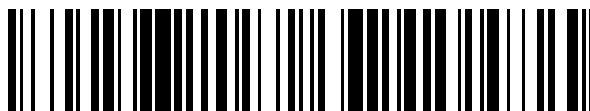


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 653**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C07C 69/732 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2004** **E 04819689 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 1689799**

54 Título: **Estabilización de poliéter polioles, poliéster polioles y poliuretanos**

30 Prioridad:

04.12.2003 EP 03104540

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

03.05.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

MÄDER, DIETMAR;
SCHRINNER, KERSTIN y
XANTHOPOULOS, PASCAL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 568 653 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

Estabilización de poliéter polioles, poliéster polioles y poliuretanos

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden un poliéter poliol, un poliéster poliol o un poliuretano susceptible de degradación oxidativa, térmica o inducida por luz, como estabilizador un grupo específico de antioxidantes fenólicos líquidos y como estabilizadores de procesamiento bezofuranonas, fosfitos, fosfonitos o fenotiazinas.

Se conoce el uso de antioxidantes fenólicos como estabilizadores para poliéter polioles, poliéster polioles o poliuretanos, por ejemplo, de H. Zweifel; Plastic Additives Handbook, 5ª edición, Hanser Publishers, Múnich, páginas 88 - 109 (2001).

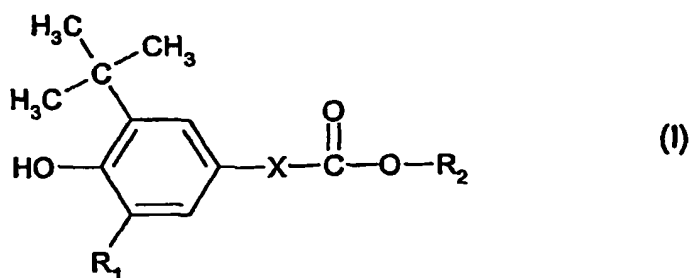
Los estabilizadores conocidos no satisfacen en todos los aspectos los altos requisitos que se requiere que cumpla un estabilizador, especialmente con respecto a vida útil de almacenamiento, absorción de agua, sensibilidad a hidrólisis, estabilización en proceso, propiedades de color, volatilidad, comportamiento de migración, compatibilidad y mejora en la protección frente a la luz. Adicionalmente, existe una fuerte demanda por parte de la industria de la automoción de reducir significativamente la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) y especialmente emisiones gaseosas (neblina). A menudo las emisiones gaseosas también están relacionadas con el fenómeno de "empañamiento", donde materiales volátiles evaporados pueden condensarse en parabrisas de automóviles conduciendo a depósitos en las ventanas. Además, los usuarios finales de espuma de respaldo para camas, muebles y alfombras también están presionando a los fabricantes de espuma en bloques flexibles. Coaditivos tales como catalizadores, tensioactivos, retardadores de la llama y antioxidantes contribuyen a las emisiones de las espumas de poliuretano. Las fuentes principales de COV son aditivos como tensioactivos de silicona y catalizadores de amina. El estado de la técnica para la estabilización de bloques de espuma flexibles se basa en combinaciones de fenoles impedidos y aminas aromáticas secundarias. Especialmente los antioxidantes fenólicos líquidos contribuyen a las emisiones gaseosas (neblina).

La presente invención se refiere a un grupo específico de antioxidantes fenólicos líquidos con una contribución extremadamente baja al empañamiento.

La presente invención proporciona por tanto composiciones que comprenden

(a) un poliéter poliol, un poliéster poliol o un poliuretano susceptible de degradación oxidativa, térmica o inducida por luz; y

(b) al menos un compuesto líquido de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₄,

R₂ es un alquilo C₁₂-C₂₅ ramificado, y

X es alquileno C₁-C₈ o alquileno C₂-C₈ sustituido con alquilo C₁-C₄; y

(c) como estabilizadores de procesamiento bezofuranonas, fosfitos, fosfonitos o fenotiazinas.

Alquilo que tiene hasta 4 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o terc-butilo. Una de las definiciones preferidas para R, es metilo o terc-butilo.

Alquilo que tiene entre 12 y 25 átomos de carbono es un radical ramificado, por ejemplo 2-butil-1-octanol, 2-butil-1-nonanol, 2-butil-1-decanol, 2-butil-1-undecanol, 2-butil-1-dodecanol, 2-butil-1-octadecanol, 2-pentil-1-octanol, 2-pentil-1-nonanol, 2-pentil-1-decanol, 2-pentil-1-undecanol, 2-pentil-1-dodecanol, 2-pentil-1-octadecanol, 2-hexil-1-octanol, 2-hexil-1-nonanol, 2-hexil-1-decanol, 2-hexil-1-undecanol, 2-hexil-1-dodecanol, 2-hexil-1-octadecanol, 2-heptil-1-octanol, 2-heptil-1-nonanol, 2-heptil-1-decanol, 2-heptil-1-undecanol, 2-heptil-1-dodecanol, 2-heptil-1-octadecanol, 2-octil-1-octanol, 2-octil-1-nonanol, 2-octil-1-decanol, 2-octil-1-undecanol, 2-octil-1-dodecanol o 2-octil-1-octadecanol. Una definición preferida para R₂ es 2-hexil-1-decanol y 2-octil-1-dodecanol.

Alquileo C₁-C₈ es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno u octametileno. Una definición preferida para X es alquileo C₁-C₄, especialmente etileno.

Alquileo C₁-C₈ sustituido con alquilo C₁-C₄ es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo etilideno, 1-metiletileno, 2-metiletileno, 1-metilpropileno o 2-metilpropileno. Una definición preferida para X es 1-metiletileno o 2-metiletileno.

Compuestos preferidos de fórmula I son aquellos en los que

R₁ es metilo o terc-butilo,

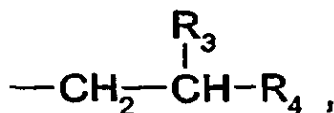
R₂ es un alquilo C₁₄-C₂₅ ramificado, y

X es alquileo C₁-C₄ o un alquileo C₂-C₄ sustituido con metilo.

Otros compuestos preferidos de fórmula I son aquellos en los que X es etileno.

De especial interés son compuestos de fórmula I en los que R₂ es un alquilo C₁₅-C₂₂ ramificado.

Preferiblemente, R₂ es



en la que

R₃ es alquilo C₃-C₁₈, y

R₄ es alquilo C₅-C₂₀; con la condición de que la suma de los átomos de carbono de R₃ y R₄ sea de desde 10 hasta 23.

También son de interés compuestos de fórmula I en los que

R₁ es metilo o terc-butilo,

R₂ es un alquilo C₁₆-C₂₀ ramificado, y

X es etileno.

Los compuestos de fórmula I pueden prepararse de manera conocida *per se*, por ejemplo mediante esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol.

Los compuestos de fórmula I son adecuados como estabilizadores para poliéter polioles, poliéster polioles o poliuretanos frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por luz y como reductores de la contribución al empañamiento de los polímeros.

Los compuestos de fórmula I se usan asimismo para la producción de poliuretano, especialmente para preparar espumas de poliuretano flexibles. En este contexto las composiciones novedosas y los productos producidos a partir de las mismas están protegidos eficazmente frente a la degradación. En particular, se evita la prevulcanización durante la producción de espuma. Preferiblemente, se añaden posteriormente fosfitos tales como por ejemplo fosfito de difenilisodécilo (DPDP) o fosfito de fenildiisodécilo (PDDP) como antioxidantes o sistemas de antiprevulcanización a los poliéter polioles estabilizados con base en el cabezal de mezclado antes de la

espumación en concentraciones relativas altas (hasta el 1,5% en peso basado en el poliéter poliol).

Los poliuretanos se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar poliéteres, poliésteres y polibutadienos que contienen grupos hidroxilo terminales con poliisocianatos alifáticos o aromáticos.

5 Se sabe que los poliéteres y poliésteres tienen grupos hidroxilo terminales y se preparan, por ejemplo, polimerizando epóxidos tales como 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 reacción de adición de estos epóxidos, solos o como una mezcla o en sucesión, con componentes de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes, amoníaco o aminas, por ejemplo etilenglicol, propilen-1,3- y -1,2-glicol, trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, etanolamina o etilendiamina. También son adecuados poliéteres de sacarosa
10 según la invención. En muchos casos se da preferencia a aquellos poliéteres que contienen predominantemente (hasta el 90% en peso, basado en todos los grupos OH presentes en el poliéter) grupos OH primarios. Además, son adecuados poliéteres modificados mediante polímeros de vinilo, tal como se forman, por ejemplo, polimerizando estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres, como lo son polibutadienos que contienen grupos OH.

15 Estos compuestos tienen generalmente pesos moleculares de 40 y son compuestos de polihidroxilo, especialmente compuestos que contienen desde dos hasta ocho grupos hidroxilo, especialmente aquellos de peso molecular de desde 800 hasta 10.000, preferiblemente desde 1000 hasta 6000, por ejemplo poliéteres que contienen al menos 2, generalmente de 2 a 8, pero preferiblemente de 2 a 4, grupos hidroxilo, tal como se conocen para la preparación de poliuretanos homogéneos y poliuretanos celulares.

20 Naturalmente, es posible emplear mezclas de los compuestos anteriores que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, en particular con un peso molecular de 400 – 10.000.

Poliisocianatos adecuados son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, por ejemplo diisocianato de etileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,12-diisocianato de dodecano, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano y también cualquier mezcla deseada de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato de hexahidrotolileno y también cualquier mezcla deseada de estos isómeros, hexahidro 1,3- y/o 1,4-diisocianato de fenileno, perhidro 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno, y también cualquier mezcla deseada de estos isómeros, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4',4'-triisocianato de trifenilmetano, poliisocianatos de polifenil-polimetileno tal como se obtienen mediante condensación de anilina-formaldehído seguido por fosgenización, isocianatos de m- y p-isocianatofenilsulfonilo, poliisocianatos de arilo 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 acilados, poliisocianatos que contienen grupos biuret, poliisocianatos que contienen grupos éster, productos de reacción de los isocianatos mencionados anteriormente con acetales, y poliisocianatos que contienen radicales de ácidos grasos
35 poliméricos.

También es posible emplear residuos de destilación que contienen grupos isocianato tal como están o disueltos en uno o más de los poliisocianatos mencionados anteriormente, que se obtienen en el transcurso de la preparación industrial de isocianatos. Adicionalmente es posible usar cualquier mezcla deseada de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

40 Se da preferencia particular en general a los poliisocianatos que se obtienen fácilmente de manera industrial, por ejemplo 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno y cualquier mezcla deseada de estos isómeros ("TDI"), poliisocianatos de polifenil-polimetileno tal como se preparan mediante condensación de anilina-formaldehído seguido por fosgenización ("MDI en bruto"), y poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, uretano, alofanato, isocianurato, urea o biuret ("poliisocianatos modificados").

45 Las espumas de poliuretano se preparan preferiblemente a partir de componentes de partida líquidos, o bien se hacen reaccionar los materiales de partida entre sí mezclándose juntos en un procedimiento de una etapa, o bien preparándose en primer lugar un preaducto que contiene grupos NCO que se forman a partir de un poliol y un exceso de poliisocianato y después espumándose, normalmente mediante reacción con agua.

50 En la preparación de espumas, la espumación a menudo se lleva a cabo en moldes. En ese caso, la mezcla de reacción se deposita en un molde. Materiales de molde adecuados son metales, normalmente aluminio, o plásticos, normalmente resinas epoxídicas. En el molde, la mezcla de reacción espumable se espuma y forma el artículo moldeado. El moldeo de espuma puede llevarse a cabo de manera que la pieza moldeada tenga una estructura de superficie celular o, alternativamente, de manera que la pieza moldeada tenga una piel densa y un núcleo celular. En este sentido, es posible colocar en el molde una cantidad suficiente de mezcla de reacción espumable para que la
55 espuma obtenida llene el molde de manera exacta. Sin embargo, también es posible colocar más mezcla de

reacción espumable en el molde de la que se requiere para llenar el interior del molde con espuma. En este último caso, por tanto, se lleva a cabo la operación con sobrecarga.

En el caso del moldeo de espuma, se usan agentes de liberación externos, normalmente aceites de silicona, a menudo de manera concomitante. Sin embargo, también es posible usar los denominados agentes de liberación internos, opcionalmente en mezcla con agentes de liberación externos. También es posible usar espumas de curado en frío. Naturalmente, las espumas pueden prepararse alternativamente mediante espumación de bloques o mediante el procedimiento de cinta transportadora doble conocido. Estos procedimientos pueden usarse para preparar espumas de poliuretano flexibles, semiflexibles o duras. Las espumas encuentran las utilidades conocidas para tales productos, por ejemplo como colchones y relleno en las industrias automovilística y del mueble, así como para la fabricación de accesorios, tal como se usan en la industria automovilística, y finalmente como composiciones de aislamiento acústico y como composiciones para el aislamiento frente al calor y de aislamiento frente a bajas temperaturas, por ejemplo en el sector de la construcción o en la industria de refrigeración, o en la industria textil, por ejemplo como hombreras.

Los compuestos de fórmula I se añaden preferiblemente al polímero que va estabilizarse en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10%, en particular de desde el 0,01 hasta el 5%, por ejemplo de desde el 0,01 hasta el 2%, basándose en el peso del polímero que va a estabilizarse.

Además de los componentes (a) y (b), las composiciones novedosas pueden comprender además coestabilizadores (aditivos) tales como, por ejemplo, los siguientes:

1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetil-fenol, 2,6-diocadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las 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.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-diociltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-diociltiometil-6-metilfenol, 2,4-diociltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

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

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

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).

1.6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butil-fenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, mercaptoacetato de octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilo, mercaptoacetato de tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, ditiotereftalato de bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), sulfuro de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), mercaptoacetato de isoocil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo malonato de dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencilo), malonato de di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencilo), malonato de didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-

terc-butil-4-hidroxibencilo), malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo).

1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.

1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo).

1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo fosfonato de dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dietil-3,5-diterc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilo, la sal de calcio del éster monoetílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

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

1.13. Ésteres del ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.14. Ésteres del ácido β-(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)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-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo)-1,1-dimetil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano.

1.15. Ésteres del ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietil), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono o polihidroxilados, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietil), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.17. Amidas del ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionilo)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).

1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamilo)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilamino-metilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-o 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 terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y

dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, dinonilfenotiazina, mono-nonilfenotiazina, una mezcla de nonilfenotiazina mono- y dialquilada, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, una mezcla de una de las difenilaminas sustituidas o no sustituidas dadas a conocer anteriormente con una de las fenotiazinas sustituidas o no sustituidas dadas a conocer anteriormente.

2. Absorbentes de UV y estabilizadores frente a la luz

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-diterc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarbonil-etil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂, en el que R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas y formamidinas, por ejemplo las 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenonas; N-alquil-N,N'-diarilformamidinas, por ejemplo, éster 4-[[[(metilfenilamino)metilen]amino]etilico del ácido benzoico [Tinuvin 101 (RTM), Ciba Specialty Chemicals Inc.]; éster 4-[[[(etilfenilamino)metilen]amino]etilico del ácido benzoico; éster 3-(4-metoxifenil)-2-etilhexilico del ácido 2-propenoico [Uvinul 3088 (RTM), BASF]; éster 2-ciano-3,3-difenil-etílico del ácido 2-propenoico [Uvinul 3035 (RTM), BASF]; o éster 2-ciano-3,3-difenil-2-etilhexilico del ácido 2-propenoico [Uvinul 3039 (RTM), BASF].

2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.

2.4. Acrilatos, por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isooctilo, 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 y N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 ó 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres monoalquílicos, por ejemplo el éster metílico o etílico del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

2.6. Aminas impedidas estéricamente, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, triacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilo, tetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano, 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, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil), 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), condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado 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 condensado 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)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-

tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tri-cloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (n.º de reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (n.º 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 epiclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster del ácido 4-metoximetilenmalónico 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 de anhídrido del ácido maleico-copolímero de α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas disustituidas con o- y p-metoxilo y mezclas de oxanilidas disustituidas con o- y p-etoxilo.

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-propil-oxifenil)-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-hidroxi-3-propoxi)-2-hidroxi-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-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-hidroxi-3-propoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxi-3-propiloxi]fenil]-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-salicilolhidrazina, N,N'-bis(salicilol)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-salicilolamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalildihidrazida, oxanilida, isoftaloildihidrazida, sebacoilbisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoidihidrazida, N,N'-bis(salicilol)oxalildihidrazida, N,N'-bis(salicilol)tiopropionildihidrazida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenilfosfito, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurylfosfito, trioctadecilfosfito, diestearilpentaeritritoldifosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, diisododecylpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, diisododeciloxipentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, triestearilsorbitoltrifosfito, tetrakis(2,4-diterc-butilfenil)-4,4'-bifenildifosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilfosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrido-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-diethylhidroxilamina, 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-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

6. Nitronas, por ejemplo N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-ocatadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-hepta-decilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

7. Tiosinergistas, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de diestearilo.

8. Eliminadores de peróxido, por ejemplo ésteres del ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercapto-bencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, disulfuro de dioctadecilo, tetrakis(p-dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

9. Coestabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato 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 de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

5 10. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, bombillas de vidrio, asbesto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos de metales, negro de carbono, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

11. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de soplado.

10 12. Bezofuranonas e indolinonas, por ejemplo las dadas a conocer en los documentos U.S. 4.325.863; U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839; EP-A-0591102 o EP-A-1291384 ó 3-[4(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona o 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona.

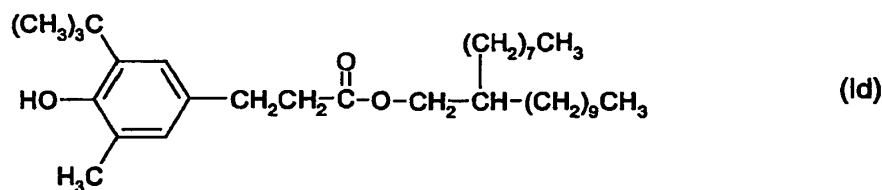
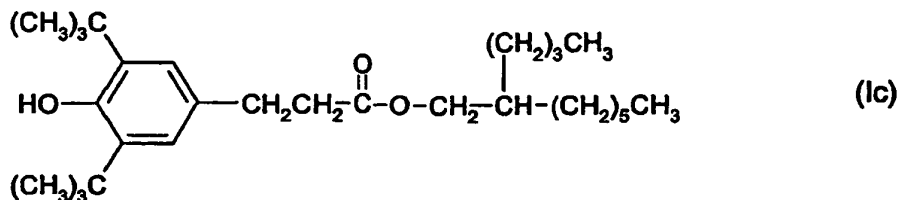
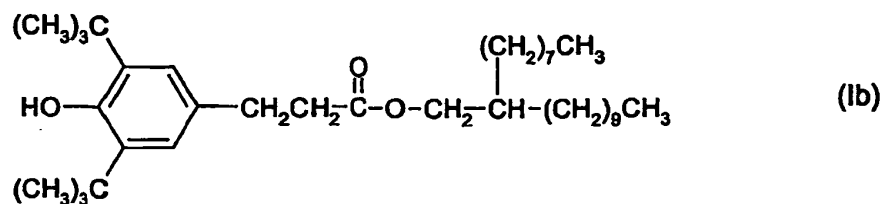
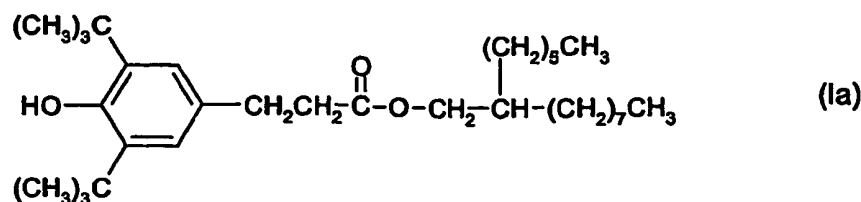
Los coestabilizadores se añaden, por ejemplo, en una concentración del 0,01 al 10%, en relación con el peso total del polímero sintético que va a estabilizarse.

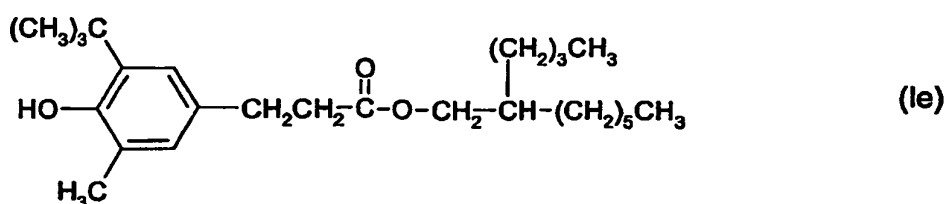
20 Aditivos adicionales preferidos son estabilizadores frente a la luz y/o antioxidantes amínicos. Antioxidantes amínicos preferidos se dan a conocer por ejemplo en el punto 1.19. Estabilizadores de procesamiento según la invención son bezofuranonas (punto 12), fosfitos o fosfonitos (punto 4).

Preferiblemente, como antioxidantes amínicos se usa una mezcla de difenilaminas sustituidas o no sustituidas y de fenotiazinas sustituidas o no sustituidas.

La presente solicitud también da a conocer nuevos compuestos de fórmula Ia, Ib, Ic, Id e Ie.

25





La presente solicitud también da a conocer un procedimiento para estabilizar un poliéter poliol, un poliéster poliol o un poliuretano frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por luz y reducir la contribución a la nebulización de los polímeros, que comprende incorporar en los mismos o aplicar a los mismos al menos un compuesto líquido de fórmula I.

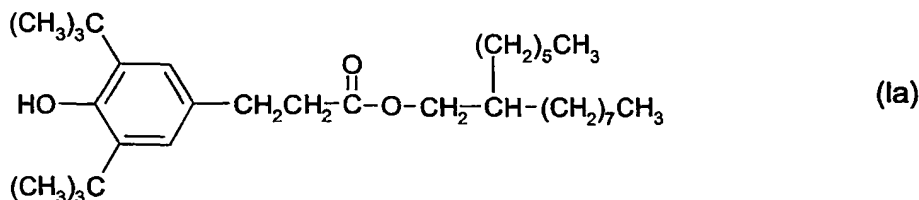
Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para estabilizar un poliéter poliol, un poliéster poliol o un poliuretano frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por luz y reducir la contribución a la nebulización de los polímeros, que comprende incorporar en los mismos o aplicar a los mismos al menos un compuesto líquido de fórmula I y bezofuranonas, fosfitos, fosfonitos o fenotiazinas como estabilizadores de procesamiento.

Otro objeto preferido de la presente solicitud es por tanto el uso de los compuestos líquidos de fórmula I como estabilizadores para poliéter polioles, poliéster polioles o poliuretanos frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por luz y como reductores de la contribución a la nebulización de los polímeros.

Por tanto, un objeto preferido de la presente invención es el uso de al menos un compuesto líquido de fórmula I y de bezofuranonas, fosfitos, fosfonitos o fenotiazinas como estabilizadores de procesamiento para estabilizar un poliéter poliol, un poliéster poliol o poliuretano frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por luz y para reducir la contribución a la nebulización de los polímeros.

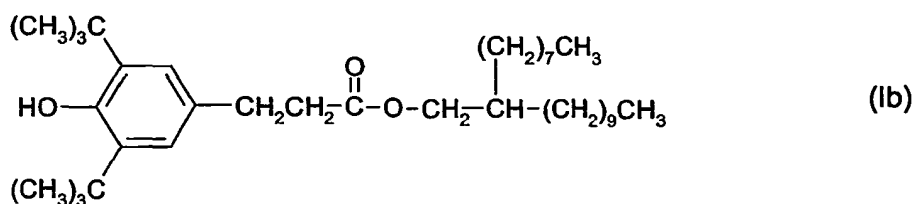
Los ejemplos que siguen ilustran la invención en mayor detalle. Las partes y los porcentajes son en peso.

Ejemplo 1: Preparación del compuesto 101 de fórmula Ia.



Se funden 58,48 g (0,20 mol) de 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato de metilo (Ciba Specialty Chemicals Inc.) en 50,59 g (0,2087 mol) de 2-hexil-1-decanol (Isofol 16, pureza: 97%, de Condea) mediante calentamiento en una corriente de percolación de nitrógeno en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo corto. Entonces se añade una cantidad catalítica de 0,80 g (0,0032 mol) de óxido de dibutil-estaño (Fluka, purum) con agitación y se calienta la mezcla de reacción hasta una temperatura de baño de 190°C. Resulta una disolución transparente, ligeramente amarilla que se mantiene con agitación a esa temperatura durante 16 horas adicionales. Se elimina por soplado el metanol que se desprende mediante una corriente de nitrógeno intensa. Entonces se enfría la masa de reacción hasta temperatura ambiente y se filtra el material líquido a través de una pequeña cantidad de gel de sílice 60 (Merck) para retirar el catalizador. El residuo produce 100,50 g (100% de la teoría) del compuesto 101 de fórmula Ia. Análisis para C₃₃H₅₈O₃: Calculado: C 78,83; H 11,63%. Hallado: C 78,55; H 11,48%.

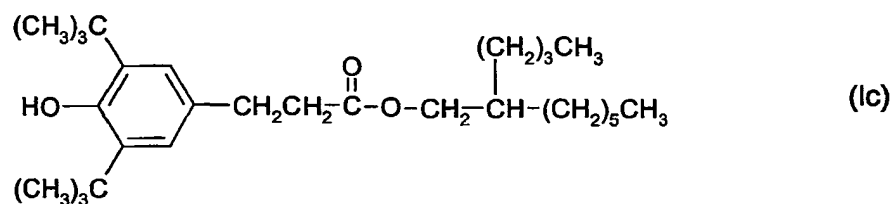
Ejemplo 2: Preparación del compuesto 102 de fórmula Ib.



Se funden 58,48 g (0,20 mol) de 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato de metilo (Ciba Specialty Chemicals Inc.) en 59,70 g (0,209 mol) de 2-octil-1-dodecanol (Isofol 20, de Condea) mediante calentamiento en una corriente de percolación de nitrógeno en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de

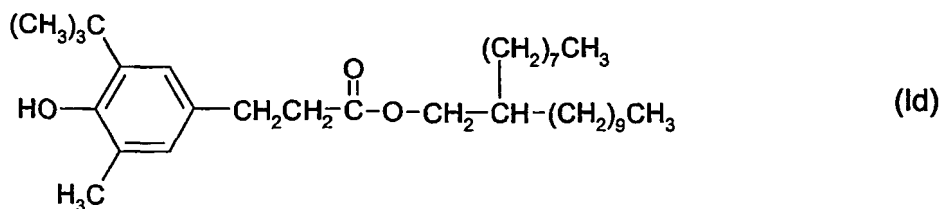
reflujo corto. Entonces se añade una cantidad catalítica de 0,80 g (0,0032 mol) de óxido de dibutil-estaño (Fluka, purum) con agitación y se calienta la mezcla de reacción hasta una temperatura de baño de 190°C. Resulta una disolución transparente, ligeramente amarilla que se mantiene con agitación a esa temperatura durante 16 horas adicionales. Se elimina por soplado el metanol que se desprende mediante una corriente de nitrógeno intensa. Entonces se enfría la masa de reacción hasta temperatura ambiente y se filtra el material líquido a través de una pequeña cantidad de gel de sílice 60 (Merck) para retirar el catalizador. El residuo produce 110,98 g (99% de la teoría) del compuesto 102 de fórmula Ib. Análisis para $C_{37}H_{66}O_3$: Calculado: C 79,51; H 11,90%. Hallado: C 79,36; H 11,96%.

Ejemplo 3: Preparación del compuesto 103 de fórmula Ic.



Se funden 1,194 kg (7,619 mol) de 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato de metilo (Ciba Specialty Chemicals Inc.) en 1,441 kg (7,75 mol) de 2-butyl-1-octanol (Isofol 12, de Condea) mediante calentamiento en una corriente de percolación de nitrógeno en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo corto. Entonces se añade una cantidad catalítica de 22,52 g (0,091 mol) de tris-butanolato de aluminio (95%, Fluka pract.) con agitación y se calienta la mezcla de reacción hasta una temperatura de baño de 170°C. Resulta una disolución transparente, ligeramente amarilla que se mantiene con agitación a esa temperatura durante 16 horas adicionales. Se elimina por soplado el metanol que se desprende mediante una corriente de nitrógeno intensa. Entonces se enfría la masa de reacción hasta temperatura ambiente y se filtra el material líquido a través de una pequeña cantidad de gel de sílice 60 (Merck) para retirar el catalizador. El residuo produce 3,11 kg del compuesto 103 de fórmula Ic. TLC (placas de CCF de Merck, gel de sílice 60 F 254, disolvente: hexano/acetona = 6/1). Mancha principal a $R_f = 0,45$.

Ejemplo 4: Preparación del compuesto 104 de fórmula Id.



Se funden 500,68 g (2 mol) de 3-(3'-t-butil-5'-metil-4'-hidroxifenil)-propionato de metilo (Ciba Specialty Chemicals Inc.) en 605,84 (2,033 mol) de 2-octil-1-dodecanol (Isofol 20 de Condea) mediante calentamiento bajo nitrógeno en un matraz de 3 bocas, equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y una trampa enfriada hasta -78°C, en la parte superior del condensador. Entonces se añade una cantidad catalítica de 6,0 g (0,024 moles) de tris-butanolato de aluminio (95%, Fluka pract.) a la mezcla de reacción. Se conecta la trampa a un vacío parcial de 200 hPa. En el plazo de 60 minutos se eleva la temperatura hasta 180°C. Después de tres horas adicionales se cambia el vacío parcial a 35 hPa. Después de 10 horas se retira por destilación una cantidad total de 60,90 g (teórico: 64 g) y se recogen en la trampa de enfriamiento. La mezcla de reacción es ligeramente amarilla y se enfría desde 180°C hasta 80°C. Entonces se añaden 350 ml de agua desionizada y se continúa agitando. Se separa la fase orgánica y se filtra con succión a través de tierra de diatomeas (Hyflo). Se enjuaga el filtro con 200 ml de hexano, que se combina con la parte orgánica filtrada. Se lavan las fases orgánicas combinadas dos veces con 350 ml de agua desionizada. Se separan las fases acuosas cuidadosamente mediante lo cual se alcanza un pH final de 5 - 6 durante la última operación de lavado. Se filtra de nuevo el material orgánico con succión a través de Hyflo. Entonces se elimina por destilación el hexano a 80°C en un vacío parcial de 200 hPa. Se seca el líquido resultante con agitación a 125°C/25 - 30 hPa durante una hora adicional. Se obtienen 1016,6 g (98% de la teoría) del compuesto 104 de fórmula Id. Análisis ($C_{34}H_{60}O_3$): Calculado: C 79,01; H 11,70%. Hallado: C 79,12; H 11,62%.

Ejemplo 5: Preparación de espumas blandas de poliéter/poliuretano así como la estabilización de las mismas.

Se disuelven 0,72 g (0,45%, basado en el polioli) de un estabilizador según la tabla 1 en 160 g de un poliéter polioli [Petol 46-3MB (RTM) (poliéter polioli trifuncional que tiene grupos hidroxilo primarios; índice de hidroxilo 48 mg de KOH/g, contenido en agua inferior al 0,1%, índice de acidez inferior a 0,1 mg de KOH/g)], se añaden 8,16 g de una

- disolución que consiste en 1,6 g de Tecostab (RTM) BF 2370 (suministrado por Goldschmidt, Alemania), 0,16 g de Tegoamin ZE1 (suministrado por Goldschmidt, Alemania) y 6,4 g de agua desionizada y se agita vigorosamente la mezcla de reacción durante 10 segundos a 2600 rpm. Entonces se añaden 0,67 g de Kosmos EF (suministrado por Goldschmidt, Alemania) y se agita de nuevo vigorosamente la mezcla de reacción durante 18 segundos a 2600 rpm.
- 5 Entonces se añaden 80,96 g de un isocianato [Lupranat T80 (RTM), suministrado por BASF; mezcla de 2,4- y 2,6-diisocianato de toluileno] con agitación continua durante de 5 a 7 segundos a 2600 rpm. Entonces se vierte la mezcla en una caja de 20 x 20 x 20 cm y se mide la temperatura exotérmica durante la espumación para dar un bloque de espuma. Se enfrían los bloques de espuma y se almacenan a temperatura ambiente durante 24 horas. Al día siguiente se cortan las espumas en tubos delgados (2 cm de grosor, 1,5 cm de diámetro).
- 10 Se usa el envejecimiento térmico dinámico de muestras de espuma como una medida de la resistencia a la prevulcanización (Dynamic Alu Block Test). Las muestras de espuma se calientan normalmente en un horno o un bloque de aluminio y se evalúa la resistencia a la prevulcanización midiendo el cambio de color. En la prueba de envejecimiento térmico "dinámico", la temperatura se aumenta a una velocidad constante y el cambio de color se determina como una función de la temperatura (30 minutos a temperaturas de entre 170 y 230°C). La calidad del color de la espuma se notifica en cuanto al índice de amarillamiento (YI) determinado en las muestras de espuma según la prueba de amarillamiento ASTM 1926-70. Valores de YI bajos indican poca alteración del color, valores de YI altos indican intensa alteración del color de las muestras. Cuanto más blanca es la espuma mejor estabilizada está.
- 15 Se notifican sustancias que pueden liberarse de la espuma en cuanto a compuestos orgánicos volátiles (COV) o emisiones gaseosas y emisiones condensables (neblina) determinados en las muestras de espuma según el método PB VWL 709 ("Determination of gaseous (VOC) and by thermodesorption", desarrollado por Daimler Chrysler Ltd). Para este fin, se calienta una determinada cantidad de material en un flujo de gas inerte, y de ese modo se congelan entonces las sustancias liberadas en el inyector de congelación profunda de un cromatógrafo de gases. Después de separar la mezcla, se identifican las sustancias individuales mediante un detector selectivo de masa, siempre que sea posible. Se realizan las emisiones de COV y neblina con la misma subparte de la muestra de material. Se realiza la cuantificación de las emisiones gaseosas (COV) usando un patrón de tolueno externo, la cuantificación de las emisiones condensables (neblina) usando hexadecano (alcano C₁₆-n). Se notifican las concentraciones en ppm (mg/kg), como emisiones totales, en equivalentes de tolueno o hexadecano. Valores de COV bajos indican pocas emisiones gaseosas; valores de COV altos indican intensas emisiones gaseosas de las muestras de espuma.
- 20 Valores de neblina bajos indican pocas emisiones condensables; valores de neblina altos indican intensas emisiones condensables de las muestras de espuma. Cuanto más bajos son los valores de COV/neblina, mejor es la espuma en cuanto a emisiones liberables. En la tabla 1 se resumen los resultados.
- 25
- 30

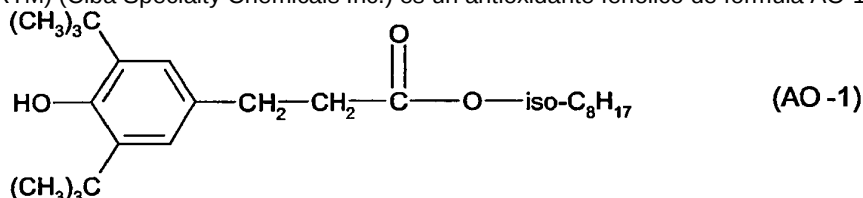
Tabla 1:

Ejemplo	Estabilizador	COV (mg/kg)	Neblina (mg/kg)
3a ^{a)}	0,35% de IRGANOX 1135 ^{c)} 0,05% de IRGAFOS 38 ^{d)} 0,05% de PS-1 ^{e)}	25	360
3b ^{b)}	0,35% de compuesto 101 ^{h)} 0,05% de IRGAFOS 38 ^{d)} 0,05% de PS-1 ^{e)}	25	40
3c ^{b)}	0,35% de compuesto 102 ^{g)} 0,05% de IRGAFOS 38 ^{d)} 0,05% de PS-1 ^{e)}	25	35

a) Ejemplo de comparación.

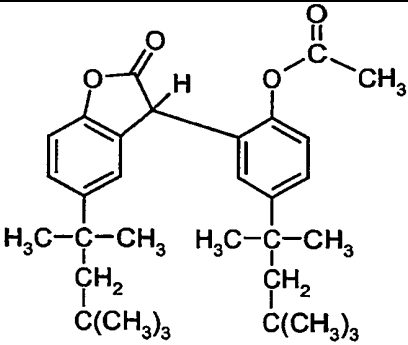
b) Ejemplo según la invención.

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



d) Irgafos 38 (RTM) es fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etil.

e) PS-1 es 3-(2-actil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona de fórmula B1.

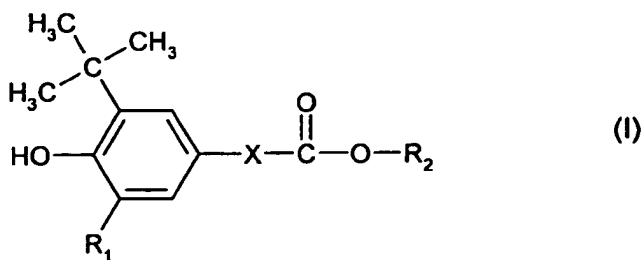
Ejemplo	Estabilizador	COV (mg/kg)	Neblina (mg/kg)
	 (B1)		
f)	La preparación del compuesto 101 se da a conocer en el ejemplo 1.		
g)	La preparación del compuesto 102 se da a conocer en el ejemplo 2.		

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

a) un poliéter poliol, un poliéster poliol o un poliuretano susceptible de degradación oxidativa, térmica o inducida por luz; y

5 b) al menos un compuesto líquido de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₄,

R₂ es un alquilo C₁₂-C₂₅ ramificado, y

10 X es alquileno C₁-C₈ o alquileno C₂-C₈ sustituido con alquilo C₁-C₄; y

c) como estabilizadores de procesamiento bezofuranonas, fosfitos, fosfonitos o fenotiazinas.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que

R₁ es metilo o terc-butilo,

R₂ es un alquilo C₁₄-C₂₅ ramificado, y

15 X es alquileno C₁-C₄ o un alquileno C₂-C₄ sustituido con metilo.

3. Composición según la reivindicación 1, en la que X es etileno.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que R₂ es un alquilo C₁₅-C₂₂ ramificado.

5. Composición según la reivindicación 1, en la que

R₁ es metilo o terc-butilo,

20 R₂ es un alquilo C₁₆-C₂₀ ramificado, y

X es etileno.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente (b) está presente en una cantidad del 0,01 al 10% basado en el peso del componente (a).

25 7. Procedimiento para estabilizar un poliéter poliol, un poliéster poliol o un poliuretano frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por luz y reducir la contribución al empañamiento de los polímeros, que comprende incorporar en el mismo o aplicar al mismo al menos un compuesto líquido de fórmula I y estabilizadores de procesamiento según la reivindicación 1.

30 8. Uso de al menos un compuesto líquido de fórmula I y estabilizadores de procesamiento según la reivindicación 1 para estabilizar un poliéter poliol, un poliéster poliol o poliuretano frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por luz y para reducir la contribución al empañamiento de los polímeros.