

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 720**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

C09K 15/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2015 PCT/EP2015/053663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15132087**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2015 E 15706014 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3114160**

54 Título: **Composiciones antioxidantes**

30 Prioridad:

03.03.2014 GB 201403714

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

09.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHALKA, HAYDER;
POWER, MAURICE y
HILL, JONATHAN**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 804 720 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 antioxidantes

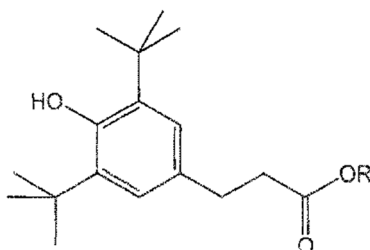
La presente invención se refiere a composiciones antioxidantes. Las composiciones antioxidantes son, en particular, aunque no exclusivamente, útiles para la estabilización de polioles y poliuretanos, incluidas las espumas de poliuretano.

Los poliuretanos constituyen una clase de polímeros con una serie de estructuras, propiedades y aplicaciones. Todos tienen enlaces de carbamato o uretano ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) y se pueden realizar mediante la reacción de isocianatos con polioles. Se pueden adaptar en función de la elección del isocianato y el poliol, la presencia de otro u otros componentes y las condiciones de reacción. Los poliuretanos incluyen materiales termoplásticos y materiales termoestables y se utilizan para producir espumas flexibles y rígidas, recubrimientos, fibras, productos moldeados, componentes elastoméricos, sellos y adhesivos, entre otros productos.

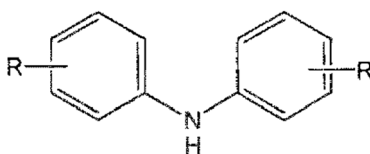
Los poliuretanos son susceptibles de degradarse con el tiempo. La preparación o el procesamiento de los poliuretanos también puede provocar o mejorar la degradación. La principal causa de degradación, como ocurre con muchos otros materiales orgánicos, es la reacción con el oxígeno en un ciclo de autooxidación de radicales libres. La formación de radicales libres puede desencadenarse o potenciarse mediante la exposición al calor o la radiación (en particular la luz UV), o la reacción del polímero con otros componentes o impurezas. Los radicales libres luego reaccionan con el oxígeno para formar radicales peroxi. Los radicales peroxi reaccionan con otros polímeros para producir hidroperóxidos, que se descomponen para dar lugar a otras especies reactivas de radicales libres.

Los antioxidantes pueden usarse para romper el ciclo de degradación. Algunos antioxidantes, conocidos como antioxidantes primarios, están diseñados para reaccionar con los radicales peroxi. Otros antioxidantes, conocidos como antioxidantes secundarios, están diseñados para reaccionar con hidroperóxidos.

Los tipos de antioxidantes primarios incluyen fenoles impedidos estéricamente y arilaminas secundarias, por ejemplo, como se describe en el documento US 4,824,601. Se sabe usar estos dos tipos en combinación para la estabilización de poliuretanos. Por ejemplo, Ciba Specialty Chemicals ha comercializado mezclas del fenol impedido estéricamente "Irganox 1135", que tiene la siguiente estructura, donde R indica alquilo C7 a C9:



con la arilamina secundaria "Irganox 5057", que tiene la siguiente estructura, donde cada R denota independientemente butilo, octilo, otras cadenas de alquilo o H:



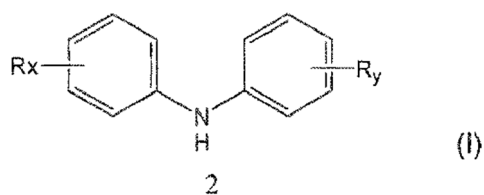
Desafortunadamente, estas y otras mezclas exhiben problemas de empañamiento.

Existe la necesidad de composiciones antioxidantes mejoradas, en particular composiciones antioxidantes líquidas, que proporcionen una estabilización efectiva y, al mismo tiempo, eviten o reduzcan el empañamiento.

Hemos desarrollado una combinación específica de componentes que proporciona mejores resultados.

La presente invención se define en las reivindicaciones 1-14, como adjunta. Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición estabilizante para un poliol o poliuretano, que comprende:

al menos una arilamina secundaria que tiene la fórmula I:



donde:

5 R o cada R, que puede ser igual o diferente, denota independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene al menos 5 átomos de carbono;

x e y son cada una independientemente de 0 a 5, siempre que al menos x o y sean al menos 1; y

10 un antioxidante fenólico que tiene un peso molecular de al menos 390, donde la composición y la arilamina secundaria son un líquido en condiciones ambientales y están sustancialmente libres de difenilamina y de antioxidantes de difenilamina alquilada inferior.

15 De conformidad con la presente invención, "condiciones ambientales" significa una temperatura de 25°C y presión atmosférica, es decir, 101,325 kPa.

Preferiblemente, tanto el antioxidante fenólico como la arilamina secundaria son líquidos en condiciones ambientales. El grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido tiene al menos 5 átomos de carbono y, por lo tanto, puede considerarse un grupo hidrocarbilo "superior". Preferiblemente, el grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido tiene al menos 6 átomos de carbono; más preferiblemente, al menos 7 átomos de carbono; aún más preferiblemente, al menos 8 átomos de carbono e incluso más preferiblemente, al menos 9 átomos de carbono.

25 Por "difenilamina alquilada inferior" nos referimos a materiales que tienen la misma estructura general establecida en la fórmula I, excepto en que R representa un grupo hidrocarbilo inferior (cada R es igual o diferente); "inferior" en este sentido significa C₄ y menor, C₃ y menor, C₂ y menor o C₁.

En la conexión anterior, la composición estabilizante de la invención está sustancialmente libre de difenilamina y de antioxidantes de difenilamina alquilada inferior. Por ejemplo, la composición estabilizante está libre de difenilaminas t-butiladas.

30 Los materiales poliméricos pueden ser, por ejemplo, poliéter-poliol utilizados en la producción de poliuretanos, como espumas de poliuretano flexibles y semiflexibles, o los mismos poliuretanos.

35 En la fórmula I, y siempre que al menos x y/o y sean mayores que cero, x e y son cada una independientemente de 0 a 4, más preferiblemente de 0 a 3, aún más preferiblemente de 0 a 2, e incluso más preferiblemente 1. En algunas realizaciones, x e y son iguales, y ambas pueden ser 1.

40 Los grupos hidrocarbilo pueden ser grupos hidrocarbilo alifáticos. Preferiblemente, los grupos hidrocarbilo alifáticos se seleccionan de alquilo, alqueno y alquino, y en cada caso pueden estar sustituidos con otros grupos funcionales o contener otros enlaces funcionales, que pueden incluir heteroátomos.

Más preferiblemente, los grupos hidrocarbilo son grupos alquilo opcionalmente sustituidos.

45 En esta memoria descriptiva, "alquilo" incluye cicloalquilo y alquilo de cadena lineal y ramificada.

El o cada grupo hidrocarbilo pueden comprender un grupo alcarilo o aralquilo y, en consecuencia, pueden incluir o estar sustituidos con uno o más grupos arilo, por ejemplo, grupos fenilo.

50 La composición estabilizante de la invención está preferiblemente sustancialmente libre de arilaminas secundarias o terciarias que tienen presiones de vapor superiores a 0,03 Pa a 20°C. La difenilamina, por ejemplo, tiene una presión de vapor de 0,033 Pa a 20°C.

Con "sustancialmente libre" queremos decir con respecto a un componente individual que ese componente está presente (si lo está) en una cantidad inferior al 2% p/p; más preferiblemente, inferior al 1,5% p/p; aún más preferiblemente, inferior al 1,0% p/p; aún más preferiblemente, inferior al 0,5% p/p e incluso más preferiblemente, inferior al 0,2% p/p de la composición estabilizante. De conformidad con la presente invención, la cantidad total de cualquiera de dichos componentes es inferior al 2% p/p; más preferiblemente, inferior al 1,5% p/p; aún más preferiblemente, inferior al 1,0%; aún más preferiblemente, inferior al 0,5% p/p e incluso más preferiblemente, inferior al 0,2% p/p de la composición estabilizante.

Cuando solo un grupo R está presente en un anillo aromático en la fórmula I, ese grupo R se proporciona preferiblemente en la posición orto o para al enlace amina.

El límite superior para el número de átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo de la arilamina secundaria de fórmula I depende del requisito de que la composición estabilizante sea un líquido en condiciones ambientales y puede depender de la disponibilidad práctica de los materiales. Una arilamina secundaria particularmente preferida contiene dos grupos hidrocarbilo alifáticos C₉, uno en cada anillo aromático, por ejemplo, la difenilamina no amilada.

Pueden estar presentes otras arilaminas secundarias en la mezcla de la invención, pero cuando están presentes se seleccionan preferiblemente con respecto a su volatilidad para evitar el problema de empañamiento mencionado anteriormente y también para asegurar que la composición estabilizante sea un líquido.

Sin desear limitarse a la teoría, se cree que un peso molecular más bajo y/o compuestos más volátiles pueden ser responsables del empañamiento.

Muchos productos antioxidantes y, de hecho, otros aditivos se denominan nominalmente como un compuesto particular, pero a menudo contienen una mezcla de compuestos. Por ejemplo, los productos de difenilamina predominantemente octilados, como Irganox^{RTM} 5057, también pueden comprender otros compuestos de difenilamina alquilados que incluyen, en particular, difenilamina di y monobutilada, y se cree que la difenilamina monobutilada, en particular, da lugar a problemas de empañamiento.

La presencia de una serie de compuestos puede deberse a los procesos de preparación, por ejemplo, como se describe en el documento US 4,824,601.

El segundo componente esencial de la composición estabilizante de la invención es un antioxidante fenólico. Los antioxidantes fenólicos proporcionados en la composición estabilizante de la invención se seleccionan de manera que la composición estabilizante sea líquida en condiciones ambientales, como se describió anteriormente. A menudo, esto se logrará mediante la selección de componentes antioxidantes fenólicos individuales que son líquidos en condiciones ambientales.

Preferiblemente, el antioxidante fenólico comprende un grupo fenol que está sustituido, preferiblemente sustituido dos veces, preferiblemente en las posiciones orto al grupo - OH en el fenol. El o cada sustituyente, pero preferiblemente ambos, pueden comprender grupos alquilo, de los cuales se prefieren grupos alquilo de cadena ramificada y, particularmente, grupos t-butilo.

El antioxidante fenólico tiene un peso molecular de al menos 390, al menos aproximadamente 400, al menos aproximadamente 410, al menos aproximadamente 420, al menos aproximadamente 430, al menos aproximadamente 440, al menos aproximadamente 450, al menos aproximadamente 460, al menos aproximadamente 470 o al menos aproximadamente 480.

Los inventores de la presente invención han descubierto que seleccionando cuidadosamente al menos un antioxidante fenólico con un peso molecular como se describe anteriormente, se puede lograr una composición estabilizante mejorada, que es líquida en condiciones ambientales. Preferiblemente, el antioxidante fenólico es líquido en condiciones ambientales. A modo de ejemplo específico y no limitante, dichos antioxidantes fenólicos pueden seleccionarse, por ejemplo, de uno o más de 2,2'-tiodietilén bis[3(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] (Anox^{RTM} 70 - CAS 41484-35-9); ésteres de alquilo C13-C15 lineales y ramificados de 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) ácido propílico (Anox^{RTM} 1315 - CAS 171090-93-0); 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) benceno (Anox^{RTM} 330 - CAS 1709-70-2); ésteres alquílicos lineales y ramificados C9-C11 de 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) ácido propiónico (Naugard^{RTM} PS48-CAS 125643-61-0); trietilenglicol-bis-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] (Lowinox^{RTM} GP45 - CAS 36443-68-2); alfa-tocoferol y/o mezclas compatibles de dos o más de estos.

Sin embargo, el antioxidante fenólico puede no comprender necesariamente un solo material, sino una mezcla adecuada de materiales. En ese caso, es posible incluir en la mezcla uno o más antioxidantes fenólicos que no son líquidos en condiciones ambientales, pero que, sin embargo, pueden mezclarse con uno o más antioxidantes líquidos compatibles para producir una mezcla que es líquida en condiciones ambientales. De nuevo, puede ser preferible que dichos antioxidantes fenólicos tengan un peso molecular de al menos 390. Entre los ejemplos específicos y no limitantes de dichos antioxidantes fenólicos se incluyen tetraquismetileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato) metano (Anox^{RTM} 20 - CAS 6683-19-8); octadecil 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propionato (Anox^{RTM} PP18 - CAS 2082-79-3); 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) isocianurato (Anox^{RTM} IC14 - CAS 27676-62-6); N,N'-hexametileno bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida] (Lowinox^{RTM} HD98 - CAS 23128-74-7); 1,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)hidrazina (Lowinox^{RTM} MD24 - CAS 32687-78-8); el producto de reacción butilado de p-cresol y diciclopentadieno (Lowinox^{RTM} CPL - CAS 68610-51-5); 2,2'-etilidenebis[4,6-di-t-butilfenol] (Anox^{RTM} 29 - CAS 35958-30-6) y/o mezclas compatibles de dos o más de estos.

Un antioxidante fenólico particularmente preferido comprende ésteres alquílicos lineales y ramificados C13-C15 de 3-

(3'5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) ácido propiónico (Anox^{RTM} 1315 - CAS 171090-93-0).

El antioxidante fenólico puede comprender adicional o alternativamente uno o más antioxidantes fenólicos con un peso molecular más bajo que los descritos anteriormente, es decir, un peso molecular inferior a 390. Como se ha enfatizado, los antioxidantes proporcionados en la composición estabilizante de la invención se seleccionan para proporcionar mezclas líquidas en condiciones ambientales. A menudo, esto se logrará mediante la selección de componentes antioxidantes individuales que son líquidos en condiciones ambientales. A modo de ejemplos específicos y no limitantes, dichos antioxidantes pueden comprender: 2-(1,1-dimetiletil)-4,6-dimetil-fenol (Lowinox^{RTM} 624 - CAS 1879-09-0); 2-terc-butil-5-metilfenol y/o mezclas compatibles de estos.

Es posible incluir en la mezcla uno o más antioxidantes fenólicos con un peso molecular de menos de 390, que no son líquidos en condiciones ambientales pero que, sin embargo, pueden mezclarse con uno o más antioxidantes líquidos compatibles para producir una mezcla que es líquida en condiciones ambientales. Entre los ejemplos no limitantes específicos de dichos materiales se incluyen: 2,2'-metilenbis(6-t-butil-4-metilfenol) (Lowinox^{RTM} 22M46 - CAS 119-47-1), hidroxitolueno butilado (BHT - CAS 128-37-0), 4,6-di-terc-butil-2-metilfenol, 6-terc-butil-2-metilfenol, 2-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-5-metilfenol, 2,4-di-terc-butilfenol, 2,4-di-terc-pentilfenol, 4-terc-pentilfenol y 2,6-xilenol (que puede ser menos preferido debido a su toxicidad).

De conformidad con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un poliol y la composición estabilizante mencionada anteriormente.

De conformidad con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un poliuretano y la composición estabilizante mencionada anteriormente.

De conformidad con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso que comprende incorporar o aplicar la composición estabilizante mencionada anteriormente a un poliuretano o un poliol.

De conformidad con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para producir un poliuretano, que comprende añadir la composición estabilizante mencionada anteriormente a un poliol y reaccionar posteriormente con isocianato para formar un poliuretano.

De conformidad con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de la composición estabilizante mencionada anteriormente para estabilizar un poliol o poliuretano.

La estabilización puede ser contra la degradación inducida por oxidación, térmica y/o radiación (como luz, por ejemplo, luz UV).

La invención se describirá más particularmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

La Tabla 1 incluye datos sobre los distintos componentes estabilizantes. En lo sucesivo, los componentes estabilizantes se denominarán simplemente mediante el nombre dado en la columna "componente".

Tabla 1

Componente	CAS No.	Descripción
Anox ^{RTM} 1315	171090-93-0	Ésteres de alquilo lineales y ramificados C13-C15 de ácido 3-(3'-5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propiónico
Anox ^{RTM} 20	6683-19-8	Tetraquismetileno(3,5-di-t-buty1-4-hidroxihidrocinnamato)metano
Naugard PS48	125643-61-0	Éster de alquilo ramificado C7-C9 de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnámico
Naugard" PS30	68411-46-1	Producto de reacción de difenilamina C4/C8
NL438L	36878-20-3	Producto de reacción de difenilamina C9

Ejemplos 1 a 3

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en tres muestras de poliéter poliol. El poliéter poliol

estaba disponible comercialmente y tenía un peso molecular promedio de 3500 y un índice de hidroxilo de 48 mg de KOH/g.

La primera muestra actuó como control y no tenía componentes estabilizantes añadidos (Ejemplo 1). La segunda muestra tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 añadida (Ejemplo 2). La tercera muestra tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 en una proporción de 2:1 añadida y actuó como un ejemplo comparativo (Ejemplo 3).

Se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la temperatura de inicio de oxidación para cada una de las muestras. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Temperatura de oxidación (°C)
1	144
2	206
3	207

Se puede ver a partir de los resultados que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención mejora drásticamente la estabilidad del poliéter poliol frente a la degradación oxidativa en comparación con el poliéter poliol sin ninguna composición estabilizante, y es directamente comparable (dentro del error experimental) al poliéter poliol con menor productos de reacción de alquilo de difenilamina.

Ejemplos 4 a 6

Se formaron tres muestras de espuma de poliuretano en una caja de 25 cm x 25 cm x 25 cm. Cada muestra de espuma de poliuretano tenía la composición descrita en la Tabla 3.

Tabla 3

Componente	Partes
Poliéter poliol	100,00
Silicona	0,75
Catalizador de estaño	0,25
Catalizador de amina	0,20
TDI 80	78,55
Agua	6,00

La primera muestra de espuma actuó como control y no tenía componentes estabilizantes añadidos (Ejemplo 4). La segunda muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 añadida (Ejemplo 2). La tercera muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 en una proporción de 2:1 añadida y actuó como un ejemplo comparativo (Ejemplo 6).

El cambio de color o el desarrollo de las muestras se midió calentando cada muestra en un horno a 180°C durante 60 minutos y luego midiendo el Índice de Amarillez (YI) de conformidad con ASTM D1925. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	Índice de amarillez
4	53,8
5	4,3
6	5,3

A partir de los resultados, se puede ver claramente que la composición estabilizante según la presente invención reduce drásticamente el cambio de color de la espuma de poliuretano en comparación con las composiciones no estabilizadas. Además, se puede ver que la composición estabilizante según la presente invención reduce significativamente la degradación del color de la espuma de poliuretano en comparación con la estabilizada por la

composición formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30.

Ejemplos 7 y 8

Los datos de quemado de microondas se midieron para dos muestras de espuma de poliuretano que tenían la composición descrita en la Tabla 3. La primera muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 añadida (Ejemplo 7). La segunda muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 en una proporción de 2:1 añadida y actuó como un ejemplo comparativo (Ejemplo 8).

Los datos de quemado de microondas se midieron como delta E de conformidad con el método de prueba estándar ASTM D1925. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Delta E
7	32,2
8	31,8

Ejemplos 9 a 11

La cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) se midió para tres muestras de espuma de poliuretano que tenían la composición descrita en la Tabla 3. La primera muestra de espuma actuó como control y no tenía componentes estabilizantes añadidos (Ejemplo 9). La segunda muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 añadida (Ejemplo 10). La tercera muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 en una proporción de 2:1 añadida y actuó como un ejemplo comparativo (Ejemplo 11).

La cantidad de VOC se midió de conformidad con el método de prueba estándar VDA 278. Se cuantificó una emisión que causaba empañamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo	VOC (ppm)	FOG (ppm)
9	58	32
10	48	32
11	101	216

A partir de los resultados se puede ver que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención (Ejemplo 10) reduce drásticamente la cantidad de VOC y FOG en la espuma de poliuretano en comparación con la composición estabilizante formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 (Ejemplo 11).

Ejemplos 12 a 17

Se llevó a cabo una investigación sobre las propiedades físicas de una composición estabilizante de conformidad con la presente invención en comparación con las de una composición estabilizante comercial actual.

Se preparó una muestra de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 (Ejemplo 12). Como ejemplo comparativo, se usó una composición formada por Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 (Ejemplo 13).

La viscosidad de cada una de las muestras se sometió a pruebas a temperaturas que oscilan entre 10°C y 30°C. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Temperatura (°C)	Viscosidad (cPs)	Viscosidad (cPs)
	Ejemplo 12	Ejemplo 13
10	2896	6336
15	1610	2925

20	941	1478
30	368	447

A partir de los resultados se puede ver que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención (Ejemplo 12) presentó viscosidades más bajas a todas las temperaturas sometidas a pruebas, en comparación con la composición estabilizante comercial actual (Ejemplo 13). Esto sugiere que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención sería más fácil de manipular en la planta, especialmente a temperaturas más bajas.

Se preparó una muestra de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 (Ejemplo 14). Como ejemplo comparativo está la composición formada por Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 (Ejemplo 15). Cada una de las composiciones estabilizantes se probó para determinar su "punto de fluidez". El punto de fluidez de un líquido puede definirse como la temperatura a la cual el líquido se convierte en un semisólido y, por lo tanto, pierde sus características de fluidez.

Los puntos de fluidez se determinaron mediante el método de prueba estándar ISO3016. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo	Punto de fluidez (°C)
14	-6
15	0

A partir de los resultados se puede ver que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención (Ejemplo 14) sigue siendo vertible a una temperatura más baja, en comparación con la composición estabilizante comercial actual (Ejemplo 15). Esto puede sugerir que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención sería más fácil de manipular en la planta.

Se preparó una muestra de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 (Ejemplo 16). Como ejemplo comparativo está la composición formada por Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 (Ejemplo 17). Cada una de las composiciones estabilizantes se sometió a análisis gravimétrico térmico (TGA). Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Atmósfera	N ₂	N ₂
Temp - pérdida de peso 5% (°C)	254	218
Temp - pérdida de peso 10% (°C)	280	240
Temp - pérdida de peso 20% (°C)	304	261
Temp - pérdida de peso 50% (°C)	335	290

A partir de los resultados se puede ver que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención (Ejemplo 16) es estable a temperaturas más altas en comparación con la composición estabilizante comercial actual (Ejemplo 17).

Ejemplos 18 a 20

Se formaron tres muestras de espuma de poliuretano de baja densidad en una caja de 25 cm x 25 cm x 25 cm. Cada una de las muestras de espuma de poliuretano tenía la composición descrita en la Tabla 3 y tenía una densidad de aproximadamente 20 kg/m³.

La primera muestra de espuma actuó como control y no tenía componentes estabilizantes añadidos (Ejemplo 18). La segunda muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 añadida (Ejemplo 19). La tercera muestra de espuma tenía 0,6% p/p de una composición estabilizante formada a partir de una composición formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 en una proporción de añadida y actuó como un ejemplo comparativo (Ejemplo 20).

Se midió la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) atribuidos a las composiciones estabilizantes para cada una de las muestras de espuma de poliuretano. La cantidad de VOC y FOG se midió de conformidad con el método de prueba estándar VDA 278. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

5

Tabla 11

Ejemplo	VOC (ppm)	FOG (ppm)
18	0	0
19	0	0
20	43	184

Los resultados de VOC se representan gráficamente en la Figura 2 y los resultados de FOG se representan gráficamente en la Figura 3.

10

A partir de los resultados se puede ver que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención (Ejemplo 19) no proporciona contribución detectable para VOC o FOG. Por el contrario, la composición estabilizante comercial actual (Ejemplo 20) aumenta significativamente el VOC y FOG de la espuma de poliuretano.

15 **Ejemplos 21 y 22**

Se formaron dos muestras de espuma de poliuretano de alta densidad con cantidades reducidas de agua (véase la tabla 3) para hacer espuma de poliuretano con una densidad de 40 kg/m³.

20

La primera muestra de espuma tenía 0,4% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Anox^{RTM} 1315 y NL438L en una proporción de 2:1 añadida (Ejemplo 21). La tercera muestra de espuma tenía 0,4% p/p de una composición estabilizante formada a partir de Naugard^{RTM} PS48 y Naugard^{RTM} PS30 añadida y actuó como un ejemplo comparativo (Ejemplo 22).

25

Se midió la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y empañamiento atribuidos a las composiciones estabilizantes para cada una de las muestras de espuma de poliuretano de conformidad con el método de prueba estándar VDA 278. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

Ejemplo	VOC (ppm)	FOG (ppm)
21	1	92
22	36	685

30

Los resultados de VOC se representan gráficamente en la Figura 4 y los resultados de FOG se representan gráficamente en la Figura 5.

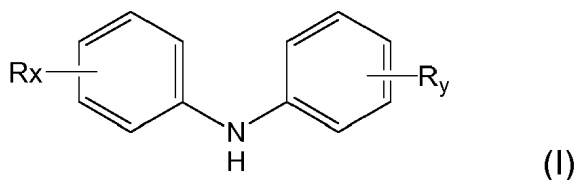
35

A partir de los resultados se puede ver que la composición estabilizante de conformidad con la presente invención (Ejemplo 21) tiene valores VOC y FOG significativamente menores, en comparación con la composición estabilizante comercial actual (Ejemplo 22).

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición estabilizante para estabilizar un poliol o poliuretano, donde la composición estabilizante comprende:

5 al menos una arilamina secundaria que tiene la fórmula I:



donde:

R o cada R, que puede ser igual o diferente, denota independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene al menos 5 átomos de carbono;

x e y son cada una independientemente de 0 a 5, siempre que al menos x o y sean al menos 1; y

un antioxidante fenólico tiene un peso molecular de al menos 390, tanto la composición estabilizante como la arilamina secundaria son líquidas a 25°C y la presión atmosférica es de 101.325 kPa, y son sustancialmente libres de difenilamina y de antioxidantes de difenilamina alquilada inferior.

2. El uso de conformidad con la reivindicación 1, donde el grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido tiene al menos 6 átomos de carbono, al menos 7 átomos de carbono, al menos 8 átomos de carbono o al menos 9 átomos de carbono.

3. El uso de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde al menos uno de x y/o y es mayor que cero, y donde x e y son cada uno independientemente:

- a. de 0 a 4;
- b. de 0 a 3;
- c. de 0 a 2;
- d. 1.

4. El uso de conformidad con la reivindicación 3, donde x e y son iguales, opcionalmente en donde x e y son ambos 1.

5. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la composición estabilizante está libre de difenilaminas t-butiladas.

6. El uso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el grupo o los grupos hidrocarbilo es o son grupos hidrocarbilo alifáticos, opcionalmente

donde el grupo o los grupos hidrocarbilo alifáticos se selecciona o se seleccionan de alquilo, alquenilo y alquinilo, opcionalmente en cada caso sustituido con otros grupos funcionales, o contienen otros enlaces funcionales, que opcionalmente incluyen heteroátomos, opcionalmente

donde el grupo o los grupos hidrocarbilo alifáticos se selecciona o se seleccionan de grupos alquilo opcionalmente sustituidos.

7. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el o cada grupo hidrocarbilo comprende un grupo aralquilo o un grupo alcarilo.

8. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la composición estabilizante está sustancialmente libre de arilaminas secundarias o terciarias que tienen presiones de vapor mayores que 0,03 Pa a 20°C; y/o

donde "sustancialmente libre" denota con respecto a un componente individual que ese componente está presente (si es que lo está) en una cantidad:

- b. menor que el 1,5% p/p;
- c. menor que el 1,0%;
- d. menor que el 0,5% p/p; o

e. menor que el 0,2% p/p
de la composición estabilizante, opcionalmente

donde la cantidad total de cualquiera de dichos componentes individuales presentes en la composición es:

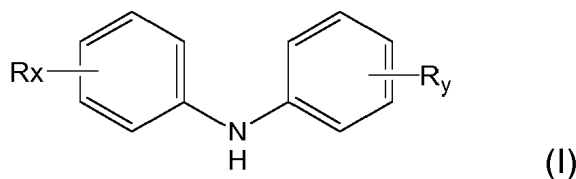
- g. menor que el 1,5% p/p;
- h. menor que el 1,0%;
- i. menor que el 0,5% p/p; o
- j. menor que el 0.2% p/p de la composición estabilizante.

9. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el antioxidante fenólico tiene un peso molecular de:

- a. al menos 400;
- b. al menos 410;
- c. al menos 420;
- d. al menos 430;
- e. al menos 440;
- f. al menos 450;
- g. al menos 460;
- h. al menos 470;
- i. al menos 480; y/o

donde el antioxidante fenólico comprende un grupo fenol que está sustituido, opcionalmente sustituido dos veces, opcionalmente en ese caso en las posiciones orto al grupo -OH en el fenol, opcionalmente donde el o cada sustituyente comprende un grupo alquilo, opcionalmente un grupo alquilo de cadena ramificada, opcionalmente t-butilo.

10. Una composición estabilizante que comprende un poliol y una composición estabilizante que comprende: al menos una arilamina secundaria que tiene la fórmula I:



donde:

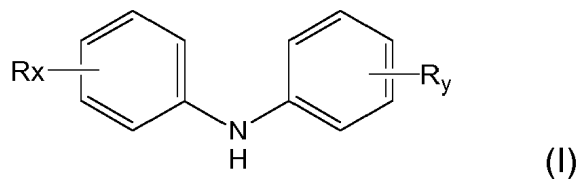
R o cada R, que puede ser igual o diferente, denota independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene al menos 5 átomos de carbono;

x e y son cada una independientemente de 0 a 5, siempre que al menos x o y sean al menos 1; y

un antioxidante fenólico tiene un peso molecular de al menos 390, tanto la composición estabilizante como la arilamina secundaria son líquidas a 25°C y la presión atmosférica es de 101.325 kPa, y son sustancialmente libres de difenilamina y de antioxidantes de difenilamina alquilada inferior.

11. Una composición estabilizante que comprende un poliuretano y una composición estabilizante que comprende:

al menos una arilamina secundaria que tiene la fórmula I:



donde:

R o cada R, que puede ser igual o diferente, denota independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene al menos 5 átomos de carbono;

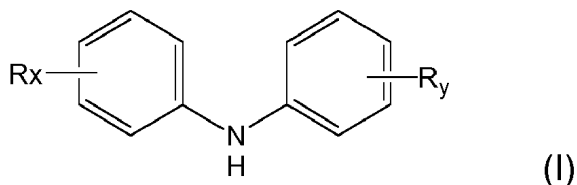
x e y son cada una independientemente de 0 a 5, siempre que al menos x o y sean al menos 1; y

un antioxidante fenólico tiene un peso molecular de al menos 390, tanto la composición estabilizante como la arilamina secundaria son líquidas a 25°C y la presión atmosférica es de 101.325 kPa, y son sustancialmente libres de difenilamina y de antioxidantes de difenilamina alquilada inferior.

12. Un artículo que comprende la composición estabilizada de la reivindicación 10 o la reivindicación 11.

13. Un proceso para estabilizar una composición polimérica, que comprende incorporar o aplicar una composición estabilizante a un poliuretano o polioliol, donde la composición estabilizante comprende:

al menos una arilamina secundaria que tiene la fórmula I:



donde:

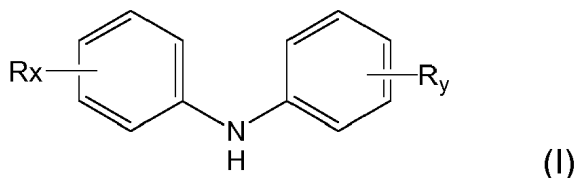
R o cada R, que puede ser igual o diferente, denota independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene al menos 5 átomos de carbono;

x e y son cada una independientemente de 0 a 5, siempre que al menos x o y sean al menos 1; y

un antioxidante fenólico tiene un peso molecular de al menos 390, tanto la composición estabilizante como la arilamina secundaria son líquidas a 25°C y la presión atmosférica es de 101.325 kPa, y son sustancialmente libres de difenilamina y de antioxidantes de difenilamina alquilada inferior.

14. Un proceso para producir un poliuretano, que comprende añadir una composición estabilizante a un polioliol y luego provocar la reacción con isocianato para formar un poliuretano, donde la composición estabilizante comprende:

al menos una arilamina secundaria que tiene la fórmula I:



donde:

R o cada R, que puede ser igual o diferente, denota independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene al menos 5 átomos de carbono;

x e y son cada una independientemente de 0 a 5, siempre que al menos x o y sean al menos 1; y

un antioxidante fenólico tiene un peso molecular de al menos 390, tanto la composición estabilizante como la arilamina secundaria son líquidas a 25°C y la presión atmosférica es de 101.325 kPa, y son sustancialmente libres de difenilamina y de antioxidantes de difenilamina alquilada inferior.

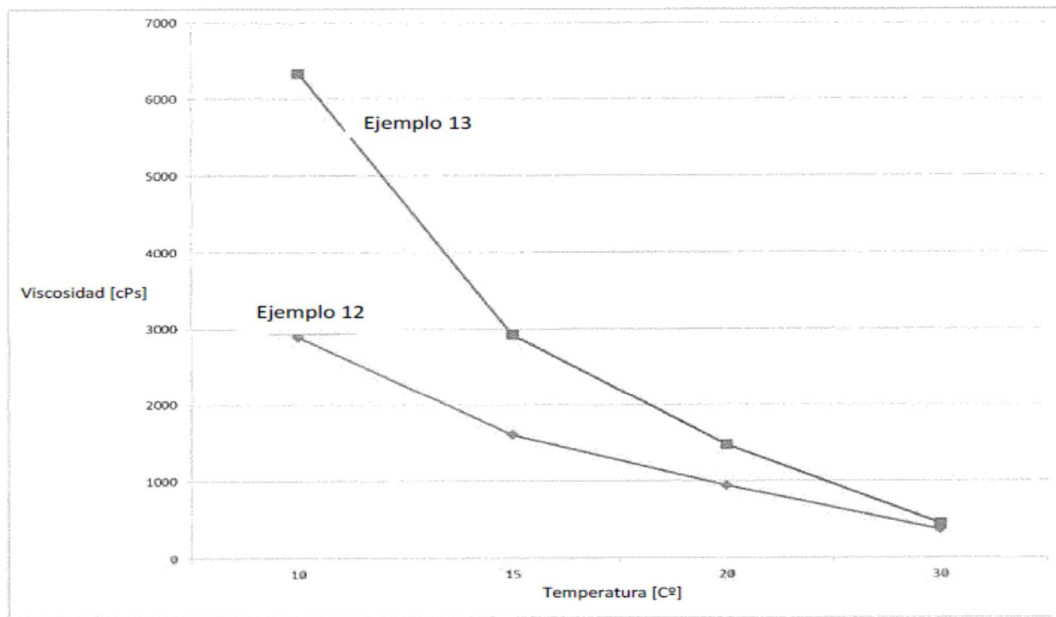


Figura 1

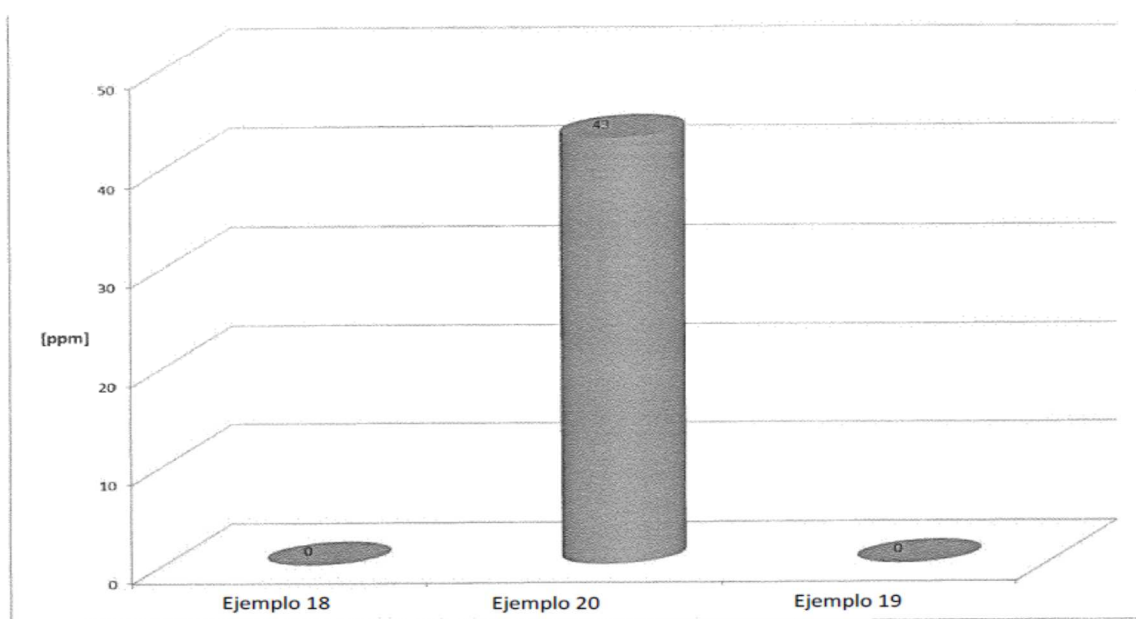


Figura 2

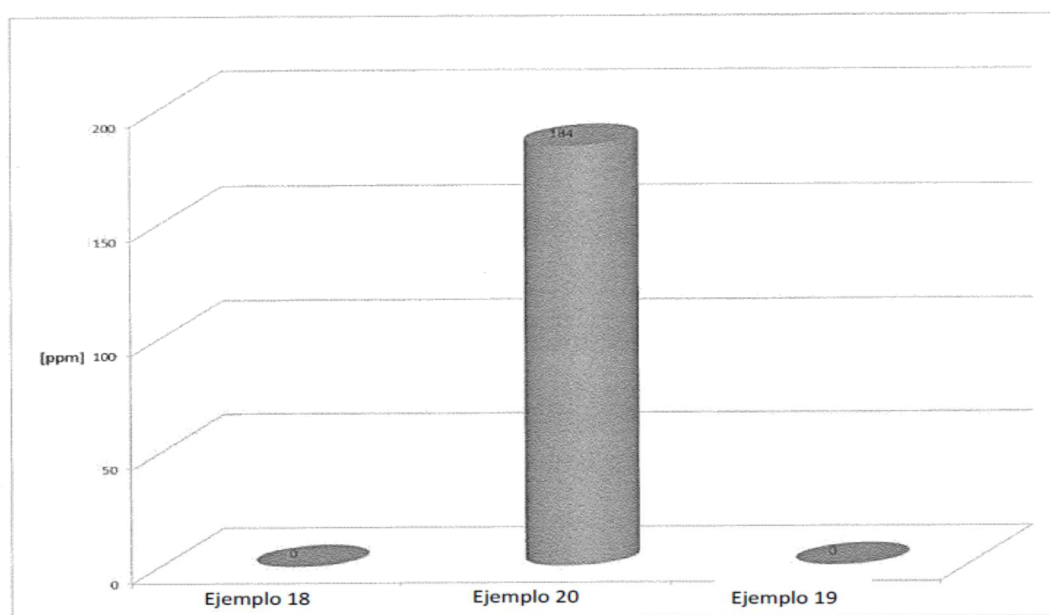


Figura 3

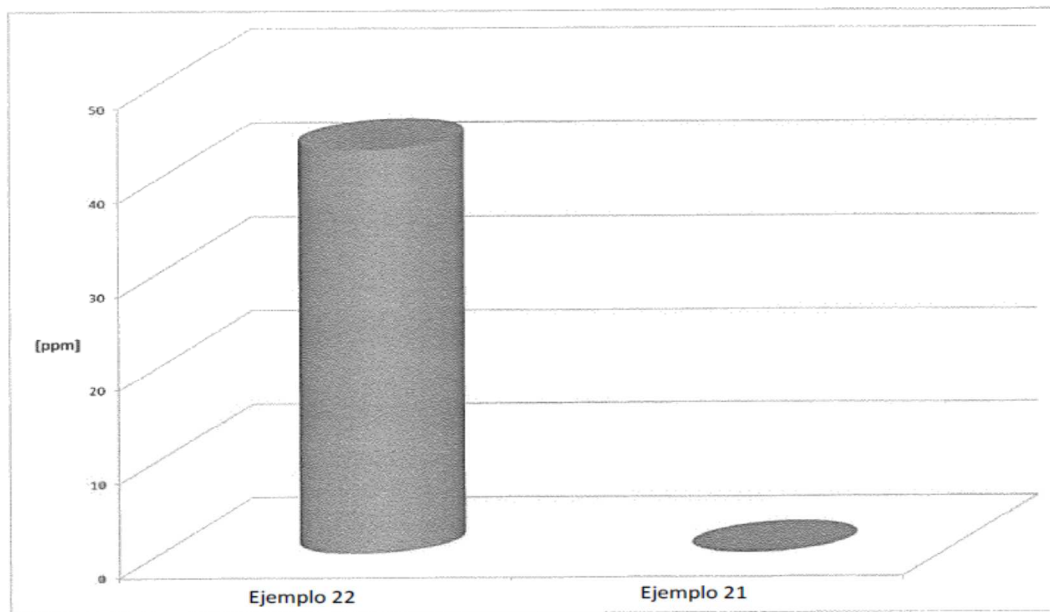


Figura 4

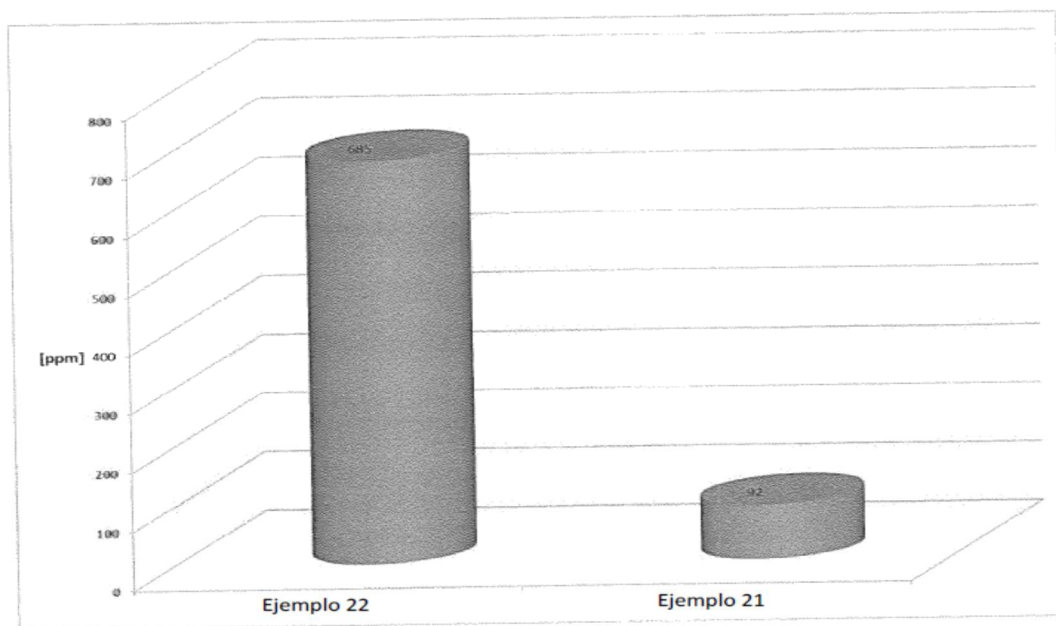


Figura 5