

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 686**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)

C08K 5/527 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2014** **E 14189470 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017** **EP 2944644**

54 Título: **Compuesto basado en espirobisfosfito y usos del mismo**

30 Prioridad:

14.05.2014 TW 103116958

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

14.02.2018

73 Titular/es:

**CHITEC TECHNOLOGY CO., LTD. (100.0%)
20F., No. 57, Sec. 2 Dunhua S. Road Da'an District
Taipei City 106, TW**

72 Inventor/es:

CHIU, CHINGFAN CHRIS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 654 686 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

Compuesto basado en espirobisfosfito y usos del mismo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un compuesto basado en espirobisfosfito y a sus usos, particularmente sus usos como antioxidante en composiciones poliméricas.

Descripciones de la técnica relacionada

10 Debido a su peso ligero, su alta resistencia mecánica y sus ventajas de bajo costo, los materiales poliméricos se aplican comúnmente en diversas industrias, incluyendo automóviles, pintura y revestimientos, construcciones, etc. Con la popularidad de los materiales poliméricos, los aditivos que ayudan a potenciar y a conservar sus propiedades durante el procesamiento o a aumentar su vida útil se han convertido en una industria importante. Los antioxidantes han sido uno de los aditivos más populares diseñados para los materiales poliméricos.

15 Un antioxidante es una sustancia química que combate la oxidación. Cuando los materiales poliméricos se exponen al calor y al aire durante el procesamiento, tal como la extrusión, el moldeo por inyección, la composición, etc., se generarán radicales peróxido e hidroperóxidos debido a un fenómeno denominado "ciclo de auto-oxidación (AOC)." El AOC causará el deterioro de los materiales poliméricos, tal como decoloración, cambios en el índice de fluidez (MFI), pérdida de resistencia al impacto, etc. Por lo tanto, es necesario añadir antioxidante o antioxidantes a los materiales poliméricos para inhibir el fenómeno AOC y para prevenir de esta manera el deterioro de los materiales poliméricos. Un buen antioxidante puede ayudar eficazmente a los materiales poliméricos contra el fenómeno AOC con una dosis muy baja (por ejemplo, el 0,1% en peso en base al peso del material polimérico).

20 Hay dos tipos de antioxidantes: antioxidantes primarios y secundarios. Los antioxidantes primarios eliminan los radicales libres mientras que los antioxidantes secundarios descomponen los peróxidos de hidrógeno. Los antioxidantes primarios son principalmente compuestos basados en fenol impedido, mientras que los antioxidantes secundarios incluyen compuestos basados en fósforo, compuestos basados en azufre y compuestos basados en amina. Entre los antioxidantes secundarios disponibles comercialmente, los antioxidantes basados en fósforo presentan la mayor cuota de mercado ya que, a diferencia de los antioxidantes basados en azufre y los antioxidantes basados en aminas, no decoloran ni liberan olor durante la vida útil. Sin embargo, la mayoría de los antioxidantes basados en fósforo todavía tienen sus inconvenientes, tales como baja estabilidad térmica y baja estabilidad hidrolítica.

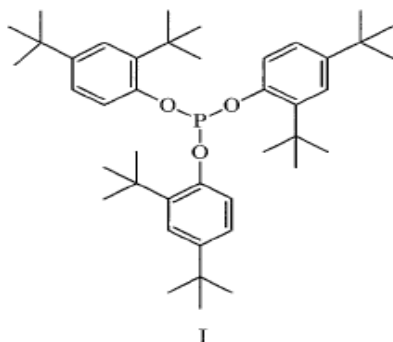
30 La estabilidad térmica es crucial también para los materiales poliméricos termoplásticos, debido a que, durante su vida útil, los materiales poliméricos termoplásticos deben ser procesados a temperatura elevada. Por ejemplo, durante la extrusión de un tubo de polipropileno, se requiere una temperatura de procesamiento superior a 280°C, y durante la extrusión de plástico de ingeniería, tal como tereftalato de polietileno (PET), debe adoptarse una temperatura de procesamiento superior a 300°C. A una temperatura tan alta, los antioxidantes basados en fósforo convencionales se evaporarán, se descompondrán o se decolorarán rápidamente.

35 En lo referente a la estabilidad hidrolítica, es crítica para la manipulación y el almacenamiento del antioxidante cuando hay humedad presente. Los antioxidantes basados en fósforo convencionales tienden a hidrolizarse en un entorno húmedo o en contacto con la humedad. Una vez que se produce la hidrólisis, los antioxidantes basados en fósforo liberan ácido fosforoso que es corrosivo y que causa decoloración. Además, la hidrólisis en la superficie de los antioxidantes causará apelmazamiento y delicuescencia, lo que hace que el procesamiento sea mucho más difícil.

40 Los antioxidantes de fósforo con alta estabilidad hidrolítica normalmente adolecen de una baja eficacia antioxidante. Por ejemplo, un compuesto con una estructura de triarilfosfito simétrica tal como se muestra en la fórmula I siguiente descrita en el documento US 4.187.212 (producto relacionado: Irgafos® 168) tiene una excelente estabilidad hidrolítica. Sin embargo, su eficacia antioxidante es solo mediocre en comparación con otros antioxidantes basados en fósforo, tales como los antioxidantes basados en espirobisfosfito. Además, su estabilidad térmica (la temperatura a un 1% de pérdida de peso) medida mediante análisis termogravimétrico (TGA) es apenas de 220°C.

50

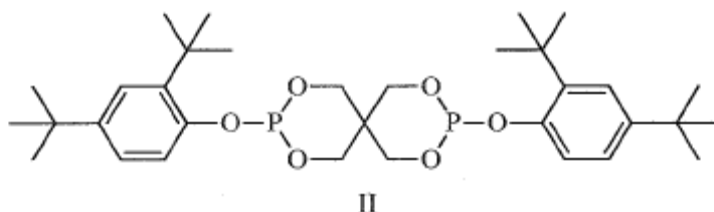
5



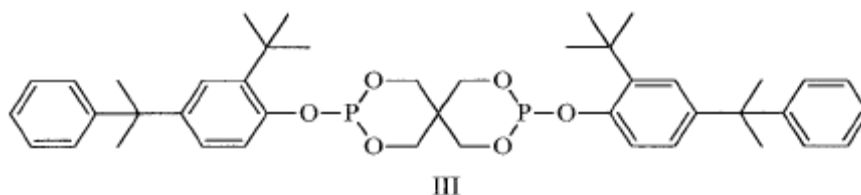
10

Un antioxidante basado en espirobisfosfito derivado a partir de pentaeritritol representado por la fórmula II siguiente (producto relacionado: Weston® 626) se describe en el documento US 4.305.866, que muestra la mayor eficacia antioxidante en comparación con otros antioxidantes basados en fósforo, pero tiene baja estabilidad hidrolítica y baja estabilidad térmica. Un compuesto espirobisfosfito derivado a partir de fenol sustituido con cumilo representado por la fórmula III siguiente se describe en el documento US 4.983.657, que muestra una mejor estabilidad térmica (resultado de TGA: aproximadamente 300°C) pero todavía presenta una baja estabilidad hidrolítica. Además, ambos compuestos de fórmula II y fórmula III se degradan en una masa pegajosa después de ser expuestos al aire durante varios días.

15



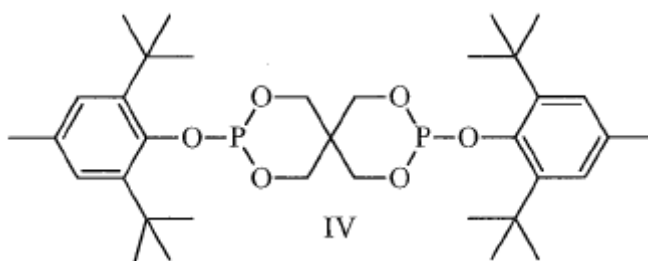
20



25

Un compuesto representado por la fórmula IV siguiente (producto relacionado: ADK STAB® PEP-36) se describe en el documento US 4.371.647, que tiene una estabilidad hidrolítica mejorada, pero no muestra ninguna mejora adicional en la estabilidad térmica.

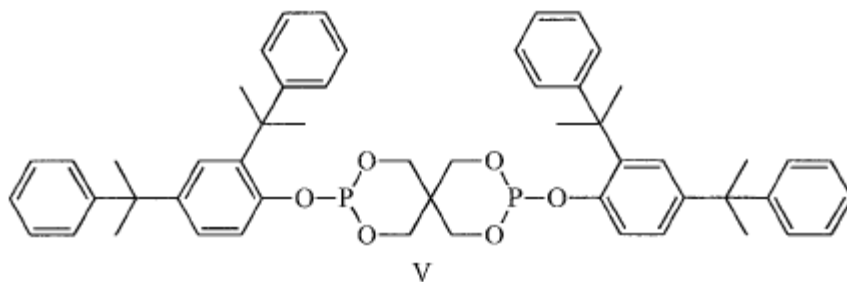
30



35

40

Un compuesto representado por la fórmula V siguiente (producto relacionado: Doverphos® 9228) se describe en los documentos US 5.364.895 y US 5.438.086. Aunque el compuesto tiene una estabilidad térmica y una estabilidad a la hidrólisis excelentes, su temperatura TGA es sólo de 265°C. Además, este compuesto tiene baja solubilidad en disolventes orgánicos (por ejemplo, <0,01% en heptano, 20°C) y un punto de fusión muy alto (> 225°C), lo que resulta en dificultades de procesamiento durante el procesamiento de lote maestro o de composición.

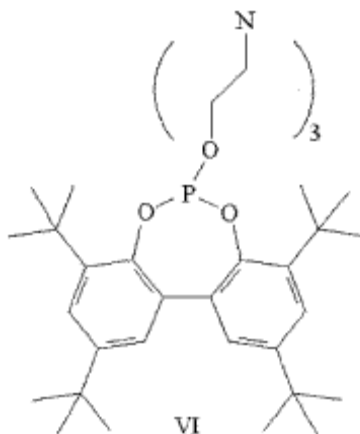


5

Otro compuesto de fósforo representado por la fórmula VI siguiente (producto relacionado: Irgafos® 12) se describe en el documento US 4.318.845, que tiene una estabilidad hidrolítica excepcional debido a la basicidad de la amina terciaria contenida en la estructura. Sin embargo, su temperatura TGA es sólo de 250°C, y se decolora rápidamente a una temperatura superior a 280°C. Por lo tanto, la estabilidad térmica del compuesto es insuficiente para polímeros que requieren un proceso a alta temperatura. Además, la síntesis de este compuesto es larga, complicada y costosa.

10

15



20

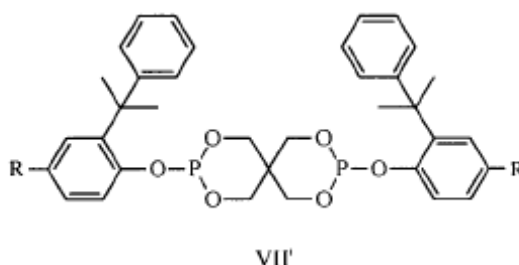
En vista de lo indicado anteriormente, la industria sigue buscando un nuevo antioxidante basado en fósforo que tenga una eficacia antioxidante, una estabilidad térmica y una estabilidad hidrolítica excelentes.

Sumario de la invención

25

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un compuesto basado en espirobisfosfito que tenga una alta estabilidad hidrolítica y una alta estabilidad térmica excepcional, mientras mantiene una alta eficacia antioxidante. El compuesto está representado por la fórmula VII' siguiente:

30



en la que R es alquilo C₄-C₉, que significa un grupo alquilo cíclico, lineal o ramificado con 4 a 9 átomos de carbono.

35

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un antioxidante que comprenda el compuesto basado en espirobisfosfito indicado anteriormente.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una composición polimérica, que comprende un polímero; y el compuesto basado en espirobisfosfito o el antioxidante indicado anteriormente.

40

Para explicar clara y adicionalmente el objetivo, las características técnicas y las ventajas descritos anteriormente, la presente invención se describe mediante las realizaciones siguientes.

Breve descripción de los dibujos

No aplicable.

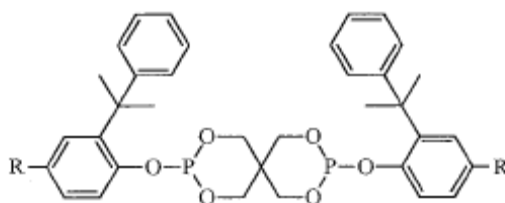
Descripción de la realización preferente

5 A continuación, se describirán detalladamente algunas realizaciones de la presente invención. La presente invención puede materializarse en diversas realizaciones y no debería limitarse a las realizaciones descritas en la memoria descriptiva. Además, a menos que se explique adicionalmente, las expresiones "un/una", "el/la" o similares mencionadas en la memoria descriptiva de la presente invención (especialmente en las reivindicaciones) deberían incluir tanto la forma singular como la forma plural.

10 La degradación polimérica es el deterioro en las propiedades fisicoquímicas de un polímero causado por una reacción química. Los síntomas de degradación incluyen amarillamiento, pérdida de resistencia a la tracción, pérdida de resistencia al impacto, cambios en la IMF, etc. La degradación tiende a ocurrir especialmente durante los procesos de secado, granulación, composición y de procesamiento del polímero, el almacenamiento del polímero y el reciclado del polímero. Una técnica para mejorar la degradación polimérica es mediante el uso de un aditivo, especialmente un antioxidante.

15 Entre los antioxidantes basados en fósforo usados comúnmente, los compuestos basados en espirobisfosfitos proporcionan la mejor eficacia antioxidante. Las desventajas asociadas con los espirobisfosfitos son su baja estabilidad frente a la hidrólisis y su baja resistencia a elevadas temperaturas de procesamiento (300°C y más). En comparación con los compuestos basados en espirobisfosfito convencionales para uso antioxidante, el compuesto de la presente invención se caracteriza en que los grupos funcionales en las posiciones para de los anillos de benceno (es decir, grupo "R" en la fórmula VII') son grupos alquilo C₄-C₉ alifáticos. Esto es ventajoso tanto en la síntesis como en la aplicación del compuesto. Específicamente, durante la síntesis del compuesto, la solubilidad del compuesto de la presente invención en disolvente orgánico es significativamente mejor que la de los compuestos basados en espirobisfosfito convencionales cuyos grupos funcionales en las posiciones para de los anillos de benceno son grupos aromáticos (el compuesto de fórmula V, por ejemplo), que es beneficioso para la purificación del producto y por lo tanto conduce a un producto con alta pureza y calidad estable. Además, el compuesto de la presente invención tiene una eficacia antioxidante, una estabilidad térmica y una estabilidad hidrolítica excelentes, cuya temperatura TGA es superior a 320°C. Por lo tanto, el compuesto de la presente invención es adecuado para los materiales poliméricos que necesitan ser procesados a alta temperatura, tales como polímeros termoplásticos, tales como polihidrocarburos y poliéster.

30 Específicamente, el compuesto de la presente invención puede representarse mediante la fórmula VII' siguiente:

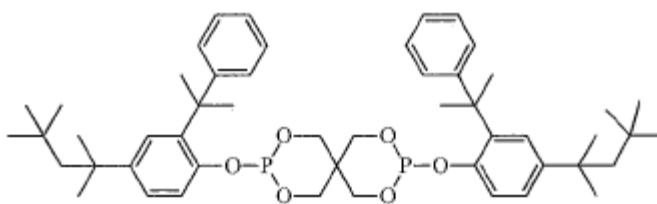


35

VII'

40 en la que R es alquilo C₄-C₉, preferentemente alquilo C₇-C₉, más preferentemente alquilo C₈. Los términos "alquilo C₄-C₉", "alquilo C₇-C₉" y "alquilo C₈" representan respectivamente un grupo alquilo cíclico, lineal o ramificado con 4 a 9, 7 a 9 u 8 átomos de carbono, por ejemplo, isobutilo, tert-butilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, n-heptilo, isoheptilo, sec-heptilo, tert-heptilo, n-octilo, isooctilo, sec-octilo, tert-octilo, n-nonilo, isononilo, sec-nonilo y tert-nonilo. En una realización preferida de la presente invención, el compuesto de la presente invención está representado por la fórmula VII siguiente en la que R es 1,1,3,3-tetrametilbutilo:

45



VII

El compuesto de la presente invención puede sintetizarse haciendo reaccionar pentaeritritol y un trihaluro de fósforo con un compuesto de fenol que tiene un grupo cumilo orto y R para. Por ejemplo, el compuesto de fórmula VII puede prepararse mezclando y haciendo reaccionar pentaeritritol y tricloruro de fósforo, y a continuación haciendo reaccionar el producto obtenido con 2-cumil-4-tert-octilfenol. El procedimiento de síntesis detallado se proporcionará en los ejemplos siguientes.

El compuesto de fórmula VII' de la presente invención puede usarse como un antioxidante para materiales poliméricos solo o en combinación con otros componentes antioxidantes conocidos. Por lo tanto, la presente invención proporciona además un antioxidante que comprende el compuesto de fórmula VII' de la presente invención. El componente antioxidante conocido no está particularmente limitado y puede ser cualquier componente antioxidante primario o secundario convencional. Por ejemplo, el componente antioxidante conocido puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en un componente antioxidante de fenol impedido, un componente antioxidante basado en fósforo, un componente antioxidante basado en azufre, un componente antioxidante basado en amina y sus combinaciones. Para evitar el problema de olor que podrían ser causados por un componente o unos componentes antioxidantes basados en azufre y un componente o unos componentes antioxidantes basados en amina, se da preferencia a un componente o unos componentes antioxidantes fenólicos y a un componente o unos componentes antioxidantes basados en fósforo.

Los ejemplos de componente antioxidante de fenol impedido incluyen, pero no se limitan a, tetrakis[metilen-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)socianurato, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-tert-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benceno, 4,4'-isopropilideno-difenol, hidroxianisol butilado (BHA), N,N'-hexametilen-bis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionamida, y cualquier combinación de los anteriores.

Los ejemplos de componente antioxidante basado en fósforo incluyen, pero no se limitan a, fosfito de tris(2,4-di-tert-butilfenilo), difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de trisnonylfenilo, fosfito de fenil diisododecilo, fosfito de difenil isododecilo, fosfito de trifenilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de alquil (C₁₂-C₁₅) bisfenol A, fosfito de alquil (C₁₀) bisfenol A, difosfito de bis-(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritritol, 2,4,6-tri-tert-butilfenol fosfito de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, difosfito de bis-(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, fosfito de bis-(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilo, tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)-fosfito de 2,2',2''-nitrotrietanol, y cualquier combinación de los anteriores.

En las realizaciones de los antioxidantes de la presente invención que comprenden otros componentes antioxidantes convencionales, la cantidad de cada componente no está particularmente limitada, pero puede ser ajustada dependiendo de las necesidades o puede ser optimizada mediante experimentos simples por las personas con conocimientos ordinarios en la técnica para obtener una mejor eficacia antioxidante.

El compuesto de la presente invención puede añadirse a un material polimérico para proporcionar un efecto antioxidante durante el procesamiento del material polímero o durante la vida útil del producto fabricado a partir del material polimérico, para prevenir de esta manera el deterioro del material polimérico durante el procesamiento y para prolongar la vida útil del producto. Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición polimérica que comprende un polímero y el compuesto basado en espirobisfosfito o el antioxidante según la presente invención. En la composición polimérica de la presente invención, la cantidad del compuesto de Fórmula VII' o el antioxidante no está particularmente limitada, siempre que sea suficiente para proporcionar la eficacia de antioxidación deseada. Para evitar afectar a las propiedades del polímero, el compuesto de Fórmula VII' o el antioxidante se añade preferentemente con una dosificación pequeña. Generalmente, la cantidad del compuesto de Fórmula VII' o del antioxidante es de aproximadamente 0,01 partes en peso a aproximadamente 5 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero, preferentemente de aproximadamente 0,05 partes en peso a aproximadamente 0,5 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero, y más preferentemente de aproximadamente 0,1 partes en peso a aproximadamente 0,3 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero. En algunas realizaciones de la presente invención, la cantidad del compuesto de Fórmula VII' o el antioxidante es de aproximadamente 0,15 partes en peso a aproximadamente 0,2 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero.

El compuesto de Fórmula VII' de la presente invención es un componente antioxidante adecuado para cualquier tipo de material polimérico, por lo tanto, el polímero de la composición polimérica de la presente invención no está particularmente limitado y puede ser cualquier polímero conocido. Por ejemplo, el polímero puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en poliésteres, polialquiltalatos, poliuretanos, polisulfonas, poliimidias, polifenilén éteres, polímeros basados en estireno, polímeros basados en acrilato, poliamidas, poliacetales, polímeros que contienen halógeno, poliolefinas y sus combinaciones. Sin embargo, el polímero en la composición polimérica de la presente invención es preferentemente un polímero termoplástico. Esto es debido a que los polímeros termoplásticos normalmente implican un procesamiento a alta temperatura, tal como granulación y composición, y la temperatura de procesamiento normalmente es superior a 250°C, necesitan especialmente un antioxidante con una estabilidad térmica excelente. Los ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen, pero no se limitan a, poliamida,

5 polihidrocarburos, poliéster, policarbonato, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliestireno, poliacrilato, poli(metacrilato de metilo), cloruro de polivinilo, óxido de polifenileno, polioximetileno, poliolefinas termoplásticas, elastómero termoplástico. polímeros de cristal líquido, poliuretano, poliurea, copolímero de estireno-acrilonitrilo, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y cualquier combinación de los anteriores. En algunas realizaciones de la presente invención, el polímero se selecciona de entre el grupo que consiste en poliolefinas, poliéster y sus combinaciones.

10 La composición polimérica de la presente invención puede comprender opcionalmente uno o más aditivos, tales como un estabilizador térmico, una carga, un compatibilizador, un retardante de llama, un absorbente de UV, un fotoestabilizador, un desactivador de metal, un agente nucleante, un plastificante, un lubricante, un emulsionante, un pigmento, un abrillantador, un agente antiestático, un agente espumante, etc., para mejorar las propiedades del polímero, tales como la trabajabilidad, la estabilidad y la resistencia al fuego. Por ejemplo, la carga seleccionada de entre el siguiente grupo puede añadirse a la composición polimérica de la presente invención: fibra de vidrio, estearato de calcio, carbonato de calcio, silicatos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, carburo de silicio, negro de humo, dióxido de silicio, hidróxido de aluminio y sus combinaciones. En el caso en el que se añade una carga, la cantidad de carga no está particularmente limitada, siempre que no afecte las propiedades del material polimérico. En general, la cantidad de carga es de aproximadamente 0,01 partes en peso a aproximadamente 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante las realizaciones siguientes, que son solo ilustrativas y el alcance de la presente invención no debería limitarse a las mismas.

20 Ejemplos

[Ejemplo de preparación 1: preparación del compuesto de fórmula VII de la presente invención (en adelante "Compuesto VII")]

25 A un matraz de fondo redondo, de cuatro bocas, de 1 l, en un baño de hielo, se añadieron 34,1 g de pentaeritritol y 70 g de tolueno, en secuencia y con agitación. En un baño frío a 20°C, se añadieron gota a gota 71,3 g de tricloruro de fósforo al matraz de fondo redondo mediante un embudo durante 30 minutos. La mezcla obtenida se agitó durante 30 minutos adicionales para reaccionar. A continuación, el baño frío se retiró y la mezcla se llevó a temperatura ambiente bajo vacío durante 30 minutos. A continuación, se añadió una mezcla de 51,1 g de trietilamina y 140 g de tolueno al matraz de fondo redondo y la mezcla obtenida se calentó a 80°C. Se añadió gota a gota una mezcla de 161,9 g de 2-cumil-4-tert-octilfenol (de Schenectady International Company) y 140 g de tolueno al matraz de fondo redondo mediante un embudo durante 60 minutos. Una vez terminada la adición, la mezcla se mantuvo a 80°C para reaccionar durante 60 minutos. Después de determinar mediante cromatografía en capa fina (TLC) que la reacción se había completado, la mezcla se filtró y la torta filtrada se lavó con 70 g de tolueno. El filtrado se combinó y se añadió con 3 g de trietilamina y se extrajo dos veces con 100 g de agua. La capa orgánica se recogió y se concentró en vacío. El concentrado se recrystalizó en una solución de mezcla de tolueno y metanol para obtener el Compuesto VII como un cristal blanco con un rendimiento del 82%.

30 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 0,75 (s, 18 H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,39 (s, 12H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,66 (s, 12H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ArH}$), 1,75 (s, 4H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,55-2,60 (t, 2H, $-\text{CCH}_2\text{OP}-$), 2,84-2,88 (d, 2H, $-\text{CCH}_2\text{OP}-$), 3,47-3,50 (d, 2H, $-\text{CCH}_2\text{OP}-$), 3,96-4,02 (t, 2H, $-\text{CCH}_2\text{OP}-$), 6,85-6,87 (d, 2H, $-\text{OArH}-$), 7,11-7,16 (td, 8H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ArH}$, $-\text{OArH}-$), 7,20-7,24 (t, 4H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{ArH}$), 7,54 (s, 2H, $-\text{OArH}-$).

40 ^{13}C RMN (CDCl_3/TMS): 30,02, 30,62, 31,79, 31,87, 32,40, 36,08, 38,33, 42,31, 57,08, 61,63, 61,86, 76,69, 77,00, 77,32, 117,19, 117,36, 124,93, 125,03, 125,36, 125,71, 128,06, 137,84, 143,96, 148,27, 148,34, 151,92.

Análisis elemental: calculado: C% = 72,83, H% = 8,39, O% = 11,41, P% = 7,37; encontrado: C% = 72,90, H% = 8,59, O% = 11,65, P% = 7,10.

Espectro de masas de alta resolución (impacto de electrones) (HRMS (EI)): calculado: 840,46; encontrado: 840.60.

45 [Ejemplo 1: ensayo de estabilidad térmica y ensayo de estabilidad hidrolítica]

Los siguientes compuestos antioxidantes convencionales (Compuestos comparativos I a VI) y el Compuesto de fórmula VII de la presente invención (Compuesto VII) se expusieron al 80% de humedad a temperatura ambiente durante 7 días. La temperatura TGA (es decir, la temperatura al 1% de pérdida de peso) y los índices de acidez de los compuestos antes y después de la exposición se midieron y se tabularon en las Tablas 1 y 2 siguientes.

50

Compuesto comparativo I	Deox 68 (Chitec Technology), un compuesto representado por la fórmula I
Compuesto comparativo II	Deox 604 (Chitec Technology), un compuesto representado por la fórmula II
Compuesto comparativo III	preparado según el documento US 4,983.657, un compuesto representado por la fórmula III
Compuesto comparativo IV	ADK STAB® PEP-36 (Adeka), un compuesto representado por la fórmula IV
Compuesto comparativo V	Doverphos® S-9228PC (Dover Chemical), un compuesto representado por la fórmula V
Compuesto comparativo VI	Irgafos® 12 (BASF), un compuesto representado por la fórmula VI
Compuesto comparativo VII	el compuesto de fórmula VII de la presente invención

Tabla 1: la temperatura TGA de cada compuesto antes/después de ser expuesto al 80% de humedad a temperatura ambiente durante 7 días

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI	VII
Inicial (°C)	220	230	302	250	266	250	321
Después de 7 días (°C)	220	120	150	249	257	250	317

5 Como se muestra en la Tabla 1, entre los Compuestos comparativos I a VI y el Compuesto VII, solo el Compuesto III y el Compuesto VII de la presente invención tienen un valor de temperatura TGA inicial superior a 280°C, una temperatura de composición típica para plásticos de ingeniería. En particular, la temperatura TGA del Compuesto VII de la presente invención es incluso mayor de 320°C, que es significativamente mayor que la temperatura de procesamiento general a la que pueden ser sometidos los materiales poliméricos. Además, después de ser
 10 expuestos al 80% de humedad a temperatura ambiente durante 7 días, solo el Compuesto VII de la presente invención puede mantener una temperatura TGA superior a 300°C. La temperatura TGA del Compuesto comparativo III se deteriora considerablemente a 150°C. Los resultados anteriores manifiestan que el Compuesto VII de la presente invención tiene una estabilidad térmica e hidrolítica excelente.

15 Tabla 2: índice de acidez de cada compuesto antes/después de ser expuesto al 80% de humedad a temperatura ambiente durante 7 días

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI	VII
Inicial	0,03	0,08	0,06	0,04	0,87	0,01	0,02
Después de 7 días	0,04	22,8	12,1	0,07	1,24	0,02	0,03

20 El índice de acidez es un índice para determinar la estabilidad hidrolítica de un compuesto. Un valor de índice de acidez estable indica que el compuesto se descompuso solo ligeramente en otros compuestos de menor peso molecular (por ejemplo, ácido fosfórico) y, por lo tanto, tiene una mejor estabilidad hidrolítica. Tal como se muestra en la Tabla 2, el cambio del índice de acidez del Compuesto VII de la presente invención es muy pequeño, lo que muestra que el Compuesto VII de la presente invención tiene una estabilidad hidrolítica excelente.

[Ejemplo 2: ensayo de estabilidad del color]

Los compuestos comparativos I a VI y el Compuesto VII de la presente invención se calentaron individualmente a 280°C durante 2 horas y se observó el cambio de color del mismo y se tabuló en la siguiente Tabla 3.

25 Tabla 3: el cambio de color de cada compuesto antes/después de ser calentado a 280°C durante 2 horas

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI	VII
Inicial	polvo blanco	polvo blanco	polvo blanco	polvo blanco	polvo blanco	polvo blanco	polvo blanco
Color después del tratamiento	amarillo claro	amarillo	amarillo	amarillo claro	amarillo	marrón	incoloro

Tal como se muestra en la Tabla 3, el Compuesto VII de la presente invención es el único que no se decolora después de ser calentado a 280°C durante 2 horas. Esto manifiesta que la estabilidad térmica del Compuesto VII de la presente invención es significativamente mejor que la de los Compuestos comparativos I a VI, y es suficiente para el procesamiento general a alta temperatura del material polimérico.

[Ejemplo 3: eficacia antioxidante en polipropileno]

Se trituraron en polvo 100 partes en peso de polipropileno (MFI=0,3) (TAIRIPRO B1101, Formosa Chemicals & Fibre) y a continuación se mezclaron con 0,05 partes en peso de estearato de calcio y 0,05 partes en peso de tetrakis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato) de pentaeritritol (un antioxidante fenólico llamado Deox 10, Chitec Technology) de manera uniforme. A continuación, la mezcla se añadió con 0,15 partes en peso de los Compuestos comparativos I, V o VI o el Compuesto VII para formar una composición de polipropileno. La composición de polipropileno se combinó y se granuló usando un extrusor Coperion de doble husillo, equipado con un sistema de refrigeración de baño de agua a 5 a 10°C, a una velocidad de husillo de 220 rpm y una configuración de baja fuerza de cizallamiento a 280°C.

Los gránulos obtenidos se extruyeron 5 veces a 280°C. El índice de fluidez (MFI) y el índice de amarilleamiento (YI) según ASTM E313 se midieron después de la 1ª, la 3ª y la 5ª extrusión y los resultados se tabularon en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4: resultados del índice de fluidez y del índice de amarilleamiento

Composición de polipropileno	YI en la 1ª pasada	YI en la 3ª pasada	YI en la 5ª pasada	MFI en la 1ª pasada	MFI en la 3ª pasada	MFI en la 5ª pasada
sin antioxidante basado en fosfito	-20,17	-12,53	1,77	0,49	0,62	2,69
con el Compuesto comparativo I	-20,61	-12,45	0,66	0,35	0,52	1,10
con el Compuesto comparativo V	-20,89	-14,69	-5,16	0,34	0,49	0,75
con el Compuesto comparativo VI	-20,83	-14,81	-6,73	0,34	0,47	0,71
con el Compuesto comparativo VII	-21,10	-17,81	-7,89	0,33	0,40	0,61

Tal como se muestra en la Tabla 4, los cambios de índice de fluidez y de índice de amarilleamiento del gránulo obtenido a partir de la composición de polipropileno añadida con el Compuesto VII de la presente invención son los más pequeños. Este resultado manifiesta que el Compuesto VII de la presente invención tiene una eficacia antioxidante excelente y podría proteger mejor el gránulo de polipropileno contra el deterioro después de múltiples extrusiones.

[Ejemplo 4: eficacia antioxidante en polietileno]

Se trituraron en polvo 100 partes en peso de polietileno (MFI=3) (NA 112-27, USI Corporation) y a continuación se mezclaron con 0,05 partes en peso de tetrakis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol (un antioxidante fenólico llamado Deox 10, Chitec Technology) de manera uniforme. A continuación, la mezcla se añadió con 0,15 partes en peso de los Compuestos comparativos I, V o VI o el Compuesto VII para formar una composición de polietileno. La composición de polietileno se combinó y se granuló usando un extrusor Coperion de

doble husillo, equipado con un sistema de refrigeración de baño de agua a entre 5 y 10°C, a una velocidad de husillo de 220 rpm y una configuración de baja fuerza de cizallamiento a 220°C.

Los gránulos obtenidos se extruyeron 5 veces a 220°C. El índice de fluidez (MFI) y el índice de amarilleamiento (YI) según ASTM E313 se midieron después de la 1ª, la 3ª y la 5ª extrusión. Los resultados se tabularon en la Tabla 5 siguiente.

5

Tabla 5: resultados del índice de fluidez y el índice de amarilleamiento

Composición de polipropileno	YI en la 1ª pasada	YI en la 3ª pasada	YI en la 5ª pasada	MFI en la 1ª pasada	MFI en la 3ª pasada	MFI en la 5ª pasada
sin antioxidante basado en fosfito	-17,92	-15,42	-13,42	2,35	2,36	2,20
con el Compuesto comparativo I	-18,61	-16,19	-14,04	2,35	2,35	2,40
con el Compuesto comparativo V	-17,67	-15,06	-14,23	2,38	2,38	2,38
con el Compuesto comparativo VI	-17,46	-15,08	-14,81	2,36	2,36	2,45
con el Compuesto VII	-18,82	-16,70	-15,54	2,34	2,34	2,34

Tal como se muestra en la Tabla 5, los cambios en el índice de fluidez y en el índice de amarilleamiento del gránulo obtenido a partir de la composición de polietileno añadida con el Compuesto VII de la presente invención modificados son muy pequeños. Este resultado manifiesta que el Compuesto VII de la presente invención tiene una eficacia antioxidante excelente y podría proteger eficazmente el gránulo de polietileno contra el deterioro después de múltiples extrusiones.

10

[Ejemplo 5: eficacia antioxidante en tereftalato de polibutileno (PBT)]

Se trituraron en polvo 100 partes en peso de tereftalato de polibutileno (CCP PBT 4130-104D, que contiene fibra de vidrio y retardante de llama, Chang Chun Plastics) y a continuación se mezclaron con 0,2 partes en peso de los Compuestos comparativos I, V o VI o el Compuesto VII para formar una composición de tereftalato de polibutileno. Las composiciones obtenidas se combinaron y se granularon usando una extrusora Coperion de doble husillo a una velocidad de husillo de 250 rpm, una velocidad de salida de 40 kg/hora y por debajo de 300°C.

15

Los gránulos obtenidos se moldearon en piezas de ensayo a 250°C. Las piezas se envejecieron a 120°C durante 7 días, y se midieron la resistencia al impacto según ASTM D256 y el índice de amarilleamiento (YI) según ASTM E313 antes y después del ensayo de envejecimiento. Los resultados se tabularon en la Tabla 6 siguiente.

20

Tabla 6: resultados del índice de amarilleamiento y de la resistencia al impacto

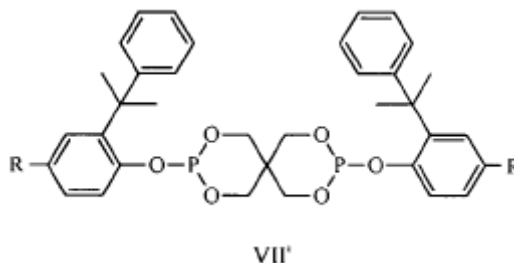
Composición de tereftalato de polibutileno	YI antes del envejecimiento	YI después del envejecimiento	Resistencia al impacto antes del envejecimiento (J/m ²)	Resistencia al impacto después del envejecimiento (J/m ²)
sin antioxidante basado en fosfito	6,06	8,76	8,09	6,93
con el Compuesto comparativo I	5,74	7,25	8,72	7,75
con el Compuesto comparativo V	5,48	6,39	7,14	7,24
con el Compuesto comparativo VI	5,47	6,57	8,03	7,92
con el Compuesto VII	5,50	6,15	8,86	8,42

5 Como se muestra en la Tabla 6, los cambios del índice de amarilleamiento y de la resistencia al impacto de la pieza de ensayo obtenida por la composición de tereftalato de polibutileno añadida con el Compuesto VII de la presente invención antes y después del ensayo de envejecimiento son muy pequeños. En particular, el cambio del índice de amarilleamiento es el más pequeño entre las piezas ensayadas. Este resultado manifiesta también la excelente eficacia antioxidante del Compuesto VII de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto basado en espirobisfosfito representado por la Fórmula VII' siguiente:

5

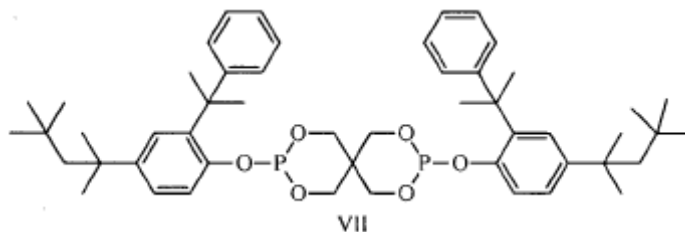


en la que R representa un grupo alquilo cíclico, lineal o ramificado con 4 a 9 átomos de carbono.

10 2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que R representa un grupo alquilo cíclico, lineal o ramificado con 7 a 9 átomos de carbono.

3. Compuesto según la reivindicación 1 o 2, que es de la fórmula VII siguiente:

15



20 4. Un antioxidante, que comprende el compuesto basado en espirobisfosfito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Antioxidante según la reivindicación 4, que comprende además un componente antioxidante seleccionado de entre el grupo que consiste en un componente antioxidante de fenol impedido, un componente antioxidante basado en fósforo, un componente antioxidante basado en azufre, un componente anti-oxidante basado en amina y sus combinaciones.

25 6. Antioxidante según la reivindicación 4 o 5, que comprende además un componente antioxidante de fenol impedido seleccionado de entre el grupo que consiste en tetrakis[metilen-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-tert-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benceno, 4,4'-isopropiliden-difenol(bisfenol A), hidroxianisol butilado (BHA), N,N'-hexametilen-bis-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionamida y sus combinaciones.

30

7. Antioxidante según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que comprende además un componente antioxidante basado en fósforo seleccionado de entre el grupo que consiste en fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de trisnonilfenilo, fosfito de fenil diisodécilo, fosfito de difenil isodécilo, fosfito de trifenilo, fosfito de trilauroilo, fosfito de alquil (C₁₂-C₁₅) bisfenol A, fosfito de alquil (C₁₀) bisfenol A, difosfito de bis-(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, 2,4,6-tri-t-butilfenol fosfito de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, difosfito de bis-(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, fosfito de bis-(2,4-di-t-butil-6-metilfenil)etil, tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)-fosfito de 2,2',2''-nitritotrietanol y sus combinaciones.

35

8. Una composición polimérica, que comprende:

un polímero; y

40 el compuesto basado en espirobisfosfito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, o

el antioxidante según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7.

9. Composición polimérica según la reivindicación 8, en la que la cantidad del compuesto basado en espirobisfosfito o el antioxidante es de 0,01 partes en peso a 5 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero.

10. Composición polimérica según la reivindicación 8 o 9, en la que la cantidad del compuesto basado en espirobisfosfito o el antioxidante es de 0,05 partes en peso a 0,5 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero.
- 5 11. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el polímero se selecciona de entre el grupo que consiste en poliésteres, polialquilftalatos, poliuretanos, polisulfonas, poliimidas, polifenilén éteres, polímeros basados en estireno, polímeros basados en acrilatos, poliamidas, poliacetales, polímeros que contienen halógenos, poliolefinas y sus combinaciones.
12. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en la que el polímero es un polímero termoplástico.
- 10 13. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en la que el polímero es un polímero termoplástico seleccionado de entre el grupo que consiste en poliamida, polihidrocarburos, poliéster, policarbonato, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliestireno, poliacrilato, poli(metacrilato de metilo), cloruro de polivinilo, óxido de polifenileno, polioximetileno, poliolefinas termoplásticas, elastómero termoplástico, polímeros de cristal líquido, poliuretano, poliurea, copolímero de estireno-acrilonitrilo, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y sus combinaciones.
- 15 14. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en la que el polímero es un polímero termoplástico seleccionado de entre el grupo que consiste en polihidrocarburos, poliéster y sus combinaciones.
- 20 15. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, que comprende además un aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en un estabilizador térmico, una carga, un compatibilizador, un retardante de llama, un absorbedor de UV, un fotoestabilizador, un desactivador de metal, un agente de nucleación, un plastificante, un lubricante, un emulsionante, un pigmento, un abrillantador, un agente antiestático, un agente espumante y sus combinaciones.
- 25 16. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15, que comprende una carga seleccionada de entre el grupo que consiste en fibra de vidrio, estearato de calcio, carbonato de calcio, silicatos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, carburo de silicio, negro de humo, dióxido de silicio, hidróxido de aluminio y sus combinaciones, en la que la cantidad de la carga es de 0,01 partes en peso a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero.

30