

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 322 776**

⑯ Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- ⑯ Número de solicitud europea: **06743282 .3**
⑯ Fecha de presentación: **11.04.2006**
⑯ Número de publicación de la solicitud: **1874853**
⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

⑮

Título: **Poliéter-polioles, poliéster-polioles y poliuretanos de bajo contenido residual de aldehídos**

⑯ Prioridad:

19.04.2005 EP 05103107

⑯ Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

⑯

Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **26.06.2009**

⑯ Inventor/es:

GOH, CHIN SIONG;
SCHRINNER, KERSTIN y
XANTHOPOULOS, PASCAL

⑯

Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **20.11.2012**

⑯

Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Políester-polioles, poliéster-polioles y poliuretanos de bajo contenido residual de aldehídos

- 5 La presente invención se refiere al uso de una combinación específica de a) un antioxidante fenólico, (b) (ii) benzo-2-ferranona y un fosfito específico para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos.

- 10 El uso de antioxidantes fenólicos como estabilizadores de poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos ya es conocido, véase por ejemplo H. Zweifel: Plastic Additives Handbook, 5^a edición, editorial Hanser Publishers, Munich, 2001, páginas 88 - 109.

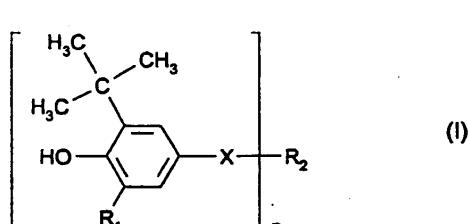
- 15 En la patente US-A-4 021 385 se describen espumas de poliuretano resistentes a la decoloración, dichas espumas de poliuretano se fabrican por reacción de un poliisocianato orgánico con poliéter-poliol en presencia de un agente hinchante. El poliéter-poliol es un producto de condensación que se estabiliza contra la oxidación con una combinación de una difenilamina específica y un antioxidante fenólico específico.

- 20 En EP-A-0 399 142 se describe una composición de estabilizador para polioles y espumas de poliuretano, que consta de un antioxidante fenólico específico y un producto de reacción de diisobutileno, estireno y difenilamina. La patente US-A-3 637 865 se refiere a poliéteres estabilizados con una mezcla de hidroxi-tolueno butilado y p,p'-diocitil-difenil-amina.

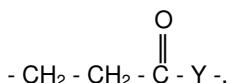
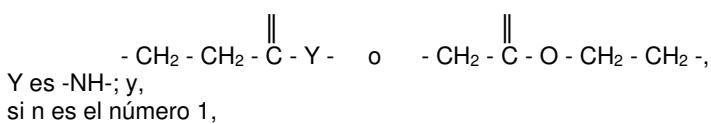
25 Los estabilizantes conocidos no satisfacen en todos los aspectos los elevados requisitos planteados a los estabilizantes, en especial en lo que respecta a la estabilidad al almacenaje, absorción de agua, susceptibilidad de hidrólisis, estabilización durante el proceso, propiedades de color, volatilidad, comportamiento de migración, compatibilidad y mejora de la protección a la luz. Además, existe una fuerte demanda por parte de la industria automovilística de reducir de modo significativo la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y en especial las emisiones gaseosas (FOG). Las emisiones gaseosas se conocen también como fenómeno del "fogging" (neblina), que consiste en la condensación de compuestos volátiles evaporados sobre la cara interior de las lunas del automóvil, que se convierten en depósitos sobre dichas lunas (parabrisas y ventanas). Además, los consumidores finales de espumas de forrado de camas, muebles y alfombras están presionando a los fabricantes de espumas flexibles en forma de planchas. Los co-aditivos, por ejemplo catalizadores, tensioactivos, ignífugantes y antioxidantes, son otros focos de emisión de las espumas de poliuretano. Las principales fuentes de emisión de los VOC son los aditivos, por ejemplo los tensioactivos de silicona y los catalizadores amínicos. La industria del automóvil está intentando actualmente reducir y/o eliminar las emisiones relacionadas con ciertos productos químicos, que se emplean como material prima para la fabricación de de piezas de plástico del automóvil o que son productos de degradación de los mismos. Los productos químicos en cuestión son, por ejemplo, los aldehídos, tales como el formaldehído, acetaldehído, propionaldehído; el tolueno y el estireno. Hemos constatado que también los productos de degradación de poliéster-polioles, de poliéster-polioles o de poliuretanos pueden contener aldehídos, por ejemplo formaldehído, acetaldehído o propionaldehído.

Hemos descubierto que las mezclas de estabilizantes que contienen un antioxidante fenólico y un coestabilizante secundario, poseen una eficacia extraordinariamente buena en lo que respecta a reducir los niveles de formaldehído y acetaldehído de los poliéster-polioles y poliuretanos fabricados con ellos.

- 45 [Accesibilidad de los perímetros penitenciarios y penitenciarías establecidas con fines](#)

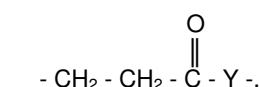


- 50 en la que
R₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
n es el número 1, 2, 3 ó 4,
X es metileno.

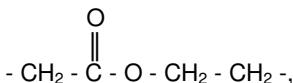


10 en el que Y está unido a R_2 y
 R_2 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$; y,
 si n es 2,
 X es

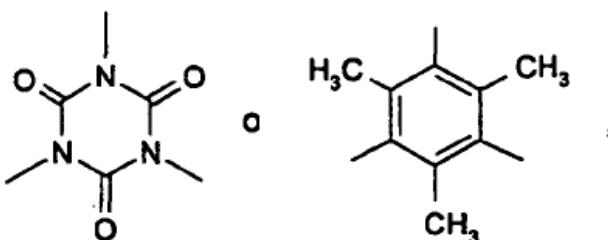
15 en el que Y está unido a R_2 y
 R_2 es alquíleno $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alquíleno $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ interrumpido por oxígeno o azufre; o, si Y es $-\text{NH}-$, R_2 es además un enlace directo; y,
 si n es 3,
 X es metileno o



20 en el que el grupo etileno está unido a R_2 , y
 R_2 es



25 en el que el grupo etileno está unido a R_2 , y
 R_2 es



y,
 si n es 4,
 X es

30 en el que Y está unido a R_2 y

$$- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ | \\ \text{Y} \end{array} - ,$$

en el que Y está unido a R_2 y

35 R_2 es alcanotetraílo $\text{C}_4\text{-C}_{10}$,
 o en el que el antioxidante fenólico utilizado como componente (a) se elige entre el grupo formado por los ésteres del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, los ésteres del ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, los ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, los ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil-acético con alcoholes mono- o polihídricos y las amidas del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico.

45 El alquilo que tiene un máximo de 25 átomos de carbono es un resto ramificado o sin ramificar, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 2-ethylbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-ethylhexilo, 1,1,3-trimetilo hexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo. Una definición preferida de R_1 es metilo y tert-butilo. Una definición especialmente preferida de R_2 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, en especial alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, por ejemplo alquilo $\text{C}_4\text{-C}_{18}$. Una definición especialmente preferida de R_2 es alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{18}$, en especial alquilo $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$, por ejemplo alquilo C_{18} .

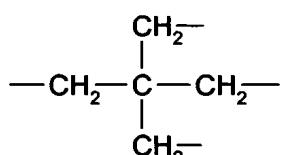
50 El alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ es un resto ramificado o sin ramificar, por ejemplo etileno, propileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, decametileno o dodecametileno. Una definición preferida de R_2

es, por ejemplo, alquíleno C₂-C₁₀, en especial alquíleno C₂-C₈. Una definición especialmente preferida de R₂ es, por ejemplo, alquíleno C₄-C₈, en especial alquíleno C₄-C₆, por ejemplo hexametileno.

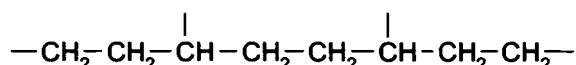
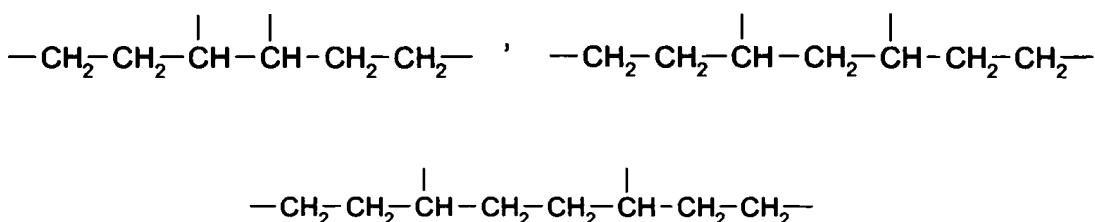
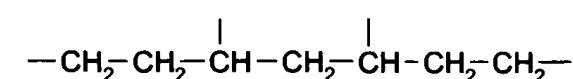
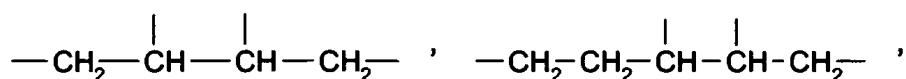
5 El alquíleno C₄-C₁₂ interrumpido por oxígeno o azufre puede estar interrumpido una o varias veces y es, por ejemplo, -CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂-)₃-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- o -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-.

10 Una definición preferida de R₂ es, por ejemplo, alquíleno C₄-C₁₀ interrumpido por oxígeno o azufre, en especial alquíleno C₄-C₈ interrumpido por oxígeno o azufre, por ejemplo alquíleno C₄-C₆ interrumpido por oxígeno o azufre. Un significado especialmente preferido de R₂ es -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂- o -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-.

10 El alcanotetraílo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono es, por ejemplo,



(pentaeritritilo),



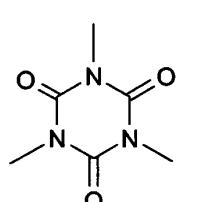
Es preferido el pentaeritritilo.

20 El componente (a) puede contener también mezclas de diferentes fenoles impedidos estéricamente de la fórmula I.

Un uso de interés para prevenir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos incluye a los antioxidantes fenólicos como componente (a), a saber por lo menos un compuesto de la fórmula I en la que, si n es el número 1, R₂ es alquilo C₁-C₂₀.

25 Es preferido un uso para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos que contiene como componente (a) por lo menos un compuesto de la fórmula I en la que, si n es 2, R₂ es alquíleno C₂-C₈, alquíleno C₄-C₈ interrumpido por oxígeno o azufre; o, si Y es -NH-, R₂ es además un enlace directo; y, si n es el número 3,

30 X es metileno,
R₂ es

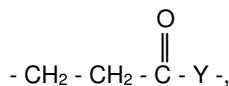


35 y,
si n es el número 4,

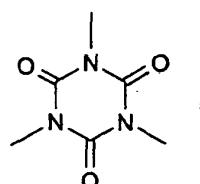
R₂ es alcanotetraílo C₄-C₈.

Es igualmente preferido un uso para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos que como componente (a) contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I en la

5 que R₁ es metilo o tert-butilo,
n es el número 1, 2, 3 ó 4,
X es metileno o



Y es -NH-; y,
si n es el número 1,
R₂ es alquilo C₈-C₁₈; y,
15 si n es 2,
R₂ es alquíleno C₄-C₈, o es alquíleno C₄-C₈ interrumpido por oxígeno; y,
si n es el número 3,
X es metileno,
R₂ es



20 y,
si n es el número 4,
R₂ es alcanotetraílo C₄-C₆.

25 Es de interés un uso para evitar la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos que como componente (a) contiene los siguientes antioxidantes fenólicos, en el supuesto de que estos compuestos estén contemplados dentro de las definiciones de la reivindicación 1.

30 1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-ditert-butil-4-ethylfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles, que son lineales o ramificados en sus cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

35 1.2. Alquiliometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-ethylfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

40 1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo).

45 1.4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

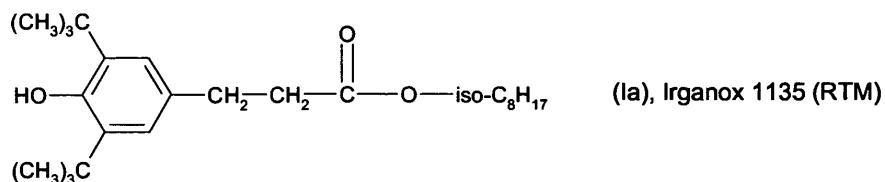
1.5. Éteres de tiodifenilo hidroxilados, por ejemplo el 2,2'-tiobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).

50 1.6. Alquilidenobisfenoles, por ejemplo el 2,2'-metilenobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-tert-butil-4-ethylfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenobis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-(α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis(2,6-di-tert-butilfenol), 4,4'-metilenobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptopbutano, butirato de

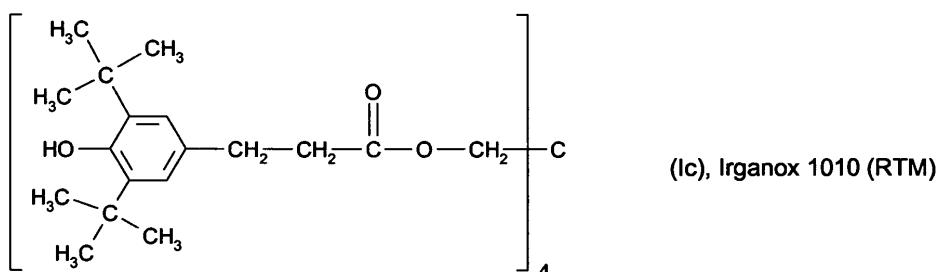
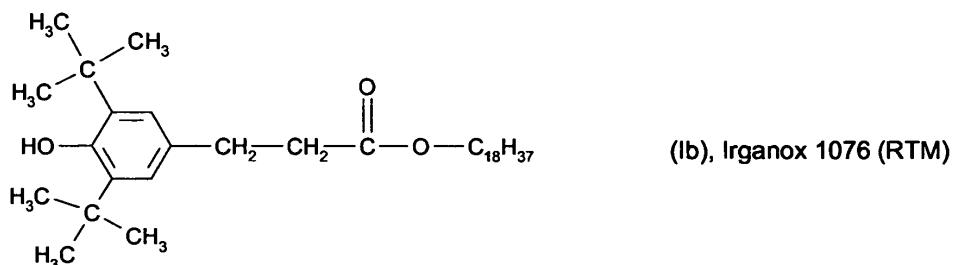
etilenglicolbis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenilo)], bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

- 5 1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo el éter de 3,5,3,5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxibencilo, 4-hidroxi-3,5-dimetilbencil-mercaptoproacetato de octadecilo, 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil-mercaptoproacetato de tridecilo, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)amina, ditiotereftalato de bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), sulfuro de bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencilo), 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoproacetato de isoctilo.
- 10 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo el 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)malonato de dioctadecilo, 2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato de dioctadecilo, 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato de didodecilmercaptoetilo, 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo].
- 15 1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)fenol.
- 20 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi), 2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, isocianurato de 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo).
- 25 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo 2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dietilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dioctadecilo, 5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato de dioctadecilo, la sal cárlica del 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de monoetilo.
- 30 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo.
- 35 1.13. Ésteres del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietilo)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitolo[2.2.2]octano.
- 40 1.14. Ésteres del ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietilo)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitolo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespri[5.5]undecano.
- 45 1.15. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietilo)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitolo[2.2.2]octano.
- 50 1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil-acético con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nanonodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tioldietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietilo)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicitolo[2.2.2]octano.
- 55 1.17. Amidas del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, p.ej. la N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilenodiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilenodiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propionil-oxi)etil]oxamida (Naugard[®] XL-1, suministrado por Uniroyal).

Es también de interés un uso que, como componente (a), contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I, dicho compuesto de la fórmula I es un compuesto de la fórmula Ia, Ib o Ic.



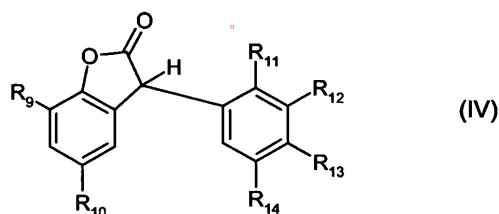
5



El Irganox 1135, el Irganox 1076 y el Irganox 1010 son marcas registradas de Ciba Specialty Chemicals Inc.

- 10 Los compuestos de la fórmula I como componente (a) del nuevo uso son conocidos y en algunos casos son productos comerciales. Los posibles procesos de obtención de los compuestos de la fórmula I se encontrarán, por ejemplo, en las patentes US-3,330,859 y 3,960,928.
- 15 Los siguientes compuestos son ejemplos de estabilizantes benzofuran-2-ona, que son especialmente indicados como componente (b)(ii) para el uso según la invención: 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-estearoiloxyetoxi)-fenil]-benzofuran-2-ona; 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)-benzofuran-2-ona]; 5,7-di-tert-butil-3-(4-etoxyfenil)benzofuran-2-ona; 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona; 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxyfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-tert-butil-3-fenil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-tert-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-benzofuran-2-ona; 5,7-di-tert-butil-3-(2,3-dimetilfenil)-benzofuran-2-ona o 5-tert-octil-3-(2-acetil-5-tert-octilfenil)-benzofuran-2-ona.
- 20

Un uso de interés para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos incluye a los estabilizantes benzofuran-2-ona como componente (b)(ii), por lo menos un compuesto de la fórmula IV



en la que

R₉ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈,

R₁₀ es alquilo C₁-C₁₂,

5 R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcanoílo C₂-C₈,

R₁₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈,

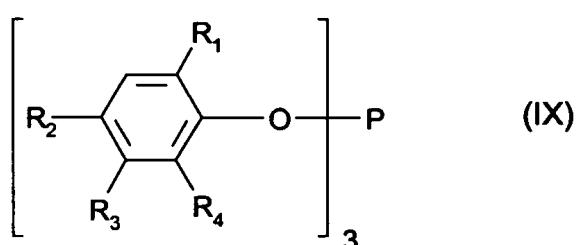
R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, y

R₁₄ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂.

10 El alcanoílo C₂-C₈ es por ejemplo acetilo, propionilo, butanoílo, pentanoílo, hexanoílo, heptanoílo u octanoílo. Es preferido el acetilo.

Son especialmente preferidos los estabilizantes benzofuran-2-ona, por ejemplo la 5,7-di-tert-butil-3-fenil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-tert-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-benzofuran-2-ona; 5,7-di-tert-butil-3-(2,3-dimetilfenil)-benzofuran-2-ona o 5-tert-octil-3-(2-acetil-5-tert-octilfenil)-benzofuran-2-ona.

15 Los estabilizantes benzofuran-2-ona de la fórmula IV son conocidos por la bibliografía técnica y se han descrito por ejemplo en US-5,516,920.



20

en la que

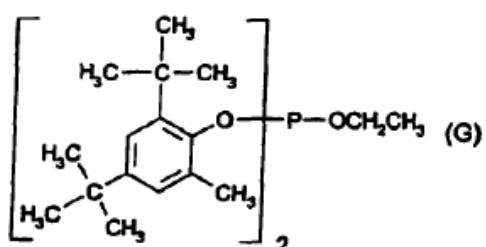
R₁ y R₂ con independencia entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, ciclohexilo o fenilo, y R₃ y R₄ con independencia entre sí son hidrógeno o alquilo C₁-C₄.

25

El siguiente compuesto se usa según la invención:

fosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilo (fórmula G).

30



35

40 Los componentes (a) y (b) se emplean también para la producción de poliuretanos, en especial para fabricar espumas flexibles de poliuretano. En este contexto, los nuevos productos fabricados con ellos quedan eficazmente protegidos contra la degradación y presentan una cantidad baja de contaminantes aldehídicos. Se evita también en particular el chamuscado durante la fabricación de la espuma.

45 De modo preferido, los fosfitos, por ejemplo el fosfito de difenil-isodecilo (DPDP) o el fosfito de fenil-diisodecilo (PDDP), se añaden posteriormente como antioxidantes o como sistemas antichamuscado a los poliéter-polioles

estabilizados con una base al cabezal mezclador antes de la espumación, en concentraciones relativamente elevadas (hasta el 1,5 % en peso, porcentaje referido al poliéter-poliol).

5 Los poliuretanos se obtienen, por ejemplo, por reacción de poliéteres, poliésteres y polibutadienos que contengan grupos terminales hidroxilo con poliisocianatos alifáticos o aromáticos.

10 Los poliéteres y poliésteres que tienen grupos terminales hidroxilo ya son conocidos y pueden obtenerse, por ejemplo, por polimerización de epóxidos tales como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 , o mediante una reacción de adición de estos epóxidos, a título individual o en forma de mezcla, o de modo sucesivo, con componentes de partida que contengan átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes, amóniaco o aminas, por ejemplo etilenglicol, propilen-1,3- y -1,2-glicol, trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, etanolamina o etilenodiamina. Los poliéteres de sucrosa también son adecuados según esta invención. En muchos casos son preferidos aquellos poliéteres que de modo predominante (hasta el 90 % en peso, porcentaje referido a todos los grupos OH presentes en el poliéter) contengan grupos OH primarios. Son también apropiados los poliéteres modificados con polímeros vinílicos, formados, por ejemplo, por polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres, por ejemplo los polibutadienos que contengan grupos OH.

15 20 Estos compuestos tienen por lo general pesos moleculares de 40 y son compuestos polihidroxi, en especial compuestos que contienen de dos a ocho grupos hidroxilo, en especial aquellos que tienen un peso molecular de 800 a 10000, con preferencia de 1000 a 6000, por ejemplo poliéteres que contienen por lo menos 2, en general de 2 a 8, con preferencia de 2 a 4 grupos hidroxilo, que ya son conocidos para la fabricación de poliuretanos homogéneos y poliuretanos celulares.

25 30 Obviamente, también es posible emplear mezclas de los compuestos anteriores que contengan por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos con el isocianato, en particular con un peso molecular de 400 - 10000.

35 40 Los poliisocianatos idóneos son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, por ejemplo etilenodiisocianato, 1,4-tetrametilenodiisocianato, 1,6-hexametilenodiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato y cualquier mezcla que se desee de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4- y 2,6-hexahidrotolilenodiisocianato y también cualquier mezcla que se desee de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilenodiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilenodiisocianato, 2,4- y 2,6-tolilenodiisocianato, y también cualquier mezcla que se desee de estos isómeros, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetileno-poliisocianatos obtenidos por condensación de anilina-formaldehído y posterior fosgenación, m- y p-isocianatofenilsulfonil-isocianatos, los aril-poliisocianatos perclorados, poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, poliisocianatos que contienen grupos alofanato, poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, poliisocianatos que contienen grupos uretano, poliisocianatos que contienen grupos urea acilada, poliisocianatos que contienen grupos biuret, poliisocianatos que contienen grupos éster, los productos de reacción de los isocianatos recién mencionados con acetales y poliisocianatos que contienen restos de ácidos grasos poliméricos.

45 50 También es posible emplear restos de destilación que contengan grupos isocianato, tal cual o disueltos en uno o más de los poliisocianatos recién mencionados, que se obtienen en el curso de la fabricación industrial de isocianatos. Es posible además utilizar cualquier mezcla que se desee de los poliisocianatos antes mencionados.

Son especialmente preferidos en general los poliisocianatos que pueden obtenerse fácilmente a nivel industrial, por ejemplo el 2,4- y 2,6-tolilenodiisocianato y cualquier mezcla que se desee de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilenopoliiisocianatos obtenidos por condensación de anilina-formaldehído y posterior fosgenación ("MDI en bruto") y poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, uretano, alofanato, isocianurato, urea o biuret ("poliisocianatos modificados").

55 60 Las espumas de poliuretano se fabrican con preferencia a partir de componentes de partida líquidos, ya sea en forma de materiales de partida que reaccionan entre sí después de haberse mezclado en un proceso de un solo reactor, ya sea fabricando en primer lugar un preproducto que contiene grupos NCO, que se forma a partir de un poliol y un exceso de poliisocianato, y después espumándolo, por ejemplo mediante la reacción con agua.

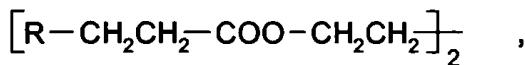
La fabricación de espumas se realiza a menudo en moldes. En tal caso, la mezcla reaccionante se introduce dentro de un molde. Los materiales idóneos para la carcasa del molde son por ejemplo el aluminio o los plásticos, por ejemplo las resinas epoxi. Dentro del molde se produce la espumación de la mezcla reaccionante y genera un artículo moldeado. El moldeo de la espuma puede realizarse de modo que el artículo moldeado tenga una estructura superficial celular o, como alternativa, de modo que el artículo moldeado tenga una "piel" compacta y un núcleo celular. En este sentido es posible colocar dentro del molde una cantidad suficiente de mezcla reaccionante

espumable, de modo que la espuma resultante llene exactamente la cavidad del molde. Sin embargo, también es posible introducir en el molde más cantidad de mezcla reaccionante espumable de la que se necesita para llenar la cavidad del molde con espuma. En este último caso, por tanto, la operación se realiza con sobrecarga.

- 5 En el caso de moldeo de la espuma se suelen utilizar de modo concomitante agentes desmoldeantes externos, por ejemplo aceites de silicona. Sin embargo, también es posible utilizar los llamados agentes desmoldeantes internos, combinados opcionalmente con agentes desmoldeantes externos. También es posible emplear espumas de reticulación en frío. Obviamente, las espumas pueden fabricarse también como alternativa por espumación en bloques o por el proceso ya conocido de doble cinta transportadora. Estos procesos pueden utilizarse para fabricar espumas de poliuretano flexibles, semiflexibles o rígidas. Las espumas se destinan a finalidades ya conocidas para este tipo de productos, por ejemplo colchones y tapizado de muebles y del automóvil, también para la fabricación de accesorios, como los empleados en automoción, y finalmente como composiciones aislantes acústicas y aislantes térmicas así como para el aislamiento de baja temperatura, por ejemplo para el sector de la construcción o para la industria de los frigoríficos, también para la industria textil, por ejemplo las hombreras.
- 10 15 El componente (a) se añade con preferencia a los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos a estabilizar en una cantidad del 0,01 al 10 %, en particular del 0,01 al 5 %, por ejemplo del 0,01 al 2 %, porcentaje referido al peso de los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos que se pretende estabilizar.
- 20 25 El componente (b) se añade con preferencia a los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos a estabilizar en una cantidad del 0,01 al 10 %, en particular del 0,01 al 5 %, por ejemplo del 0,01 al 2 %, porcentaje referido al peso de los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos a estabilizar.

Además de los componentes (a) y (b), el nuevo proceso para evitar la formación de contaminantes aldehídicos en los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos puede contener también otros co-estabilizantes (aditivos), por ejemplo los siguientes:

1. Ácido ascórbico (vitamina C)
2. Absorbentes UV y estabilizadores a la luz
- 30 3. 2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(a,a-dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletíl)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-(2-(2-ethylhexiloxi)-carboniletíl)-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletíl)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletíl)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-(2-(2-ethylhexiloxi)carboniletíl)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletíl)fenil)benzotriazol, 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2'-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletíl)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;



- en el que R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2'-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(a,a-dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(a,a-dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.
- 45 2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-decilioxi, 4-dodecilioxi, 4-bencilioxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
- 50 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos o sin sustituir, por ejemplo el salicilato de 4-tert-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil-resorcinol, bis(4-tert-butilbenzooil)resorcinol, benzoil-resorcinol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-tert-butilfenilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-tert-butilfenilo.
- 55 2.4. Acrilatos, por ejemplo el α -ciano- β , β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β , β -difenilacrilato de isoctilo, α -carbometoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β , β -difenilacrilato de neopentilo).
- 60 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo los complejos de níquel del 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], por ejemplo el complejo 1:1 ó 1:2, con o sin ligandos adicionales, por ejemplo la n-butilamina, trietanolamina o N-

ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres de monoalquilo, p.ej. el éster de metilo o de etilo del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencifosfónico, los complejos de níquel con cetoimidas, p.ej. con la 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoimida, los complejos de níquel con 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

- 5 2.6. Aminas impedidas estéricamente, por ejemplo el sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), el succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el producto de condensación de la 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, los productos de condensación lineales o cílicos de la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetraacetato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), productos de condensación lineales o cílicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el producto de condensación de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un producto de condensación de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como la 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (nº de reg. CAS [136504-96-6]); un producto de condensación de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y también de N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (nº de reg. CAS [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espriro[4.5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espriro[4.5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxi)carbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina, un diéster del ácido 4-metoximetilenomalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción del copolímero de anhídrido maleico/α-olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxy-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-ethylhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; nº de reg. CAS [106917-31-1], 5-(2-ethylhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etenodiamina), 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazina.
- 40 2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dietoxianilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2,2'-diododeciloxy-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.
- 45 2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxyfenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxy/trideciloxy-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxypropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-ethylhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-ethylhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.
- 50 3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil-hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(bencilideno)oxalil-dihidrazida, oxanilida, isoftaloil-dihidrazida, sebacoil-bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoioldihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil-dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil-dihidrazida.

4. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurylhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilaminas derivadas de aminas de sebo hidrogenadas.

5 5. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitronas derivadas de las N,N-dialquilhidroxilaminas derivadas de aminas de sebo hidrogenadas.

10 6. Tiosinergistas, por ejemplo tiodipropionato de dilauroilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo o disulfuro de diestearilo.

15 7. Destructores de peróxidos, por ejemplo los ésteres del ácido β -tiодipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, de estearilo, de miristilo o de tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobencimidazol, di-butilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetrakis(β -dodecilmercapto)propionato de pentaeritrita.

20 8. Co-estabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianodiamida, cianuro de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato cálcico, estearato de cinc, behenato magnésico, estearato magnésico, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.

25 9. Cargas de relleno y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, esferillas de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, serrín y harinas y fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

30 10. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control reológico, blanqueantes ópticos, agentes ignífugantes, agentes antistáticos e hinchantes.

35 Los co-estabilizadores se añaden, por ejemplo, en concentraciones del 0,01 al 10%, porcentaje referido al peso total de los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos a estabilizar.

35 Otros estabilizadores preferidos son los estabilizadores a la luz (ver apartado 2 de la lista).

40 Un objeto preferido de la presente invención es también el uso de una mezcla de los componentes (a) y (b) para prevenir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos.

40 Los ejemplos siguientes ilustran la invención con mayor detalle. Las partes y porcentajes se refieren al peso.

Ejemplo 1

45 Estabilización de poliéster-poliol.

50 Se disuelve la mezcla de estabilizadores que se indica en la tabla 1 en 160 g de un poliéster-poliol [Petol 46-3MB (RTM) (poliéster-polol trifuncional que tiene grupos hidroxilo primarios; número de hidroxilo = 48 mg de KOH/g; contenido de agua = inferior a 0,1 %, número de ácido = inferior a 0,1 mg de KOH/g)] en la cantidad que se indica en la tabla 1. Se seca el poliéster-polol en una estufa a 80°C durante varios días. La cantidad de formaldehído, acetaldehído y propionaldehído formada se mide sacando muestras periódicamente. Estas muestras se tratan con una solución de dinitrofenil-hidrazina-acetonitrilo (solución de DNPH-acetonitrilo). Se mide cuantitativamente el formaldehído-DNPH, acetaldehído-DNPH y propionaldehído-DNPH formados por un método HPLC empleando una columna Alltima C18 5 μ m [4,6 x 250 mm] a una temperatura de columna de 30°C y una fase móvil que contiene un 60% de acetonitrilo y un 40% de agua. El caudal del disolvente es de 1,2 ml/minuto. Los resultados se recogen en las tablas 1 y 2.

55 Tabla 1

ej.	estabilizante	formaldehído (ppm) después de días			acetaldehído (ppm) después de días			propionaldehído (ppm) después de días		
		0	2	5	0	2	5	0	2	5
1a ^{a)}	ninguno	1,2	6,8	18	3,6	24	99	2,8	4,1	11
1b ^{a)}	0,1% Irganox 1135 ^{c)}	1,6	2,5	5,4	3,7	6,6	13	2,7	2,6	2,5

ej.	estabilizante	formaldehído (ppm) después de días			acetaldehído (ppm) después de días			propionaldehído (ppm) después de días		
		0	2	5	0	2	5	0	2	5
1c ^{b)}	0,1% mezcla 1 ^{a)}	1,4	1,7	1,8	3,6	4,3	4,6	2,7	2,5	2,5
1d ^{b)}	0,1% mezcla 2 ^{e)}	1,2	2,4	4,6	3,4	5,6	11	2,7	2,6	2,5
1e ^{b)}	0,1% mezcla 3 ^{f)}	1,4	2,3	2,7	3,9	5,6	6,3	2,7	2,4	2,4
1f ^{b)}	0,1% mezcla 4 ^{g)}	1,4	2,9	7,2	3,4	6,5	17	2,6	2,5	2,4

Tabla 2

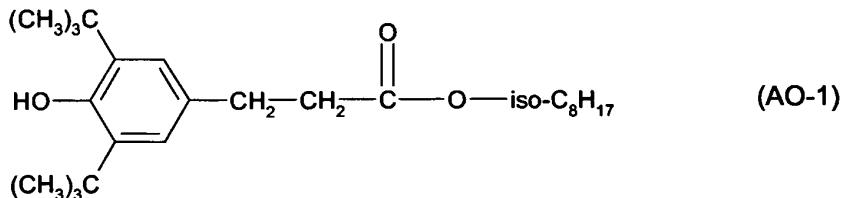
ej.		formaldehído (ppm) después de días		acetaldehído (ppm) después de días	
		0	15	0	15
1g ^{a)}	ninguno	0,3	20	1,7	84
1h ^{b)}	0,1% de mezcla 1 ^{a)}	0,3	1,0	1,8	3,1
1i ^{b)}	0,1% de mezcla 3 ^{f)}	0,4	1,7	1,9	5,2

a) Ejemplo comparativo

b) Ejemplo no según la invención.

Ejemplo no según la invención.

5 c) El Irganox 1135 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.) es un antioxidante fenólico de la fórmula AO-1.



Ejemplo no según la invención.

10 d) La mezcla 1 es una mezcla de 2 partes de Irganox 1135^{c)} y 1 parte de Irganox 5057^{h)}.e) La mezcla 2 es una mezcla de 7 partes de Irganox 1135^{c)}, 1 parte de Irgafos 38ⁱ⁾ y 1 parte de Irganox HP 136^{j)}.

Ejemplo no según la invención.

15 f) La mezcla 3 es una mezcla de 10 partes de Irganox 1135^{c)}, 3 partes de Irganox 5057^{h)} y 1 parte de PS-1^{k)}.

Ejemplo no según la invención.

16 g) La mezcla 4 es una mezcla de 7 partes de Irganox 1135^{c)}, 1 parte de Irgafos 38ⁱ⁾ y 1 parte de PS-1^{k)}.

h) El Irganox 5057 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.) es un antioxidante amínico: es una mezcla industrial 20 obtenida por reacción de difenilamina con diisobutileno, que contiene:

a) difenilamina;

b) 4-tert-butildifenilamina;

25 y) compuestos del grupo

- i) 4-tert-octildifenilamina,
- ii) 4,4'-di-tert-butildifenilamina,
- iii) 2,4,4'-tris-tert-butildifenilamina,

30 d) compuestos del grupo

- i) 4-tert-butil-4'-tert-octildifenilamina,
- ii) o,o'-, m,m'-, o p,p'-di-tert-octildifenilamina,
- iii) 2,4-di-tert-butil-4'-tert-octildifenilamina,

35 e) compuestos del grupo

- i) 4,4'-di-tert-octildifenilamina,

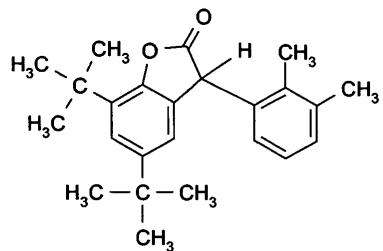
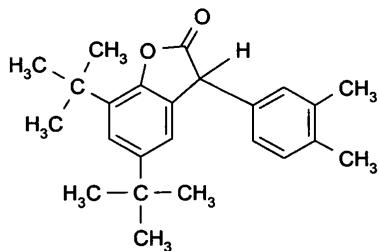
ii) 2,4-di-tert-octil-4'-tert-butildifenilamina y

en la que están presentes como máximo el 5 % en peso del componente α), del 8 al 15 % en peso del componente β), del 24 al 32 % en peso del componente γ), del 23 al 34 % en peso del componente δ) y del 21 al 34 % en peso del componente ε).

5

i) El Irgafos 38 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.) es el fosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)-etilo.

j) El Irganox HP 136 (RTM) (Ciba Specialty Chemicals Inc.) es una mezcla de unas 85 partes en peso del compuesto de la fórmula IVa y unas 15 partes en peso del compuesto de la fórmula IVb.

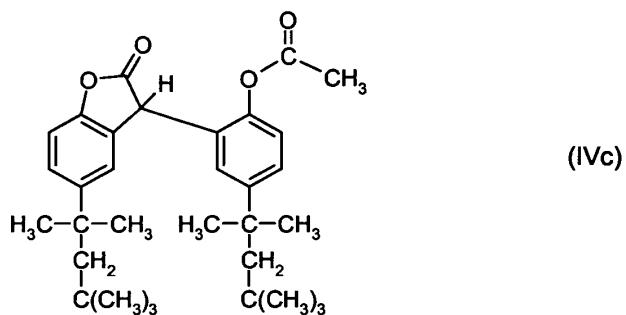


10

(IVa)

(IVb)

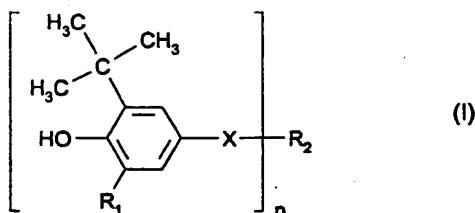
k) El PS-1 es la 3-(2-acetyl-5-isoctilfenil)-5-isoctilbenzofuran-2-ona de la fórmula IVc.



REIVINDICACIONES

1. Uso de una mezcla de

(a) un antioxidante fenólico de la fórmula I



5

en la que

 R_1 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,
n es el número 1, 2, 3 ó 4,

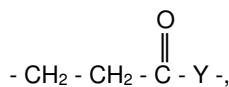
X es metileno,

10

Y es $-\text{NH}-$; y,
si n es el número 1,

15

X es

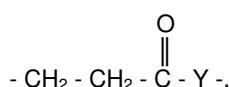


20

en el que Y está unido a R_2 y R_2 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{25}$; y,

si n es 2,

X es



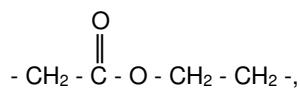
25

en el que Y está unido a R_2 y R_2 es alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alquílico $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ interrumpido por oxígeno o azufre; o, si Y es $-\text{NH}-$, R_2 es además un enlace directo; y,

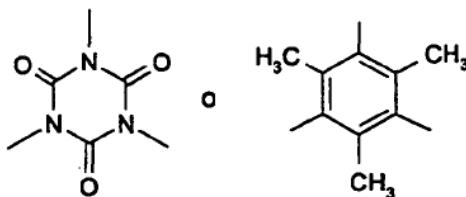
si n es 3,

30

X es metileno o



35

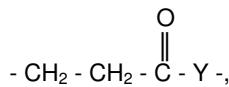
en el que el grupo etileno está unido a R_2 , y R_2 es

y,

si n es 4,

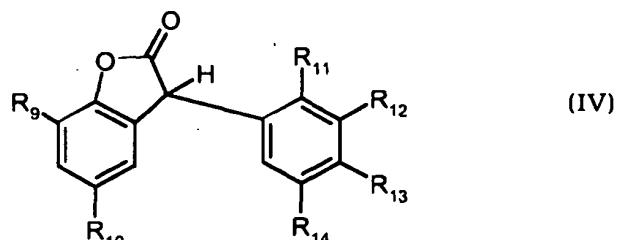
X es

40

en el que Y está unido a R_2 y R_2 es alcanotetraílico $\text{C}_4\text{-C}_{10}$,45 o en el que el antioxidante fenólico utilizado como componente (a) se elige entre el grupo formado por los ésteres del ácido β -(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, los ésteres del ácido β -(5-*tert*-

butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, los ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, los ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil-acético con alcoholes mono- o polihídricos y las amidas del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico.

- 5 b) (II) una benzofuran-2-ona de la fórmula IV



en la que

R₉ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈,

R₁₀ es alquilo C₁-C₁₂,

10 R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcanoílo C₂-C₈,

R₁₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈,

R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, y

R₁₄ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂,

y

15 15 b) (iii) fosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilo

para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos.

- 20 2. Uso según la reivindicación 1, en el que el componente (a) está presente en una cantidad del 0,01 al 10 %, porcentaje referido al peso de los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos.
3. Uso según la reivindicación 1, en el que el componente (b) está presente en una cantidad del 0,01 al 10 %, porcentaje referido al peso de los poliéster-polioles, poliéster-polioles o poliuretanos.
- 25 4. Uso según la reivindicación 1, que, a parte de los componentes (a) y (b), consiste en la adición de otros aditivos.
5. Uso según la reivindicación 4, que como otros aditivos contiene estabilizantes a la luz.