

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 216**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2016** **PCT/EP2016/070666**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017** **WO17037204**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2016** **E 16759786 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3344702**

54 Título: **Composición**

30 Prioridad:

03.09.2015 GB 201515640

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

24.09.2024

73 Titular/es:

SI GROUP-SWITZERLAND GMBH (100.0%)
Kästeliweg 7
4133 Pratteln, CH

72 Inventor/es:

HILL, JONATHAN y
POWER, MAURICE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 979 216 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

Composición

5 La presente invención se refiere al uso de una composición estabilizante para estabilizar un polioli y/o una espuma de poliuretano. La composición estabilizante comprende un primer antioxidante fenólico y uno o más segundos antioxidantes fenólicos con mayor actividad que el primer antioxidante fenólico. La composición estabilizante es especialmente útil para la estabilización de polioles y poliuretanos, incluida la espuma de poliuretano.

10 Los poliuretanos constituyen una clase de polímeros con una selección de estructuras, propiedades y aplicaciones. Todos tienen enlaces carbamato o uretano; es decir, -NH-C(=O)-O- , y pueden fabricarse haciendo reaccionar isocianatos con polioles. Los poliuretanos pueden adaptarse en función de la elección del isocianato y del polioli, de la presencia de otros componentes y de las condiciones de reacción. Los poliuretanos incluyen materiales termoplásticos y termoestables, y se utilizan para producir espumas flexibles y rígidas, recubrimientos, fibras, productos moldeados, componentes elastoméricos, juntas y adhesivos, entre otros productos.

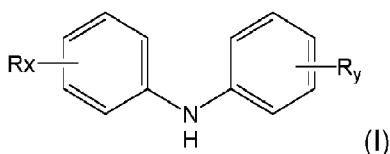
15 Los poliuretanos son susceptibles de degradarse con el tiempo. La preparación o el procesamiento de los poliuretanos también pueden provocar o potenciar la degradación. Una de las principales causas de degradación, como ocurre con muchos otros materiales orgánicos, es la reacción con el oxígeno en un ciclo de autooxidación de radicales libres. La formación de radicales libres puede desencadenarse o potenciarse por la exposición del poliuretano al calor o a la radiación (en particular a la luz ultravioleta), o por la reacción del polímero con otros componentes o impurezas. A continuación, los radicales libres pueden reaccionar con el oxígeno para formar radicales peroxídicos. A continuación, los radicales peroxídicos pueden reaccionar con otras especies poliméricas para producir hidroperóxidos, que a su vez se descomponen para dar lugar a otras especies reactivas de radicales libres.

20 Este tipo de degradación del polímero suele denominarse vulcanización prematura o *scorch*. La vulcanización prematura en un producto polimérico, por ejemplo, una espuma de poliuretano, puede detectarse por la aparición de regiones más oscuras en el polímero.

30 A menudo se utilizan antioxidantes para romper el ciclo de degradación de los polímeros, reduciendo así la cantidad de vulcanización prematura. Algunos antioxidantes, conocidos como antioxidantes primarios, están diseñados para reaccionar con los radicales peroxídicos. Otros antioxidantes, conocidos como antioxidantes secundarios, están diseñados para reaccionar con los hidroperóxidos.

35 Entre los tipos de antioxidantes primarios se encuentran los fenoles y los compuestos amínicos con impedimentos estéricos, en particular las arilaminas secundarias, por ejemplo, aquellas divulgadas en el documento US 4.824.601. Es conocido el uso combinado de estos dos tipos de antioxidantes primarios para la estabilización de poliuretanos.

40 Nuestra solicitud en trámite junto con la presente GB 1403714.7 divulga una composición estabilizante para materiales poliméricos, en particular poliuretano, que comprende al menos una arilamina secundaria que tiene la fórmula I:



45 en donde: el o cada R, que pueden ser iguales o diferentes, denota independientemente un grupo hidrocarbilo alifático de cadena larga opcionalmente sustituido; x e y son cada uno independientemente de 0 a 5 siempre que al menos uno de x e y sea al menos 1; y un antioxidante fenólico, la composición y/o la arilamina secundaria es un líquido en condiciones ambientales y está sustancialmente libre de difenilamina y/o de antioxidantes de difenilamina alquilada de cadena corta.

50 Aunque las composiciones estabilizantes que comprenden un componente fenólico y un componente amínico han demostrado ser eficaces en la estabilización durante el proceso de los poliuretanos, en particular, un buen rendimiento frente a la vulcanización prematura, existen preocupaciones en cuanto a la normativa en torno al uso de componentes amínicos en dichas composiciones. En particular, existen preocupaciones en cuanto a la normativa en torno a la difenilamina, que es el precursor de muchos antioxidantes amínicos y suele estar presente en los antioxidantes amínicos en cantidades residuales.

Además, cuando se exponen a gases contaminantes como los óxidos de nitrógeno, las composiciones estabilizantes que contienen aminas tienden a tener un comportamiento deficiente frente a la decoloración.

60 Los antioxidantes fenólicos por sí solos no tienden a funcionar tan bien como las composiciones estabilizantes fenólicas/amínicas en lo que respecta a la resistencia a la vulcanización prematura. Por tanto, se han planteado

alternativas a los antioxidantes amínicos en la composición estabilizante.

Una alternativa planteada en el estado de la técnica es una composición estabilizante que tenga un antioxidante fenólico y un componente de benzofuranona tal como las divulgadas en el documento EP 1291384. El componente de benzofuranona actúa como un "potenciador"; es decir, un componente no amínico que mejora el rendimiento de la composición estabilizante frente a la vulcanización prematura con respecto a la estabilización de base del componente fenólico. Sin embargo, estos componentes de benzofuranona son caros. Por tanto, existe una demanda de alternativas de menor coste.

Otra alternativa planteada en la técnica anterior es una composición estabilizante que contenga un antioxidante fenólico y 4-*tert*-butilcatecol.

El documento US 6.676.849 divulga una composición inhibidora de la vulcanización prematura para usar como aditivo en la fabricación de espumas de poliuretano, que comprende: un di-*tert*-butil-fenol derivado sustituido con un resto aromático, alifático o aromático y alifático de C₂ o superior, teniendo el resto opcionalmente combinaciones de heteroátomos, que opcionalmente pueden ser heteroátomos dimerizados; 4-*tert*-butilcatecol; y opcionalmente fenotiazina.

Sin embargo, tales composiciones estabilizantes tienden a ser muy emisivas, en particular con respecto a los compuestos orgánicos volátiles (COV). En la actualidad, hay una fuerte demanda, especialmente de la industria automovilística, para reducir la cantidad de emisiones de COV procedentes de las composiciones estabilizantes.

El documento WO 2015/078877 A1 se refiere a composiciones estabilizantes.

El documento US 2011/230579 A1 se refiere a una composición inhibidora de la vulcanización prematura para espumas de poliuretano.

El documento US 2007/249778 A1 se refiere a composiciones de resina resistentes a la corrosión.

El documento US 2007/185250 A1 se refiere a composiciones que comprenden un poliol de poliéter, un poliol de poliéster o un poliuretano susceptibles a la oxidación, degradación térmica o inducida por la luz, y como estabilizante un grupo específico de antioxidantes fenólicos líquidos.

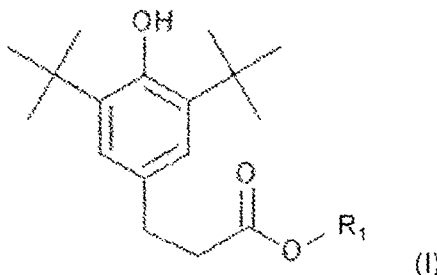
El documento WO 2015/167856 A1 se refiere a una composición aditiva para inhibir la vulcanización prematura en una composición de espuma de poliuretano.

Anónimo et al.: "ANOX 1315 stabilizer Phenolic Antioxidant", 1 de abril de 2013 (01/04/2013), páginas 1-2, XP055752735, obtenido de Internet: URL: http://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product-data-sheets/material-science/addivant/anox_1315_pds.pdf [obtenido el 20/11/2020] se refiere a un antioxidante fenólico particular.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de composiciones estabilizantes antioxidantes sin aminas que resuelvan los problemas identificados anteriormente asociados a las composiciones de la técnica anterior, y que satisfagan las necesidades de una composición estabilizante antioxidante con respecto a la vida útil, la sensibilidad a la hidrólisis, la estabilización durante el proceso, la protección contra vulcanización prematura, las propiedades cromáticas, la volatilidad y la protección contra la luz y los gases contaminantes.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona el uso de una composición estabilizante para estabilizar un poliol y/o una espuma de poliuretano, comprendiendo la composición estabilizante:

a) un primer antioxidante fenólico que comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I):



en donde R₁ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 20 átomos de carbono y R₁ es diferente en cada compuesto fenólico; y

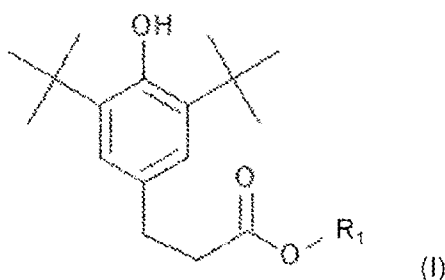
b) uno o más segundos antioxidantes fenólicos seleccionados independientemente entre:

un monohidroxibenceno, en donde el grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico en el monohidroxibenceno está menos impedido estéricamente por sustituyentes en una o ambas de las posiciones *orto*, en comparación con el primer antioxidante fenólico;
un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol; y/o
un trihidroxibenceno.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición estabilizada, que comprende:

a) un poliol y/o una espuma de poliuretano; y
b) una composición estabilizante que comprende:

i. un primer antioxidante fenólico que comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I):



en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 20 átomos de carbono y R_1 es diferente en cada compuesto fenólico; y

ii. uno o más segundos antioxidantes fenólicos seleccionados independientemente entre:

un monohidroxibenceno, en donde el grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico en el monohidroxibenceno está menos impedido estéricamente por sustituyentes en una o ambas de las posiciones *orto*, en comparación con el primer antioxidante fenólico;
un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol; y/o
un trihidroxibenceno.

La siguiente descripción es aplicable, cuando proceda, a los aspectos primero y segundo de la presente invención.

En este contexto, la expresión "composición estabilizante" designa una composición antioxidante estabilizante.

Los inventores de la presente invención han encontrado que, sorprendentemente, una composición estabilizante que comprende un primer antioxidante fenólico que comprende uno o más compuestos fenólicos que tienen la estructura mostrada, y uno o más segundos antioxidantes fenólicos seleccionados independientemente de un monohidroxibenceno que tiene menor impedimento estérico que el primer antioxidante fenólico, un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol, y/o un trihidroxibenceno, pueden utilizarse para estabilizar un poliol y/o un poliuretano.

Ventajosamente, las composiciones estabilizantes de la presente invención tienen una buena estabilidad hidrolítica, especialmente en comparación con las composiciones estabilizantes de referencia de la industria que incluyen un antioxidante fenólico y un antioxidante de fosfito. Por tanto, las composiciones estabilizantes de la presente invención no se limitan a su uso como aditivos de "postratamiento" durante la producción de poliuretano, por ejemplo, la composición estabilizante puede añadirse al poliol precursor.

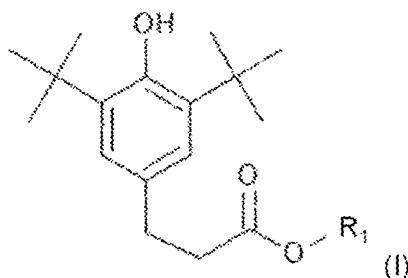
Más ventajosamente, las composiciones estabilizantes de la presente invención tienen una baja contribución a los compuestos orgánicos volátiles (COV) y bajas emisiones gaseosas y condensables (FOG). Esto puede, al menos en parte, deberse a las mínimas emisiones volátiles (COV y FOG) del primer antioxidante fenólico.

Además, las composiciones estabilizantes de la presente invención tienen un alto nivel de protección contra la vulcanización prematura. Sin desear quedar ligados a ninguna teoría de este tipo, se cree que la presencia de uno o más segundos antioxidantes fenólicos aumenta la actividad de la composición estabilizante en lo que respecta a la protección contra la vulcanización prematura. De manera más específica, el uno o más segundos antioxidantes fenólicos pueden ser un monohidroxibenceno, en donde el grupo hidroxilo directamente unido al anillo bencénico en el monohidroxibenceno está menos impedido estéricamente por sustituyentes en una o ambas de las posiciones *orto*, en comparación con el primer antioxidante fenólico, un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o

benceno-1,2-diol, y/o un trihidroxibenceno. Todos estos componentes tienen una actividad más alta con respecto a la protección contra la vulcanización prematura que el primer antioxidante fenólico impedido estéricamente. Por tanto, cuando el uno o más segundos antioxidantes fenólicos se añaden al primer antioxidante fenólico, la actividad de la composición estabilizante con respecto a la protección contra la vulcanización prematura, aumenta.

Se ha descubierto inesperadamente que las ventajas anteriores de la composición estabilizante, en particular el alto nivel de rendimiento frente a la vulcanización prematura, pueden obtenerse sin el uso de un componente amínico, es decir, la composición estabilizante de la presente invención no contiene ningún componente amínico. Esto es beneficioso, ya que existen preocupaciones normativas en torno al uso de componentes amínicos en las composiciones estabilizantes, como se ha señalado anteriormente.

El primer antioxidante fenólico comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I):



en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 20 átomos de carbono y R_1 es diferente en cada compuesto fenólico.

Preferentemente, R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 15 átomos de carbono. Más preferentemente, R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 13 a 15 átomos de carbono.

El primer antioxidante fenólico comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I), en donde R_1 es diferente en cada compuesto fenólico.

El primer antioxidante fenólico puede comprender una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I), en donde R_1 es diferente en cada compuesto fenólico y se selecciona entre un grupo alquilo lineal que tiene 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 15 átomos de carbono y/o un grupo alquilo ramificado que tiene 15 átomos de carbono.

Preferentemente, el primer antioxidante fenólico comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I), en donde R_1 es diferente en cada compuesto fenólico y se selecciona entre un grupo alquilo lineal que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 15 átomos de carbono y/o un grupo alquilo ramificado que tiene 15 átomos de carbono.

Un primer antioxidante fenólico particularmente preferido comprende ésteres de alquilo C13-C15 lineales y ramificados del ácido 3-(3'5'-di-*t*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico (ANOX® 1315-CAS 171090-93-0).

Ventajosamente, el primer antioxidante fenólico tiene una baja contribución a los COV y FOG. El primer antioxidante fenólico puede tener una contribución menor a los COV y FOG que otros antioxidantes fenólicos conocidos, por ejemplo, 2,6-di-*tert*-butil-4-sec-butilfenol (ISONOX® 132-CAS 17540-75-9), 2,6-di-*tert*-butil-4-nonilfenol (ISONOX® 232-CAS 4306-88-1), y ácido benzenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-, ésteres de alquilo C7-C9 ramificados (IRGANOX® 1135-CAS 125643-61-0).

El primer antioxidante fenólico es preferentemente un líquido en condiciones ambientales, es decir, a presión atmosférica (101,325 kPa) y a una temperatura de 25 °C.

El primer antioxidante fenólico puede ser capaz de disolver el uno o más segundos antioxidantes fenólicos. Esto es particularmente ventajoso cuando el uno o más segundos antioxidantes fenólicos están en forma sólida, ya que, en conjunto, se puede conseguir una composición estabilizante líquida. Esta puede dispersarse más fácilmente dentro de un polímero, por ejemplo, un poliol y/o un poliuretano.

El uno o más segundos antioxidantes fenólicos se seleccionan independientemente entre: un monohidroxibenceno, en donde el grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico en el monohidroxibenceno está menos impedido

estéricamente por sustituyentes en una o ambas de las posiciones *orto*, en comparación con el primer antioxidante fenólico; un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol; y/o un trihidroxibenceno.

Por "menor impedimento estérico" entendemos preferentemente que el grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico en el monohidroxibenceno está menos impedido estéricamente por sustituyentes en una o ambas de las posiciones *orto*, en comparación con el primer antioxidante fenólico. Por ejemplo, el monohidroxibenceno puede tener sustituyentes en una, ambas o ninguna de las posiciones *orto*, siempre que el grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico tenga un menor impedimento estérico que el grupo hidroxilo del primer antioxidante fenólico.

Como se ha señalado anteriormente, se cree que el uno o más segundos antioxidantes fenólicos aumentan la actividad de la composición estabilizante, en particular, en lo que respecta a la protección contra la vulcanización prematura. Por tanto, el segundo o los segundos antioxidantes fenólicos pueden denominarse antioxidantes/componentes fenólicos "potenciadores".

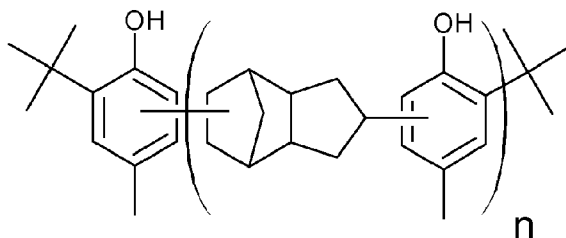
El uno o más segundos antioxidantes fenólicos pueden estar opcionalmente sustituidos.

El monohidroxibenceno puede ser un monómero, un dímero o un oligómero.

El dímero de monohidroxibenceno puede ser un bisfenol puenteado, por ejemplo, un bisfenol con puente de azufre o un bisfenol con puente CR₂. Los bisfenoles con puente de azufre pueden incluir el 4,4'-tiobis(2-*t*-butil-5-metilfenol) (LOWINOX® TBM-6-CAS 96-69-5); y 2,2'-tiobis(6-*t*-butil-4-metilfenol) (LOWINOX® TBP-6-CAS 90-66-4). En el bisfenol con puente CR₂, el R puede ser hidrógeno, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(6-nonil-*p*-cresol) (NAUGAWHITE®-CAS 7786-17-6).

Preferentemente, el monohidroxibenceno se selecciona entre α -tocoferol; 4,4'-tiobis(2-*t*-butil-5-metilfenol) (LOWINOX® TBM-6-CAS 96-69-5); 2,2'-tiobis(6-*t*-butil-4-metilfenol) (LOWINOX® TBP-6-CAS 90-66-4); 2,2'-metilenbis(6-*t*-butil-4-metilfenol) (LOWINOX® 22M46-CAS 119-47-1); 4,4'-butilidenbis[2-*t*-butil-5-metilfenol] (LOWINOX® 44B25-CAS 85-60-9); 2,2'-metilenbis(6-nonil-*p*-cresol) (NAUGAWHITE®-CAS 7786-17-6); y/o productos de reacción del fenol, 4-metil-, con dicitopentadieno e isobutileno (LOWINOX® CPL-CAS 68610-51-5).

Los productos de reacción del fenol, 4-metil-, con dicitopentadieno e isobutileno (LOWINOX® CPL-CAS 68610-51-5) tienen preferentemente la siguiente estructura:



El dihidroxibenceno se selecciona entre 4-*terc*-butilcatecol (4-TBC)y/o benceno-1,2-diol (catecol).

El trihidroxibenceno puede ser un pirogallol; es decir, en donde los grupos hidroxilo están situados en las posiciones 1, 2 y 3 del anillo bencénico; o un hidroxiquinol; es decir, en donde los grupos hidroxilo están situados en las posiciones 1, 2 y 4 del anillo bencénico.

Preferentemente, el trihidroxibenceno se selecciona entre benceno-1,2,3-triol (pirogallol); 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo (galato de propilo); y/o benceno-1,2,4-triol (hidroxiquinol).

En una realización, el uno o más segundos antioxidantes fenólicos se seleccionan independientemente entre:

un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol;

un trihidroxibenceno seleccionado entre benceno-1,2,3-triol, 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo y/o benceno-1,2,4-triol; y/o

un dímero u oligómero de monómeros de monohidroxibenceno seleccionados entre 4,4'-butilidenbis[2-*t*-butil-5-metilfenol], y/o productos de reacción del fenol, 4-metil-, con dicitopentadieno e isobutileno.

El uno o más segundos antioxidantes fenólicos pueden estar presentes en una cantidad comprendida de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 50 % en peso basada en el peso total de la composición estabilizante.

Preferentemente, el uno o más segundos antioxidantes fenólicos están presentes en una cantidad de

aproximadamente el 1 a aproximadamente el 45 % en peso; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 40 % en peso; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 35 % en peso; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 % en peso; de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 30 % en peso; de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30 % en peso; o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 % en peso, basada en el peso total de la composición estabilizante.

Utilizando uno o más segundos antioxidantes fenólicos en una cantidad relativamente pequeña en la composición estabilizante, la contribución del segundo o segundos antioxidantes fenólicos a los COV y FOG es mínima.

La composición estabilizante es preferentemente un líquido en condiciones ambientales; es decir, a presión atmosférica (101,325 kPa) y a una temperatura de 25 °C. Esto puede proporcionar la ventaja de que la composición estabilizante se mezcla fácilmente con un poliol y/o un poliuretano.

Los inventores de la presente invención han desarrollado una composición estabilizante que combina un primer antioxidante fenólico poco emisivo y uno o más segundos antioxidantes fenólicos que potencian la actividad de la composición estabilizante. En general, la composición estabilizante de la presente invención tiene una baja contribución a los COV y FOG, y proporciona un alto nivel de protección contra la vulcanización prematura. Sorprendentemente, se ha comprobado que la contribución a los COV y a los FOG es significativamente inferior a la de las composiciones estabilizantes de la técnica anterior, en particular los que incluyen un antioxidante fenólico y un componente "potenciador".

La composición estabilizante de acuerdo con la presente invención es particularmente eficaz para estabilizar polioles y/o poliuretanos. El poliol y/o el poliuretano pueden estabilizarse frente a la degradación oxidativa, térmica y/o inducida por la radiación (por ejemplo, la luz, como la luz ultravioleta).

El poliol puede, por ejemplo, comprender un poliol de poliéter y/o un poliol de poliéster. El poliol puede ser un precursor de un poliuretano.

El poliuretano comprende una espuma de poliuretano.

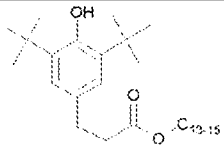
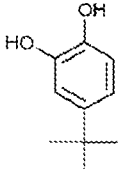
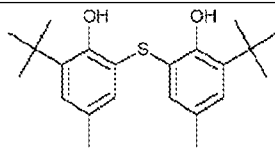
La cantidad de composición estabilizante en la composición estabilizada puede ser de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 %; de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 %; de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 3,5 %; o de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 2 % en peso del poliol y/o poliuretano.

La invención se describirá ahora de una manera más concreta mediante los siguientes ejemplos.

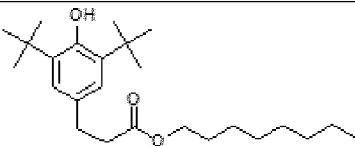
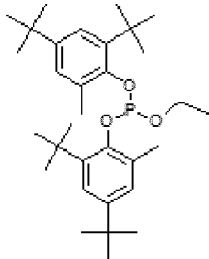
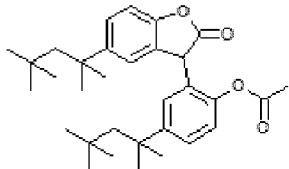
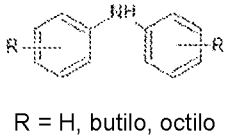
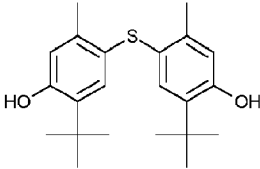
Ejemplos

En la Tabla 1 se detallan los distintos componentes estabilizantes utilizados en los ejemplos. En lo sucesivo en el presente documento, se hará referencia a los componentes estabilizantes utilizando el nombre que figura en la columna "componente".

Tabla 1

Componente	Tipo	N.º CAS	Descripción	Estructura
ANOX® 1315	Fenólico	171090-93-0	Ésteres de alquilo C13-C15 lineales y ramificados del ácido 3-(3'-5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propiónico	
4-TBC	Potenciador fenólico	98-29-3	4- <i>tert</i> -butilcatecol	
LOWINOX® TBP-6	Potenciador fenólico	90-66-4	2,2'-tiobis(6- <i>t</i> -butil-4-metilfenol)	

(continuación)

Componente	Tipo	N.º CAS	Descripción	Estructura
IRGANOX® 1135 (BASF)	Fenólico	125643-61-0	Ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-, ésteres de alquilo C7-C9 ramificados	
IRGAFOS® 38 (BASF)	Fosfito	145650-60-8	Bis(2,4-di- <i>tert</i> -butil-6-metilfenil)-etil-fosfito	
PS-1 (BASF)	Potenciador	-	3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona	
NAUGARD® PS-30	Amina	68411-46-1	Difenilamina octilada y butilada	
LOWINOX® TBM-6	Potenciador fenólico	96-69-5	4,4'-tiobis(2- <i>t</i> -butil-5-metilfenol)	

Las siguientes composiciones estabilizantes están disponibles en el mercado y pueden considerarse composiciones estabilizantes de referencia en la industria:

- IRGASTAB® PUR68 (BASF): mezcla a 7:1:1 de IRGANOX® 1135, IRGAFOS® 38 y una benzofuran-2-ona (PS-1)

Ejemplos 1 a 4

Preparación de espumas de poliuretano de baja densidad estabilizadas

Se prepararon tres composiciones estabilizantes con los estabilizantes indicados en la Tabla 2, mezclando las cantidades relativas de los estabilizantes. Las composiciones estabilizantes de los ejemplos 1 y 2 tenían un componente fenólico y un componente potenciador fenólico, y son de acuerdo con la presente invención. El ejemplo 3 representa una composición estabilizante de referencia en la industria que incluye un componente fenólico, un componente de fosfito y un componente "potenciador" no fenólico, y es un ejemplo comparativo. El ejemplo 4 representa una composición estabilizante de referencia en la industria que incluye un componente fenólico y un componente amínico, y es un ejemplo comparativo.

Tabla 2

Ejemplo	Estabilizante	Cantidad (por cien partes de poliol)
1	ANOX® 1315	0,405
	4-TBC	0,045
2	ANOX® 1315	0,405
	LOWINOX® TBM-6	0,045

(continuación)

Ejemplo	Estabilizante	Cantidad (por cien partes de polioli)
3	IRGANOX® 1135	0,35
	IRGAFOS® 38	0,05
	PS-1	0,05
4	ANOX® 1315	0,225
	NAUGARD® PS-30	0,225

Para cada una de las composiciones estabilizantes indicadas en la Tabla 2, se disolvió la cantidad indicada en 104,85 g de un polioli de poliéter (AT300 fabricado por Mitsui). A esto, se añadieron 0,79 g de TEGOSTAB® B8229 (Evonik), 0,21 g de una solución que contenía DABCO® 33LV (Air Products) y DABCO® BL11 (Air Products) y 6,53 g de agua desionizada, y la mezcla de reacción se agitó enérgicamente durante 30 segundos a 1500 rpm. Se añadieron 0,27 g de etilhexanoato de estaño (II) (Sigma Aldrich), y la mezcla de reacción se agitó enérgicamente durante 15 segundos a 1500 rpm. Se añadieron 83,2 g de isocianato (Bayer, mezcla de diisocianato de 2,4-toluleno y diisocianato de 2,6-toluleno) y la mezcla de reacción se agitó enérgicamente durante 10 segundos a 1500 rpm.

La mezcla resultante se vertió en una caja de 25 cm x 25 cm x 25 cm forrada con papel Kraft y se midió la temperatura exotérmica durante la formación de la espuma en un bloque de espuma. Cada bloque de espuma se a) curó a 95 °C en un horno convencional durante 30 minutos y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, o b) se calentó en un horno microondas a un nivel de potencia predeterminado durante un tiempo predeterminado para inducir temperaturas que representaran las experimentadas en la producción de la espuma de poliuretano, y, a continuación, se curó a 95 °C en un horno convencional. La densidad del bloque de espuma era de aproximadamente 20 kg/m³.

Los bloques de espuma con las composiciones estabilizantes de los ejemplos 1 a 3 se sometieron a la etapa b) anterior y se midió la decoloración de la espuma debida a la vulcanización prematura. La decoloración se midió en términos de índice de amarillez (IA). A menor valor de IA, menor decoloración y, por consiguiente, menor vulcanización prematura. A mayor valor de IA, mayor decoloración y, por consiguiente, mayor vulcanización prematura. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Valor de IA
1	24,51
2	28,88
3	19,69

De los resultados se desprende que los valores de IA de los bloques de espuma estabilizados con las composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención (ejemplos 1 y 2) son comparables al valor de IA del bloque de espuma estabilizado con la composición estabilizante de referencia de la industria (ejemplo 3).

Los bloques de espuma separados con las composiciones estabilizantes de los ejemplos 1 a 4 se curaron a 95 °C en un horno convencional durante 30 minutos y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente (etapa a) anterior). A continuación, los bloques de espuma se expusieron a gases de NOx a una temperatura de 60 °C de acuerdo con el método de ensayo estándar AATCC 23-2005. La decoloración después de 2 horas, 3 horas y 4 horas se midió en términos de índice de amarillez (IA). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Valor de IA (2 h)	Valor de IA (3 h)	Valor de IA (4 h)
1	31,81	37,35	41,73
2	47,20	54,38	61,60
3	27,06	37,70	43,40
4	44,58	52,64	58,25

Se sabe que las composiciones estabilizantes contribuyen negativamente a la decoloración de las espumas de poliuretano al exponerlas a gases contaminantes, en particular a los gases de NOx. De los resultados se desprende

que los valores de IA a las 2 horas, 3 horas y 4 horas para los bloques de espuma estabilizados con composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención, (ejemplos 1 y 2) son comparables a los valores de IA de los bloques de espuma estabilizados con las composiciones estabilizantes de referencia de la industria (ejemplos 3 y 4).

5 Ejemplos 5 a 14

Temperatura de inducción a la oxidación de polioles de poliéter estabilizados

10 También se ha demostrado que las composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención estabilizan los polioles de poliéter (precursores de las espumas de poliuretano).

15 Se estabilizaron diez muestras de poliol de poliéter utilizando las composiciones estabilizantes indicadas en la Tabla 5. En los ejemplos 5 a 11, se utilizaron composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención. En los ejemplos 12 a 14, se utilizó una composición estabilizante de referencia en la industria que incluía un componente fenólico, un componente de fosfito y un componente "potenciador" no fenólico, y son ejemplos comparativos.

20 Se utilizó calorimetría diferencial de barrido para determinar la temperatura de inducción a la oxidación (TIO) de las muestras de poliol de poliéter estabilizadas. La TIO se midió de acuerdo con el método de ensayo estándar ASTM 3895, y no tuvo en cuenta los eventos previos a la oxidación. La calorimetría diferencial de barrido se realizó en oxígeno y la temperatura osciló entre 25 °C y 300 °C, aumentando a un ritmo de 10 °C por minuto. Los resultados de la TIO se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Estabilizante	Cantidad (por cien partes de poliol)	TIO (°C)
5	ANOX® 1315	0,27	184,68
	4-TBC	0,03	
6	ANOX® 1315	0,405	190,79
	4-TBC	0,045	
7	ANOX® 1315	0,54	194,28
	4-TBC	0,06	
8	ANOX® 1315	0,27	180,01
	LOWINOX® TBP-6	0,03	
9	ANOX® 1315	0,405	184,52
	LOWINOX® TBM-6	0,045	
10	ANOX® 1315	0,54	189,15
	LOWINOX® TBP-6	0,06	
11	ANOX® 1315	0,54	195,32
	LOWINOX® TBM-6	0,06	

(continuación)

(continuación)			
Ejemplo	Estabilizante	Cantidad (por cien partes de poliol)	TIO (°C)
12	IRGANOX® 1135	0,23	183,03
	IRGAFOS® 38	0,03	
	PS-1	0,03	
13	IRGANOX® 1135	0,35	190,06
	IRGAFOS® 38	0,05	
	PS-1	0,05	
14	IRGANOX® 1135	0,47	194,40
	IRGAFOS® 38	0,07	
	PS-1	0,07	

De los resultados se desprende que las muestras de poliol de poliéter estabilizadas con la composición estabilizante de acuerdo con la presente invención (ejemplos 5 a 11) tenían valores de TIO comparables a los de las muestras estabilizadas con la composición estabilizante de referencia de la industria (ejemplos 12 a 14). Los valores de TIO son

Ejemplos 15 a 23

Decoloración de polioles de poliéter estabilizados

Se estabilizaron nueve muestras de poliol de poliéter utilizando las composiciones estabilizantes indicadas en la Tabla 6. En los ejemplos 15 a 20, se utilizaron composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención. En los ejemplos 21 a 23, se utilizó una composición estabilizante de referencia en la industria que incluía un componente fenólico, un componente de fosfito y un componente "potenciador" no fenólico, y son ejemplos comparativos.

Se llevó a cabo un envejecimiento térmico acelerado de cada una de las muestras de poliol de poliéter durante 4 horas a 180 °C, y se midió la decoloración mediante el índice de amarillez (IA).

Tabla 6

Tabla 6			
Ejemplo	Estabilizante	Cantidad (por cien partes de poliol)	Valor de IA (4 h)
15	ANOX® 1315	0,27	6,66
	4-TBC	0,03	
16	ANOX® 1315	0,405	10,56
	4-TBC	0,045	
17	ANOX® 1315	0,54	15,84
	4-TBC	0,06	
18	ANOX® 1315	0,27	8,05
	LOWINOX® TBP-6	0,03	

(continuación)

(continuación)			
Ejemplo	Estabilizante	Cantidad (por cien partes de poliol)	Valor de IA (4 h)
19	ANOX® 1315	0,405	10,36
	LOWINOX® TBP-6	0,045	
20	ANOX® 1315	0,54	10,97
	LOWINOX® TBM-6	0,06	
21	IRGANOX® 1135	0,23	2,91
	IRGAFOS® 38	0,03	
	PS-1	0,03	
22	IRGANOX® 1135	0,35	4,00
	IRGAFOS® 38	0,05	
	PS-1	0,05	
23	IRGANOX® 1135	0,47	4,37
	IRGAFOS® 38	0,07	
	PS-1	0,07	

De los resultados se desprende que las muestras de poliol de poliéter estabilizadas con la composición estabilizante de acuerdo con la presente invención (ejemplos 15 a 20) mostraron una decoloración comparable a la de las muestras estabilizadas con la composición estabilizante de referencia de la industria (ejemplos 21 a 23).

Ejemplos 24 a 26

Viscosidad y análisis termogravimétrico de composiciones estabilizantes

Se prepararon tres composiciones estabilizantes con los estabilizantes indicados en la Tabla 7, mezclando las cantidades relativas de los estabilizantes.

Tabla 7

Ejemplo	Estabilizante	Cantidades relativas
24	ANOX® 1315	0,9
	4-TBC	0,1
25	ANOX® 1315	0,9
	LOWINOX® TBP-6	0,1
26	IRGANOX® 1135	0,45
	IRGAFOS® 38	0,05
	PS-1	0,05

La viscosidad dinámica de cada una de las composiciones estabilizantes se determinó utilizando un viscosímetro Brookfield. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo	Viscosidad dinámica		
	25 °C	40 °C	60 °C
24	302	88	28
25	392	125	40
26	1060	250	53

Es importante que las composiciones estabilizantes sean líquidas en condiciones operativas para poder manipularlas fácilmente. De los resultados se desprende que las composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención (ejemplos 24 y 25) tienen viscosidades comparables a la composición estabilizante de referencia de la industria (ejemplo 26).

El análisis termogravimétrico de cada una de las composiciones estabilizantes se determinó utilizando el método de ensayo estándar ASTM E1131. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo	°C		
	10 % de pérdida de peso	25 % de pérdida de peso	50 % de pérdida de peso
24	179,87	247,87	280,02
25	218,82	253,21	278,89
26	206,90	228,78	247,64

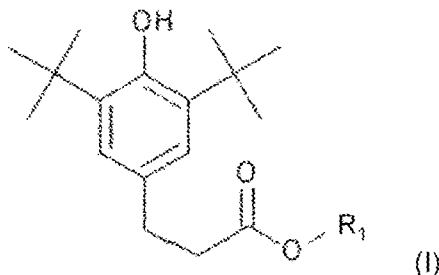
El análisis termogravimétrico indica la estabilidad térmica de una composición estabilizante. La estabilidad térmica de una composición estabilizante es importante debido a las altas temperaturas, por ejemplo, superiores a 170 °C, que pueden experimentarse durante la producción de poliuretano.

De los resultados se desprende que las composiciones estabilizantes de acuerdo con la presente invención (ejemplos 24 y 25) tienen una estabilidad térmica comparable a la composición estabilizante de referencia de la industria (ejemplo 26).

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición estabilizante para estabilizar un poliol y/o una espuma de poliuretano, comprendiendo la composición estabilizante:

a) un primer antioxidante fenólico que comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I):



en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 20 átomos de carbono y R_1 es diferente en cada compuesto fenólico; y

b) uno o más segundos antioxidantes fenólicos seleccionados independientemente entre:

un monohidroxibenceno, en donde el grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico en el monohidroxibenceno está menos impedido estéricamente por sustituyentes en una o ambas de las posiciones *orto*, en comparación con el primer antioxidante fenólico; un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol; y/o un trihidroxibenceno.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 15 átomos de carbono.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 13 a 15 átomos de carbono.

4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el primer antioxidante fenólico comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I), en donde R_1 es diferente en cada compuesto fenólico y se selecciona entre un grupo alquilo lineal que tiene 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 15 átomos de carbono y/o un grupo alquilo ramificado que tiene 15 átomos de carbono.

5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el primer antioxidante fenólico comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I), en donde R_1 es diferente en cada compuesto fenólico y se selecciona entre un grupo alquilo lineal que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 14 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal que tiene 15 átomos de carbono y/o un grupo alquilo ramificado que tiene 15 átomos de carbono.

6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el primer antioxidante fenólico comprende ésteres de alquilo C13-C15 lineales y ramificados del ácido 3-(3'5'-di-*t*-butil-4'-hidroxifenil)propiónico.

7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el primer antioxidante fenólico es un líquido a presión atmosférica (101,325 kPa) y a una temperatura de 25 °C.

8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde uno o más segundos antioxidantes fenólicos están sustituidos.

9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde uno o más segundos antioxidantes fenólicos se seleccionan entre:

un monohidroxibenceno seleccionado entre α -tocoferol; 4,4'-tiobis(2-*t*-butil-5-metilfenol), 2,2'-tiobis(6-*t*-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-*t*-butil-4-metilfenol), 4,4'-butilidenbis[2-*t*-butil-5-metilfenol], 2,2'-metilenbis(6-nonil-*p*-cresol) y/o productos de reacción del fenol, 4-metil-, con dicitlopentadieno e isobutileno; un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol; y/o

un trihidroxibenceno seleccionado entre benceno-1,2,3-triol; 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo; y/o benceno-1,2,4-triol.

10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde uno o más segundos antioxidantes fenólicos se seleccionan entre:

un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol;
un trihidroxibenceno seleccionado entre benceno-1,2,3-triol; 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo; y/o benceno-1,2,4-triol; y/o
un dímero u oligómero de monómeros de monohidroxibenceno seleccionados entre 4,4'-butilidenbis[2-*t*-butil-5-metilfenol], y/o productos de reacción del fenol, 4-metil-, con dicitopentadieno e isobutileno.

11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde uno o más segundos antioxidantes fenólicos están presentes en una cantidad del 1 al 50 % en peso basada en el peso total de la composición estabilizante, opcionalmente

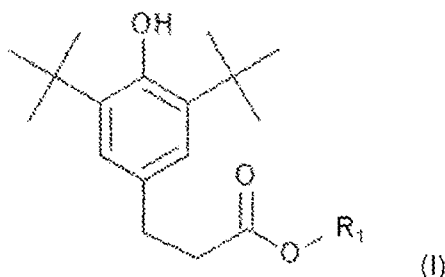
en donde el uno o más segundos antioxidantes fenólicos están presentes en una cantidad del 1 al 45 % en peso; del 1 al 40 % en peso; del 1 al 35 % en peso; del 1 al 30 % en peso; del 5 al 30 % en peso; del 10 al 30 % en peso; o del 10 al 25 % en peso, basada en el peso total de la composición estabilizante.

12. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la composición estabilizante es un líquido a presión atmosférica (101,325 kPa) y a una temperatura de 25 °C.

13. Una composición estabilizada, que comprende:

a) un poliol y/o una espuma de poliuretano; y
b) una composición estabilizante que comprende:

i. un primer antioxidante fenólico que comprende una mezcla de dos o más compuestos fenólicos que tienen la estructura de fórmula (I):



en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a 20 átomos de carbono y R_1 es diferente en cada compuesto fenólico; y

ii. uno o más segundos antioxidantes fenólicos seleccionados independientemente entre:

un monohidroxibenceno, en donde el grupo hidroxilo unido directamente al anillo bencénico en el monohidroxibenceno está menos impedido estéricamente por sustituyentes en una o ambas de las posiciones *orto*, en comparación con el primer antioxidante fenólico;
un dihidroxibenceno seleccionado entre 4-*terc*-butilcatecol y/o benceno-1,2-diol; y/o
un trihidroxibenceno.

14. La composición estabilizada de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el poliol comprende un poliol de poliéter y/o un poliol de poliéster.

15. La composición estabilizada de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en donde la cantidad de composición estabilizante es del 0,01 al 10 %; del 0,01 al 5 %; del 0,01 % al 3,5 %; o del 0,01 al 2 % en peso del poliol y/o de la espuma de poliuretano.