizadores instantáneos y los polímeros, y a partir de dichos artículos pueden fabricarse, por ejemplo, cubiertas para faros, láminas para cubiertas y tejados, cubiertas para telefonía, interiores de aeronaves, interiores de edificios, carcasas para ordenadores y máquinas de oficina, piezas para automoción y aparatos de uso doméstico. Los artículos pueden fabricarse mediante extrusión, moldeo por inyección, rotomoldeo, compactación y otros métodos. Esto puede resultar particularmente útil en aplicaciones con fibras, en las que los estabilizadores instantáneos 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 líquidas de fosfitos deberían aprobarse para uso en las resinas poliméricas (preferiblemente, poliolefinas) que se usan en contacto con bebidas, alimentos y otros artículos de consumo humano.

[0074] La composición de fosfitos estabilizada hidrolíticamente de la invención puede tener otros 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 como, por ejemplo, los que se describen en Hechenbleikner *et ál.*, patente estadounidense N° 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 concreto que se va a transesterificar. En vez de emplear un alcoholato preformado, el alcoholato puede formarse *in situ* mediante 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 usando una proporción de tres moles del alcohol/un mol del triaril fosfito.

[0075] Sin entrar en más detalles, se cree que los expertos en esta materia pueden utilizar la presente invención en la máxima medida posible, haciendo uso de la descripción aquí dada. Los ejemplos siguientes se incluyen a fin de proporcionar a los expertos en la materia ayuda adicional para poner en práctica la invención aquí reivindicada. Los ejemplos que aquí se proporcionan son meramente representativos del trabajo que contribuye a la divulgación de la presente solicitud. Por lo tanto, no se debe interpretar que dichos ejemplos limitan en modo alguno la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

[0076] A continuación se describe la presente invención mediante los siguientes ejemplos, que no limitan en modo alguno dicha invención.

Ejemplo 1

[0077] En la Tabla 4 se muestra la mayor hidroestabilidad de los fosfitos y de las composiciones líquidas de fosfitos cuando se utilizan junto con diversos estabilizadores de la hidrólisis. Los estabilizadores hidrolíticos que se usaron en el Ejemplo 1 fueron: A = epóxido de aceite de soja (por ejemplo, Drapex 6.8), B = triisopropanolamina (TIPA), C = alquilamina de sebo etoxilada (Armostat 300), y D = octadecilbis(2-hidroxiethyl)amina (Armostat 1800). La composición líquida de fosfitos analizada incluyó trinonilfenil fosfito (TNPP) y una composición de mono/di t-amilfenil fosfitos (denominada 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.

[0078] Se introdujeron en viales de CG (cromatografía de gases) y se pesaron muestras de aproximadamente 0,025 g de TNPP y de Líquido X, con y sin adición de estabilizadores, 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 ³¹P{¹H} 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

[0079] Como se aprecia en la Tabla 4, tanto en el caso del TNPP como en el del Líquido X, con las aminas estabilizadoras de la presente invención (Tipo B-D) se obtuvieron mejoras significativas en la hidroestabilidad de las composiciones líquidas de fosfitos. En particular, se demostró que con la alquilamina de sebo etoxilada y la octadecilbis(2-hidroxietil)amina se obtenía una mayor hidroestabilidad de la composición líquida de fosfitos (Pases 9 y 10) que la obtenida con TNPP (Pases 4 y 5).

Ejemplo 2

[0080] Se investigó el efecto de la TIPA y de la octadecilbis(2-hidroxietil) amina (Armostat 1800) sobre la hidroestabilidad y el aspecto físico del Líquido X (descrito anteriormente).

[0081] 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. Se introdujeron en viales de CG y se pesaron, 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 observó 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 al material inicial.

[0082] Por lo tanto, Armostat 1800 proporciona una estabilidad hidrolítica similar a la de la TIPA, y, además, Armostat 1800 no genera turbidez.

[0083] En una prueba análoga en la que se empleó TNPP combinado con un 0,8% en peso de TIPA, las muestras no se enturbiaron.

Ejemplo 3 - Prueba estática adaptada

[0084] Se añadieron 4 ml de los fosfitos indicados 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 genera 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.

TABLA 5

Nº	Fosfito	Amina	Horas
1	TNPP	--	0
2	Líquido X	--	2
3	TNPP	TIPA	15
4	Líquido X	TIPA	100

[0085] La combinación de Líquido X y TIPA muestra una mayor estabilidad hidrolítica que la combinación de TNPP y TIPA. Eso es claramente sorprendente e inesperado, ya que se podría esperar que la TIPA tuviera un comportamiento similar en TNPP y en el Líquido X.

Ejemplo 4 - Prueba dinámica adaptada

[0086] Se añadieron 20 g de los fosfitos indicados en la Tabla 6, opcionalmente con un 1% en peso de TIPA, a una mezcla de 60 ml de agua e indicador fenolftaleína. Se calentó la mezcla resultante a 60 °C, con agitación vigorosa. La degradación hidrolítica del fosfito, que genera producción de ácido, se detectó mediante el cambio de color del indicador fenolftaleína. Se fijó un mínimo diana de 20 minutos para la degradación del 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

[0087] Tanto las combinaciones de Líquido X y TIPA como las combinaciones de TNPP y TIPA mostraron una buena estabilidad hidrolítica.

Ejemplo 5 - Reflujo de ciclohexano

[0088] Se combinaron, y calentaron hasta ebullición, 25 ml de una mezcla de agua y azul de bromotimol, y 25 ml de ciclohexano. Se añadieron a la mezcla en ebullición, mediante una jeringuilla, 0,5 g de los fosfitos indicados en la Tabla 7, opcionalmente con un 1% en peso de TIPA. 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

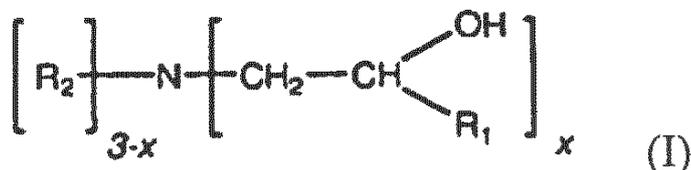
[0089] Como se indica en la Tabla 7, el TNPP, con o sin TIPA, sobrevivió durante el período de 120 horas de la prueba, y la adición de TIPA aumentó notablemente la supervivencia del Líquido X.

[0090] En vista de los numerosos cambios y modificaciones que se pueden realizar sin desviarse de los principios en los que se basa la invención, para poder entender el ámbito de la protección que debe asignarse a la invención deben consultarse las reivindicaciones adjuntas.

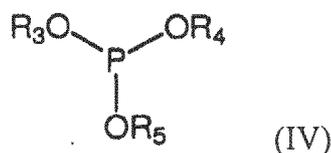
REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

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



en la que x es 1, 2 ó 3; R₁ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, y R₂ se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C₁-C₃₀ de cadena lineal o ramificada; en la que la composición de fosfitos comprende al menos dos fosfitos diferentes que tienen la estructura:



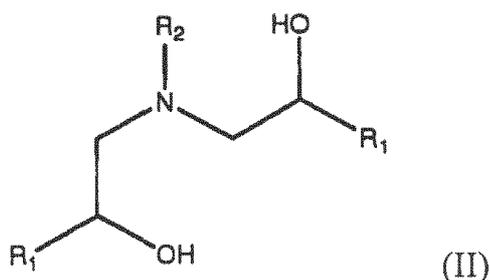
en la que R₃, R₄ y R₅ son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente, y en la que la composición líquida de fosfitos es líquida a 25°C y a 1,01325 bar (1 atmósfera) de presión, en la que la fracción arilo de R₃, R₄ y R₅ es preferiblemente una fracción aromática de 6 a 18 átomos de carbono y cada fracción aromática está sustituida con al menos un grupo alquilo C₄-C₅.

2. Composición de la reivindicación 1, que comprende una mezcla de dos o más tris(monoalquilfenil)fosfitos o una mezcla de al menos dos fosfitos diferentes, entre 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.

3. Composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que x es 1 ó 2.

4. Composición de la reivindicación 3, en la que la amina tiene la estructura

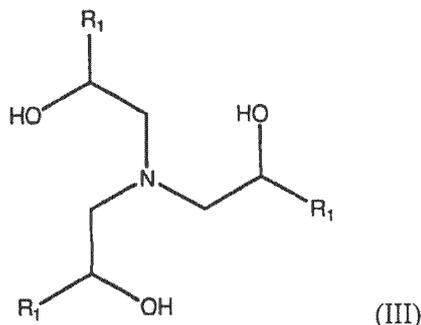


en la que R₁ es hidrógeno o metilo; y R₂ es un grupo alquilo C₈-C₂₀ de cadena lineal o ramificada.

5. Composición de la reivindicación 3, en la que 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.

6. Composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que la amina tiene la estructura

5



10

15

en la que cada R₁ se selecciona, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₃ de cadena lineal o ramificada.

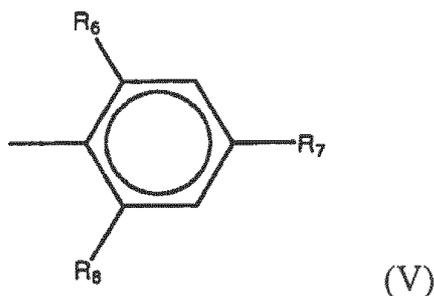
20

7. Composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que la amina está presente en una cantidad de 0,01% a 3% en peso, en base al peso total de la composición.

25

8. Composición de la reivindicación 2, en la que R₃, R₄ y R₅ de dichos al menos dos fosfitos diferentes son grupos arilo alquilados seleccionados de manera independiente de la estructura:

30



35

en la que R₆, R₇ y R₈ se seleccionan, de manera independiente, del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada, siempre que al menos uno de R₆, R₇ y R₈ sea un alquilo C₄-C₅.

40

9. Composición de la reivindicación 2, en la que al menos dos fosfitos diferentes comprenden lo siguiente:

- tris(monoalquilaril)fosfito, en una cantidad del 20% al 70% en peso;
- bis(monoalquilaril)dialquilaril fosfito, en una cantidad del 15% al 60% en peso;
- tris(dialquilaril)fosfito, en una cantidad del 0,1% al 20% en peso; y
- bis(dialquilaril)monoaril fosfito, en una cantidad del 2% al 20% en peso.

45

10. Composición de la reivindicación 3, en la que dichos 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.

50

55

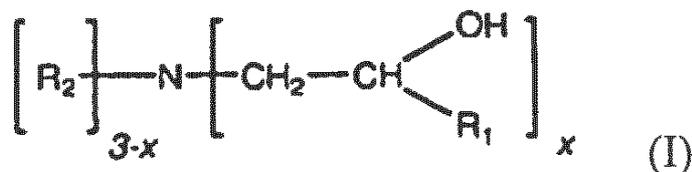
11. Composición polimérica estabilizada que comprende un polímero y la composición de las reivindicaciones 1-10.

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

60

65

5



10

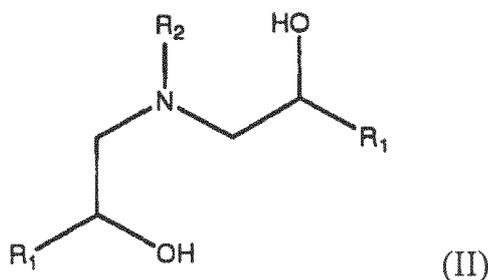
en la que x es 1, 2 ó 3; R₁ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, y R₂ se selecciona del grupo que consiste en un alquilo C₁-C₃₀ de cadena lineal o ramificada, y en el que el antioxidante secundario comprende una composición de fosfitos según la reivindicación 1.

13. Proceso de la reivindicación 12, en el que la amina tiene la estructura

15

20

25



30

en la que R₁ es hidrógeno o metilo; y R₂ es un grupo alquilo C₈-C₂₀ de cadena lineal o ramificada.

35

14. Proceso de la reivindicación 13, en el que 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.

40

15. Proceso de la reivindicaciones 12, 13 ó 14, en el que la composición de fosfitos comprende un tris(monoalquifenil)fosfito líquido, una mezcla de dos o más tris(monoalquifenil)fosfitos, o al menos dos fosfitos diferentes entre los siguientes:

45

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