



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

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

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

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

54 Título: **Poliéter-polióles, poliéster-polióles y poliuretanos de bajo contenido residual de aldehídos.**

30 Prioridad: **19.04.2005 EP 05103107**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.06.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.06.2009**

73 Titular/es: **Ciba Holding Inc.**  
**Klybeckstrasse 141**  
**4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Goh, Chin Siong;**  
**Schrinner, Kerstin y**  
**Xanthopoulos, Pascal**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 322 776 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

Poliéter-poliol, poliéster-poliol y poliuretano de bajo contenido residual de aldehídos.

5 La presente invención se refiere un proceso para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano, que consiste en incorporar a dichos poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano una cantidad eficaz de (a) un antioxidante fenólico específico y (b) uno o más compuestos elegidos entre (i) antioxidantes amínicos, (ii) benzofuran-2-onas y (iii) fosfitos o fosfonitos o (iv) mezclas de los mismos.

10 El uso de antioxidantes fenólicos como estabilizadores de poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano ya es conocido, véase por ejemplo H. Zweifel: Plastic Additives Handbook, 5ª 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 poliol y espumas de poliuretano, que consta de un antioxidante fenólico específico y un producto de reacción de diisobuteno, 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'-dioctil-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 convierte 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, ignífugos 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 primas para la fabricación 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 poliéter-poliol, de poliéster-poliol o de poliuretano pueden contener aldehídos, por ejemplo formaldehído, acetaldehído o propionaldehído.

45 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 poliéter-poliol y poliuretano fabricados con ellos.

50 La presente invención se refiere, pues, a un procedimiento para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano que consiste en incorporar a dichos poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano una cantidad eficaz de

a) un antioxidante fenólico definido en la reivindicación 1,

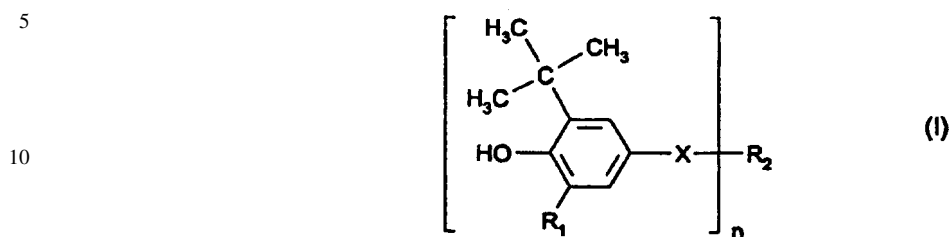
b) uno o más compuestos elegidos entre:

- 55 (i) antioxidantes amínicos,  
(ii) benzofuran-2-onas y  
60 (iii) fosfitos o fosfonitos o  
(iv) mezclas de los mismos.

65

## ES 2 322 776 T3

Los antioxidantes fenólicos empleados como componente (a) son compuestos de la fórmula I



15 en la que

$\text{R}_1$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

20  $n$  es el número 1, 2, 3 ó 4,

$\text{X}$  es metileno,



30  $\text{Y}$  es hidrógeno o  $-\text{NH}-$ ; y,

si  $n$  es el número 1,

$\text{X}$  es



40 en el que

$\text{Y}$  está unido a  $\text{R}_2$  y

45  $\text{R}_2$  es alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ ; y,

si  $n$  es 2,

50  $\text{X}$  es



en el que

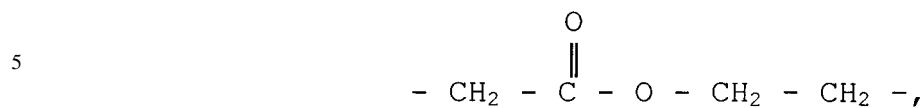
60  $\text{Y}$  está unido a  $\text{R}_2$  y

$\text{R}_2$  es alquileno  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , alquileno  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  interrumpido por oxígeno o azufre; o, si  $\text{Y}$  es  $-\text{NH}-$ ,  $\text{R}_2$  es además un enlace directo; y,

65 si  $n$  es 3,

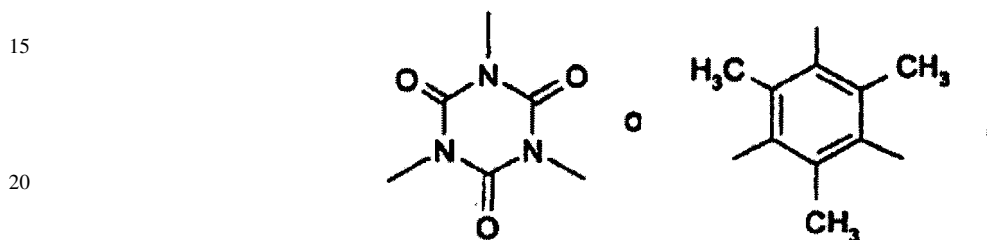
## ES 2 322 776 T3

X es metileno o



10 en el que el grupo etileno está unido a R<sub>2</sub>, y

R<sub>2</sub> es

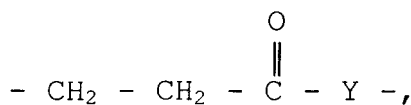


25 y,

si n es 4,

X es

30



en el que

Y está unido a R<sub>2</sub> y

40

R<sub>2</sub> es alcanotetrañlo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>,

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.

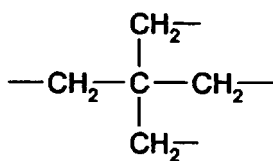
50 El alquilo que tiene un máximo de 25 átomos de carbono es un resto ramificado o sin ramificar, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 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<sub>1</sub> es metilo y tert-butilo. Una definición especialmente preferida de R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, en especial alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>. Una definición especialmente preferida de R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, en especial alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo alquilo C<sub>18</sub>.

60 El alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> es un resto ramificado o sin ramificar, por ejemplo etileno, propileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, decametileno o dodecametileno. Una definición preferida de R<sub>2</sub> es, por ejemplo, alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, en especial alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>. Una definición especialmente preferida de R<sub>2</sub> es, por ejemplo, alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, en especial alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo hexametileno.

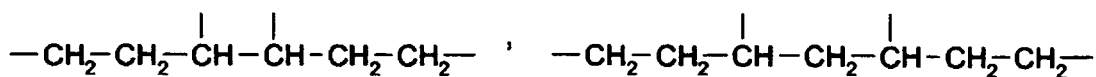
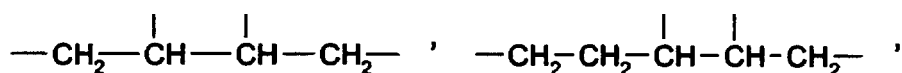
65 El alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> interrumpido por oxígeno o azufre puede estar interrumpido una o varias veces y es, por ejemplo, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)<sub>4</sub>O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-. Una definición preferida de R<sub>2</sub> es, por ejemplo, alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> interrumpido por oxígeno o azufre, en especial alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> interrumpido por oxígeno o azufre, por ejemplo alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> interrumpido por oxígeno o azufre. Un significado especialmente preferido de R<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

## ES 2 322 776 T3

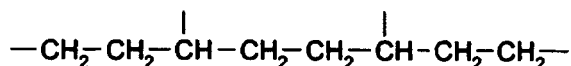
El alcanotetrafla que tiene de 4 a 10 átomos de carbono es, por ejemplo,



(pentaeritritilo),



o



Es preferido el pentaeritritilo.

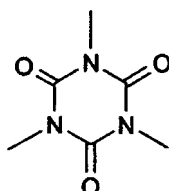
El componente (a) puede contener también mezclas de diferentes fenoles impedidos estéricamente de la fórmula I.

Un proceso de interés para prevenir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliioles, poliéster-poliioles 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, R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

Es preferido un proceso para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliioles, poliéster-poliioles o poliuretanos que contiene como componente (a) por lo menos un compuesto de la fórmula I en la que, si n es 2, R<sub>2</sub> es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alquileo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> interrumpido por oxígeno o azufre; o, si Y es -NH-, R<sub>2</sub> es además un enlace directo; y, si n es el número 3,

X es metileno,

R<sub>2</sub> es



y,

si n es el número 4,

R<sub>2</sub> es alcanotetrafla C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>.

## ES 2 322 776 T3

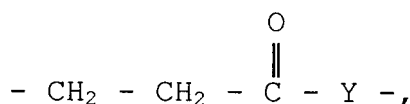
Es igualmente preferido un proceso para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano que como componente (a) contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I en la que

5  $R_1$  es metilo o tert-butilo,

n es el número 1, 2, 3 ó 4,

X es metileno o

10



15

Y es hidrógeno o -NH-; y,

si n es el número 1,

20

$R_2$  es alquilo  $C_8-C_{18}$ ; y,

si n es 2,

25

$R_2$  es alquileo  $C_4-C_8$ , o es alquileo  $C_4-C_8$  interrumpido por oxígeno; y,

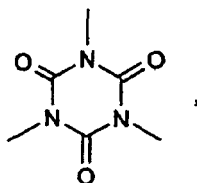
si n es el número 3,

X es metileno,

30

$R_2$  es

35



40

y,

si n es el número 4,

45

$R_2$  es alcanotetraílo  $C_4-C_6$ .

Es de interés un proceso para evitar la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano 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.

50

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-ditert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-( $\alpha$ -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.

55

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

60

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).

65

1.4. Tocoferoles, por ejemplo  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

E).

## ES 2 322 776 T3

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).

5 1.6. Alquilidenobisfenoles, por ejemplo el 2,2'-metilenobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-( $\alpha$ -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-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-( $\alpha,\alpha$ -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-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, butirato de etilenglicolbis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenilo)], bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)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.

1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo el éter de 3,5,3,5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxidibencilo, 4-hidroxi-3,5-dimetilbencil-mercaptoacetato de octadecilo, 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil-mercaptoacetato 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-hidroxibencilmercaptoacetato de isoocitilo.

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].

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.

30 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).

40 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 cálcica del 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato de monoetilo.

1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo.

45 1.13. Ésteres del ácido  $\beta$ -(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-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietyl), N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

50 1.14. Ésteres del ácido  $\beta$ -(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-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietyl), N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano.

55 1.15. Ésteres del ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietyl), N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

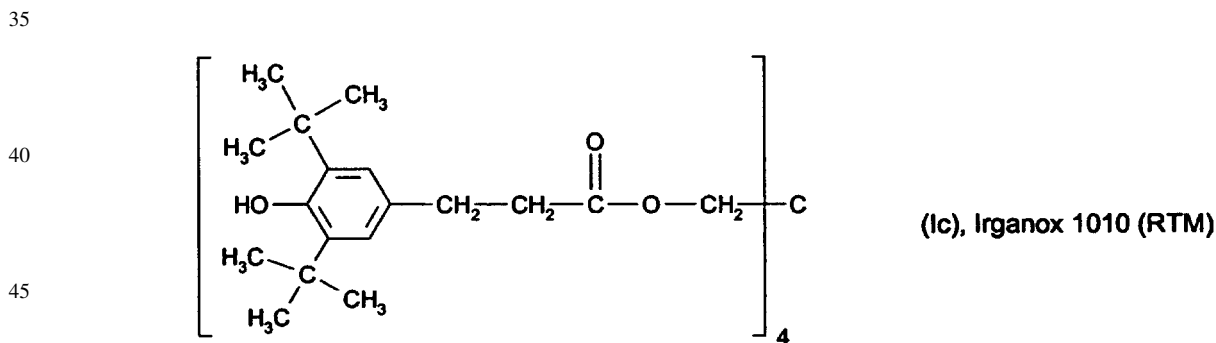
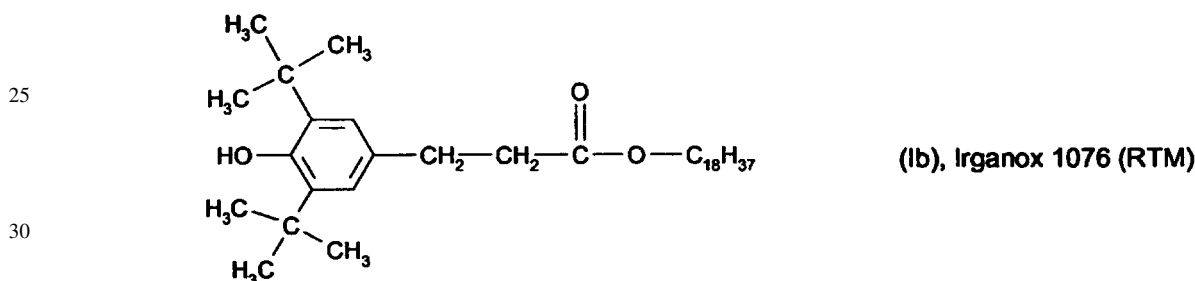
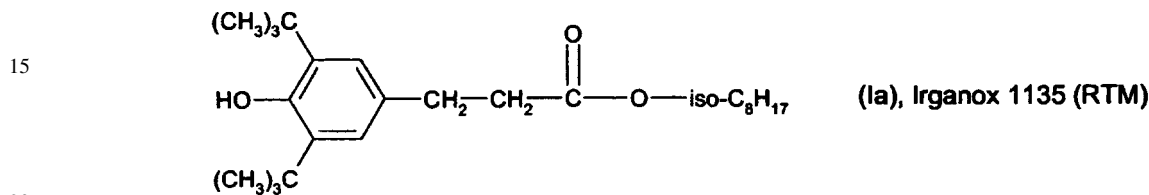
60 1.16. Ésteres del ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)acético con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietyl), N,N'-bis(hidroxietyl)oxa-

## ES 2 322 776 T3

mida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.17. Amidas del ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, p.ej. la N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propionilo)etil]oxamida (Naugard® XL-1, suministrado por Uniroyal).

Es también de interés un proceso 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.



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

Los compuestos de la fórmula I como componente (a) del nuevo proceso 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.

Los antioxidantes amínicos preferidos como componente (b)(i) son compuestos de la fórmula II



65 en la que

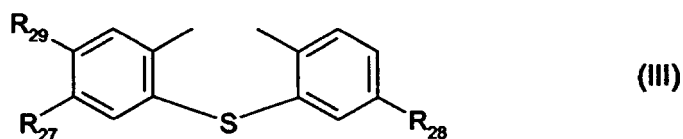
R<sub>25</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, naftilo; fenilo o naftilo sustituidos en cada caso por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o bencilo o  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, R<sub>26</sub> es fenilo, naftilo; fenilo o naftilo sustituidos



## ES 2 322 776 T3

en cada caso por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o bencilo o  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, o R<sub>25</sub> y R<sub>26</sub> forman un resto de la fórmula III

5



10

en la que

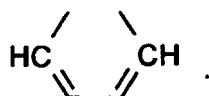
15

R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> son hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

R<sub>29</sub> es hidrógeno y

20

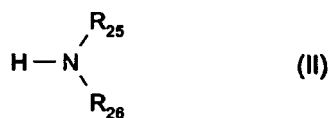
R<sub>27</sub> y R<sub>29</sub>, juntos, forman un grupo de la fórmula



25

Un proceso de interés para evitar la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano incluye a antioxidantes amínicos como componente (b)(i) por lo menos un compuesto de la fórmula II

30



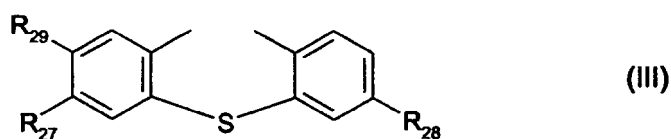
35

en la que

40

R<sub>25</sub> y R<sub>26</sub> forman un resto de la fórmula III

45



50 en la que

R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> son alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>,

55

R<sub>29</sub> es hidrógeno, o el componente (b)(i) es una mezcla industrial obtenida por reacción de difenilamina con diisobutileno, que contiene:

$\alpha$ ) difenilamina;

60

$\beta$ ) 4-tert-butildifenilamina;

$\gamma$ ) compuestos del grupo

65

i) 4-tert-octildifenilamina,

ii) 4,4'-di-tert-butildifenilamina,

iii) 2,4,4'-tris-tert-butildifenilamina,

δ) 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,

ε) 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).

Los sustituyentes alquilo sustituyentes pueden contener hasta 18 átomos de carbono. Los ejemplos típicos de tales sustituyentes son el metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo y los correspondientes isómeros ramificados, con preferencia el tert-butilo, i-octilo e i-dodecilo.

Un proceso de especial interés para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano incluye a los siguientes antioxidantes amínicos como componente (b)(i):

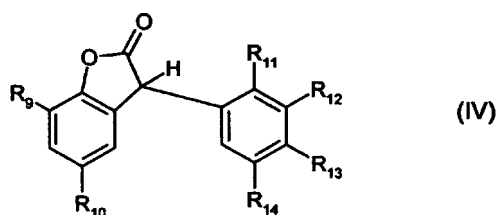
Un proceso de interés para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano contiene como componente (b)(i) los siguientes antioxidantes amínicos:

N,N'-di-isopropil-p-fenilenodiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-dici-clohexil-p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilenodiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina tert-octilada, una mezcla de tert-butil/tert-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de tert-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butil/tert-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de tert-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

Los antioxidantes amínicos recién mencionados son compuestos conocidos; muchos de ellos son productos comerciales.

Los siguientes compuestos son ejemplos de estabilizantes benzofuran-2-ona, que son especialmente indicados como componente (b)(ii) para el proceso según la invención: 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)-fenil]-benzofuran-2-ona; 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)-benzofuran-2-ona]; 5,7-di-tert-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona; 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona; 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-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.

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



en la que

R<sub>9</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

5 R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,

R<sub>11</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcanofilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

10

R<sub>13</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

R<sub>14</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.

15

El alcanofilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> es por ejemplo acetilo, propionilo, butanofilo, pentanofilo, hexanofilo, heptanofilo u octanofilo. 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.

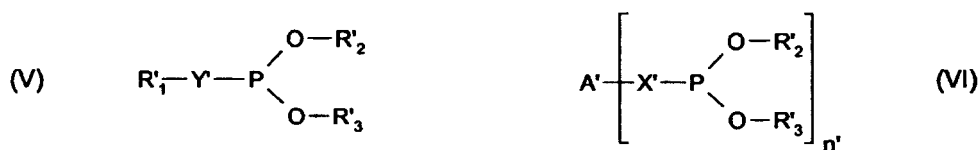
20

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.

25

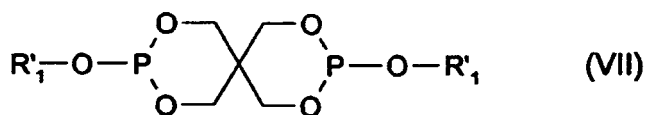
Un proceso de interés para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano incluye a fosfitos o fosfonitos como componente (b)(iii), por lo menos un compuesto de la fórmula V, VI, VII o VIII:

30



35

40

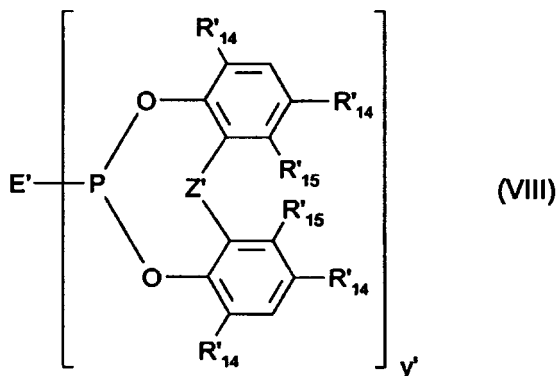


45

50

55

60



en las que

65

n' es el número 2 e y' es el número 1, 2 ó 3;

## ES 2 322 776 T3

A' es alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, p-fenileno o p-bifenileno,

E', si y' es 1, es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -OR'<sub>1</sub> o flúor;

5 E', si y' es 2, es p-bifenileno,

E', si y' es 3, es N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)<sub>3</sub>,

10 R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> con independencia entre sí son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, ciclohexilo, fenilo, o fenilo sustituido por 1-3 restos alquilo que tienen en total de 1 a 18 átomos de carbono;

R'<sub>14</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>,

R'<sub>15</sub> es hidrógeno o metilo;

15 X' es un enlace directo,

Y' es oxígeno,

20 Z' es un enlace directo o -CH(R'<sub>16</sub>)-, y

R'<sub>16</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

25 Es también de interés un proceso para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano que, como componente (b)(iii), contiene por lo menos un fosfito o fosfonito de la fórmula V, VI, VII o VIII, en las que:

n' es el número 2 e y' es el número 1 ó 3;

30 A' es p-bifenileno,

E', si y' es 1, es alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> o flúor,

E', si y' es 3, es N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)<sub>3</sub>,

35 R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> con independencia entre sí son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, o son fenilo sustituido por 2 ó 3 restos alquilo que tienen en total de 2 a 12 átomos de carbono;

R'<sub>14</sub> es metilo o tert-butilo;

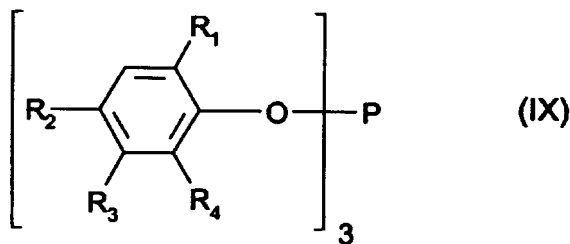
40 R'<sub>15</sub> es hidrógeno;

X' es un enlace directo;

45 Y' es oxígeno; y

Z' es un enlace directo, metileno o -CH(CH<sub>3</sub>)-.

50 Es especialmente preferido un proceso para impedir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano que, como componente (b)(iii), contiene por lo menos a fosfito de la fórmula IX



en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> con independencia entre sí son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, ciclohexilo o fenilo, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> con independencia entre sí son hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5

Los siguientes compuestos son ejemplos de fosfitos y fosfonitos orgánicos, que son especialmente indicados como componente (b)(iii) para el nuevo proceso.

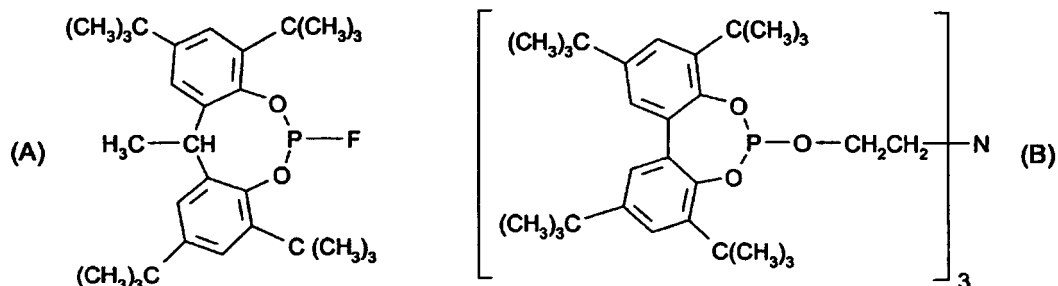
Fosfito de trifenilo, fosfitos de difenil-alquilo, fosfitos de fenil-dialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de tri-  
 10 laurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearil-pentaeritrita, fosfito de tris(2,4-di-tert-butilfenilo) (Irgafos<sup>®</sup> 168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), difosfito de diisodocil-pentaeritrita, difosfito de bis(2,4-di-tert-butilfenil)-pentaeritrita (fórmula D), difosfito de bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)-pentaeritrita (fórmula E), difosfito de bisisodociloxipentaeritrita, disfosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)-pentaeritrita, difosfito de bis(2,4,6-tri-tert-butilfenil)pentaeritrita, trifosfito de triestearil-sorbita, 4,4'-bifenilendifosfonito de tetrakis(2,4-di-tert-butilfenilo) (Irgafos<sup>®</sup> P-EPQ, Ciba Specialty Chemicals Inc., fórmula H),  
 15 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina (fórmula C), 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12-metildibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina (fórmula A), fosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilo (fórmula G).

Son especialmente preferidos los siguientes fosfitos y fosfonitos:

20

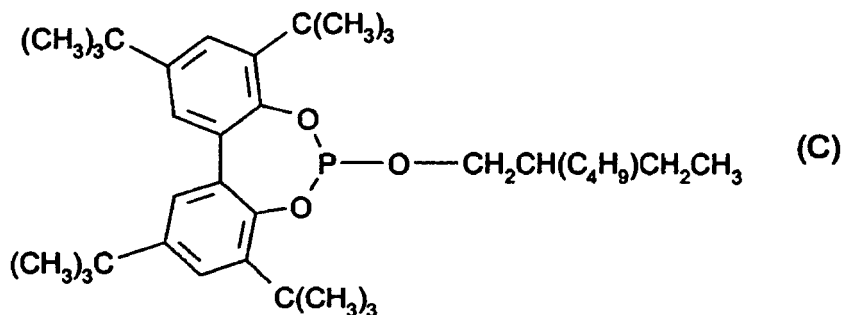
fosfito de tris(2,4-di-tert-butilfenil) (Irgafos<sup>®</sup> 168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), fosfito de tris(nonilfenilo),

25



35

40

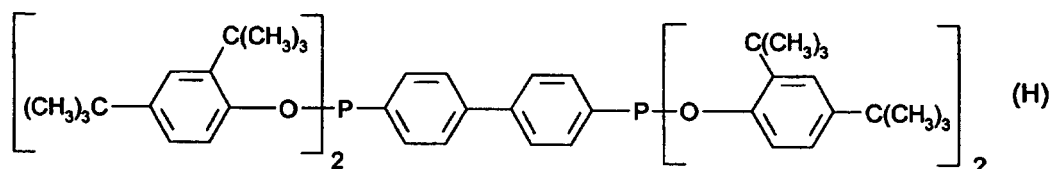
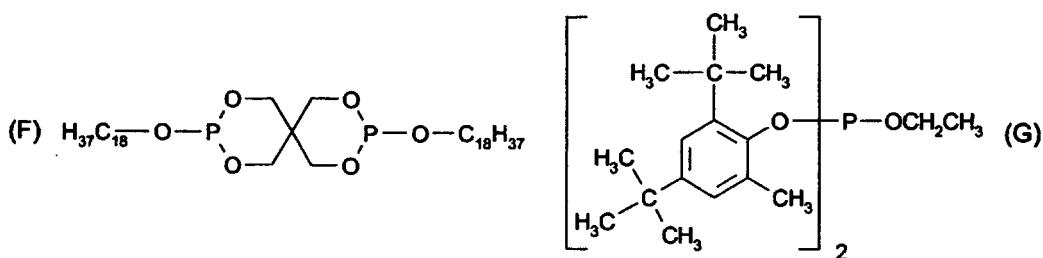
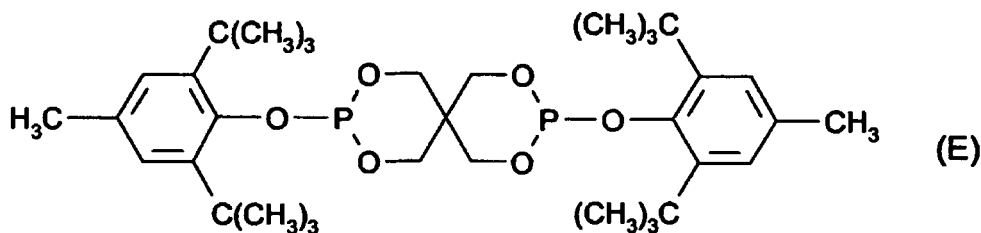
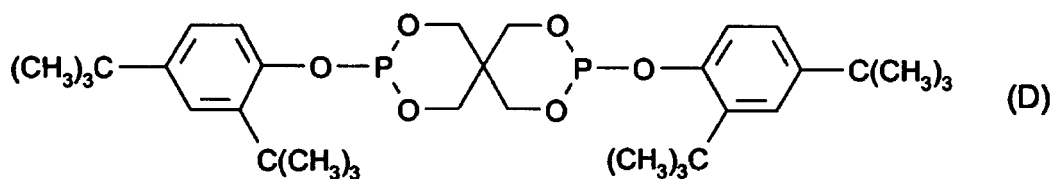


50

55

60

65



50 Son muy especialmente preferidos el fosfito de tris(2,4-di-tert-butilfenilo) [Irgafos<sup>®</sup> 168, Ciba Specialty Chemicals Inc.], el fosfito de bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilo [Irgafos<sup>®</sup> 38, Ciba Specialty Chemicals Inc., fórmula (G)], difosfito de bis(2,4-di-tert-butilfenil)-pentaeritrita [Irgafos<sup>®</sup> 126, Ciba Specialty Chemicals Inc., fórmula (D)] o 4,4'-bifenilodifosfonito de tetrakis(2,4-di-tert-butilfenilo) [Irgafos<sup>®</sup> P-EPQ, Ciba Specialty Chemicals Inc., fórmula (H)].

55 Los fosfitos y fosfonitos orgánicos recién mencionados son compuestos conocidos; muchos de ellos son productos comerciales.

60 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.

65 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-poliolios 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).

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

## ES 2 322 776 T3

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 epíclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de  $\text{BF}_3$ , 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, amoníaco o aminas, por ejemplo etilenglicol, propilen-1,3- y -1,2-glicol, trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, etanolamina o etilendiamina. Los poliéteres de sucrosa también con 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.

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.

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.

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.

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-polimetileno-poliisocianatos 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").

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 polioliol 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.

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

## ES 2 322 776 T3

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.

5 El componente (a) se añade con preferencia a los poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano 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 poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano que se pretende estabilizar.

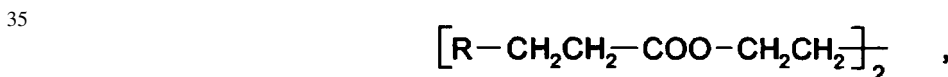
10 El componente (b) se añade con preferencia a los poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano a estabilizar en una cantidad del 0,01 al 10%, en particular del 0,01 al 5%, por ejemplo del 0,01 al 2%, porcentaje referido al peso de los poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano a estabilizar.

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

1. *Ácido ascórbico* (vitamina C)

20 2. *Absorbentes UV y estabilizadores a la luz*

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-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;



40 en el que R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.

45 2.2. *2-Hidroxibenzofenonas*, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 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-butilbenzoil)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  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difetilacrilato de etilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difetilacrilato de isooctilo,  $\alpha$ -carboximetoxicinamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato de butilo,  $\alpha$ -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-( $\beta$ -carbometoxi- $\beta$ -cianovinil)-2-metilindolina, tetra( $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difetilacrilato 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-butilbencilfosfónico, los complejos de níquel con cetoximas, p.ej. con la 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, los complejos de níquel con 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

65 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-hidroxi-4-hidroxipiperidina y ácido succíni-



co, los productos de condensación lineales o cíclicos de la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametenodiamina 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-butanotetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazina), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil)malonato 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 cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametenodiamina 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)hexametenodiamina 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-espiro[4.5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4.5]decano y epíclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxocarbonil-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametenodiamina, un diéster del ácido 4-metoximetilenoalónico 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/ $\alpha$ -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-hidroxi)etilamino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; nº de reg. CAS [106917-31-1], 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidina-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazina-3-on-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazina-3-on-4-il)amino)-s-triazina.

2.7. *Oxamidas*, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-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.

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-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)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-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)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-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

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'-diacetiladipoil-dihidrazida, 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-dilaurilhidroxilamina, 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. *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.

6. *Tiosinergistas*, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo o disulfuro de diestearilo.

## ES 2 322 776 T3

7. *Destructores de peróxidos*, por ejemplo los ésteres del ácido  $\beta$ -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, de estearilo, de miristilo o de tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetrakis( $\beta$ -dodecilmercapto)propionato de pentaeritrita.

5 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.

10 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.

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

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

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

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 poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretanos.

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

### Ejemplo 1

#### 30 Estabilización de poliéter-poliol

Se disuelve la mezcla de estabilizadores que se indica en la tabla 1 en 160 g de un poliéter-poliol [Petol 46-3MB (RTM) (poliéter-poliol 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 poliéter-poliol 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  $\mu$ 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.

TABLA 1

45

ej.	estabilizante	formaldehído (ppm)			acetaldehído (ppm)			propionaldehído (ppm)		
		después de días			después de días			después de días		
		0	2	5	0	2	5	0	2	5
1a <sup>a)</sup>	ninguno	1,2	6,8	18	3,6	24	99	2,8	4,1	11
1b <sup>a)</sup>	0,1% Irganox 1135 <sup>c)</sup>	1,6	2,5	5,4	3,7	6,6	13	2,7	2,6	2,5
1c <sup>b)</sup>	0,1% mezcla 1 <sup>d)</sup>	1,4	1,7	1,8	3,6	4,3	4,6	2,7	2,5	2,5
1d <sup>b)</sup>	0,1% mezcla 2 <sup>e)</sup>	1,2	2,4	4,6	3,4	5,6	11	2,7	2,6	2,5
1e <sup>b)</sup>	0,1% mezcla 3 <sup>f)</sup>	1,4	2,3	2,7	3,9	5,6	6,3	2,7	2,4	2,4
1f <sup>b)</sup>	0,1% mezcla 4 <sup>g)</sup>	1,4	2,9	7,2	3,4	6,5	17	2,6	2,5	2,4

65

ES 2 322 776 T3

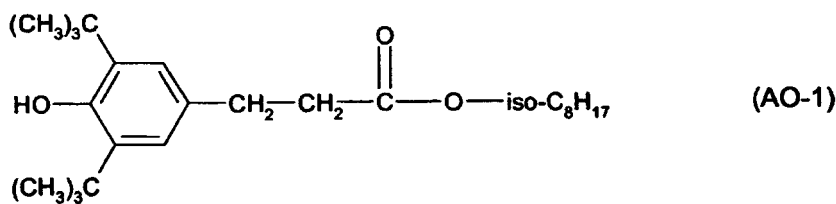
TABLA 2

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

a) Ejemplo comparativo

b) Ejemplo según la invención.

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



d) La mezcla 1 es una mezcla de 2 partes de Irganox 1135<sup>e)</sup> y 1 parte de Irganox 5057<sup>h)</sup>.

e) La mezcla 2 es una mezcla de 7 partes de Irganox 1135<sup>e)</sup>, 1 parte de Irgafos 38<sup>i)</sup> y 1 parte de Irganox HP 136<sup>j)</sup>.

f) La mezcla 3 es una mezcla de 10 partes de Irganox 1135<sup>e)</sup>, 3 partes de Irganox 5057<sup>h)</sup> y 1 parte de PS-1<sup>k)</sup>.

g) La mezcla 4 es una mezcla de 7 partes de Irganox 1135<sup>e)</sup>, 1 parte de Irgafos 38<sup>i)</sup> y 1 parte de PS-1<sup>k)</sup>.

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

α) difenilamina;

β) 4-tert-butildifenilamina;

γ) compuestos del grupo

i) 4-tert-octildifenilamina,

ii) 4,4'-di-tert-butildifenilamina,

iii) 2,4,4'-tris-tert-butildifenilamina,

δ) 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,

ε) compuestos del grupo

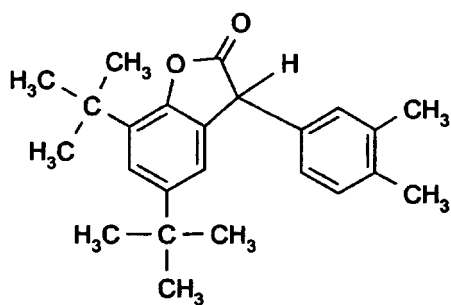
i) 4,4'-di-tert-octildifenilamina,

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

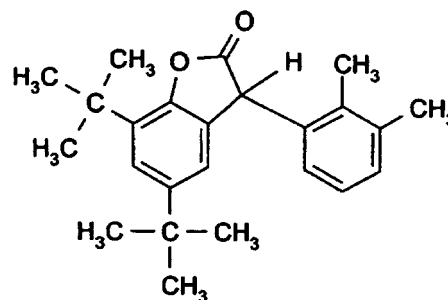
en la que están presentes como máximo el 5% en peso del componente α), del 8 al 15% en peso del componente β), del 24 al 32% en peso del componente γ), del 23 al 34% en peso del componente δ) y del 21 al 34% en peso del componente ε).

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

15 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.

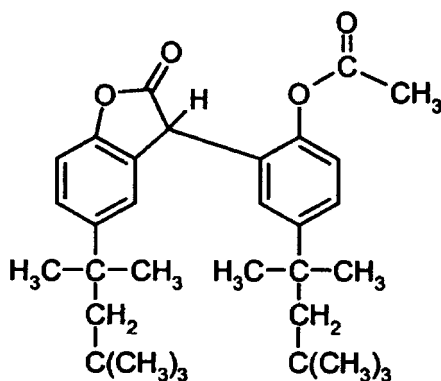


(IVa)



(IVb)

k) El PS-1 es la 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona de la fórmula IVc.



(IVc)

REIVINDICACIONES

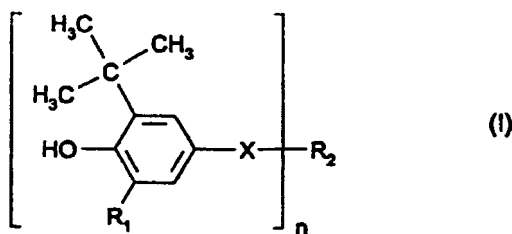
1. Un proceso para prevenir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano que consiste en incorporar a dichos poliéter-poliol, poliéster-poliol o poliuretano una cantidad eficaz de

a) un antioxidante fenólico,

b) uno o más compuestos elegidos entre:

- (i) antioxidantes amínicos,
- (ii) benzofuran-2-onas y
- (iii) fosfitos o fosfonitos o
- (iv) mezclas de los mismos.

En el que los antioxidantes fenólicos empleados como componente (a) son compuestos de la fórmula I



en la que

R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

n es el número 1, 2, 3 ó 4,

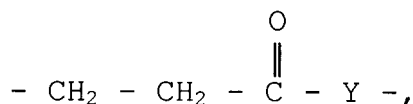
X es metileno,



Y es hidrógeno o -NH-; y,

si n es el número 1,

X es



en el que

Y está unido a R<sub>2</sub> y

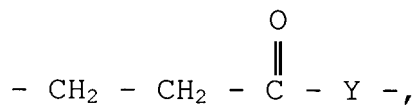
R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>; y,

si n es 2,

ES 2 322 776 T3

X es

5



en el que

10

Y está unido a R<sub>2</sub> y

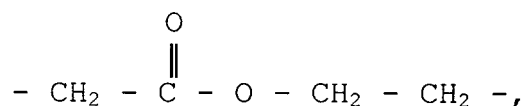
R<sub>2</sub> es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquileo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> interrumpido por oxígeno o azufre; o, si Y es -NH-, R<sub>2</sub> es además un enlace directo; y,

15

si n es 3,

X es metileno o

20

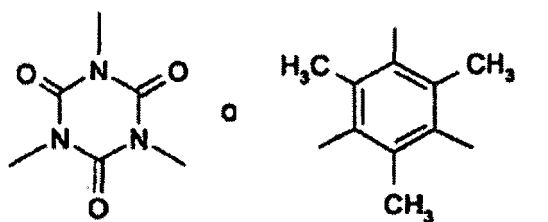


25

en el que el grupo etileno está unido a R<sub>2</sub>, y

R<sub>2</sub> es

30



35

40

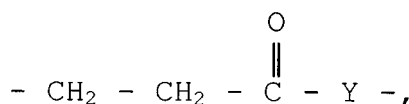
y,

45

si n es 4,

X es

50



55

en el que

Y está unido a R<sub>2</sub> y

60

R<sub>2</sub> es alcanotetraílo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>,

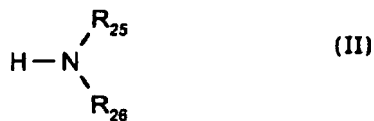
o en el que el antioxidante fenólico utilizado como componente (a) se elige entre el grupo formado por los ésteres del ácido β-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, los ésteres del ácido β-(5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- 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.

65

ES 2 322 776 T3

2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el componente (b)(i) es un compuesto de la fórmula II

5



10

en la que

15

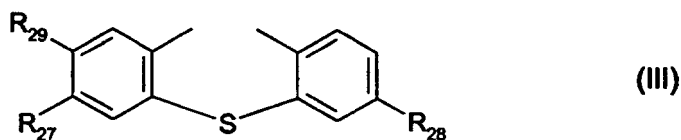
R<sub>25</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, naftilo; fenilo o naftilo sustituidos en cada caso por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o bencilo o  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo,

20

R<sub>26</sub> es fenilo, naftilo; fenilo o naftilo sustituidos en cada caso por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o bencilo o  $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilo, o

R<sub>25</sub> y R<sub>26</sub> forman un resto de la fórmula III

25



30

en la que

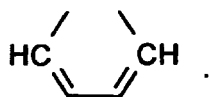
R<sub>27</sub> y R<sub>28</sub> son hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

R<sub>29</sub> es hidrógeno y

35

R<sub>27</sub> y R<sub>29</sub>, juntos, forman un grupo de la fórmula

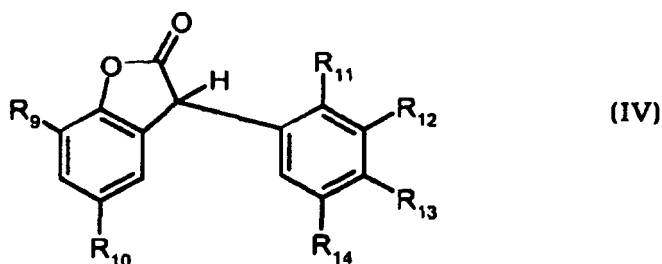
40



45

3. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el componente (b)(ii) es un compuesto de la fórmula IV

50



55

60

en la que

R<sub>9</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>,

65

R<sub>11</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcanóilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>,

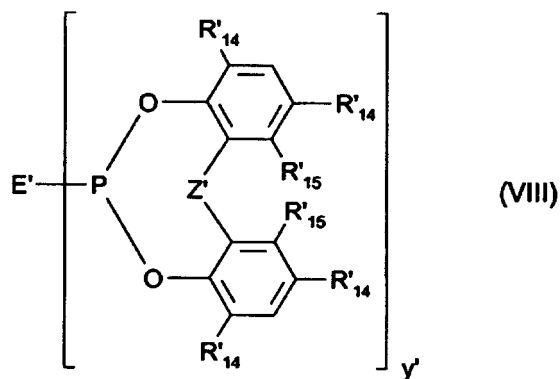
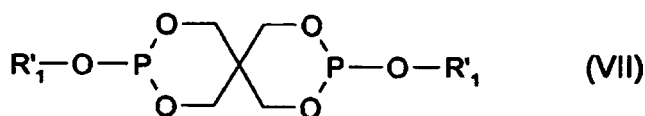
R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

# ES 2 322 776 T3

R<sub>13</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

R<sub>14</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.

4. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el componente (b)(iii) es un compuesto de las fórmulas V, VI, VII o VIII:



en las que

n' es el número 2 e y' es el número 1, 2 ó 3;

A' es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, p-fenileno o p-bifenileno,

E', si y' es 1, es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -OR'<sub>1</sub> o flúor;

E', si y' es 2, es p-bifenileno,

E', si y' es 3, es N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)<sub>3</sub>,

R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> con independenciam entre sí son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, ciclohexilo, fenilo, o fenilo sustituido por 1-3 restos alquilo que tienen en total de 1 a 18 átomos de carbono;

R'<sub>14</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>,

R'<sub>15</sub> es hidrógeno o metilo;

X' es un enlace directo,

Y' es oxígeno,

Z' es un enlace directo o -CH(R'<sub>16</sub>)-, y



## ES 2 322 776 T3

R'<sub>16</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5. Un proceso 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 poliéter-polióles, poliéster-polióles o poliuretanos.

5

6. Un proceso 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 poliéter-polióles, poliéster-polióles o poliuretanos.

10

7. Un proceso según la reivindicación 1, que, a parte de los componentes (a) y (b), consiste en la adición de otros  
aditivos.

8. Un proceso según la reivindicación 7, que como otros aditivos contiene estabilizantes a la luz.

15

9. Uso de una mezcla de componentes (a) y (b) definidos en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8 para  
prevenir la formación de contaminantes aldehídicos en poliéter-polióles, poliéster-polióles o poliuretanos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65