

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 470**

51 Int. Cl.:

C07C 69/732	(2006.01)	C08K 5/00	(2006.01)
C08G 65/332	(2006.01)	C08L 71/02	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)		
C08K 5/134	(2006.01)		
C08J 9/00	(2006.01)		
C09K 15/32	(2006.01)		
C08K 5/1535	(2006.01)		
C08K 5/526	(2006.01)		
C08K 5/527	(2006.01)		
C09K 15/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2015** **E 15158424 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 3067343**

54 Título: **Antioxidantes para la preparación de sistemas de PUR de baja emisión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2018

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
KREBS, MICHAEL y
HUBEL, ROLAND

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 688 470 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

Antioxidantes para la preparación de sistemas de PUR de baja emisión

5 La presente invención se encuentra en el sector de los antioxidantes, así como en el sector de los materiales sintéticos, en particular de los poliuretanos. En particular, se refiere a mezclas de antioxidantes, así como a sistemas de poliuretano, ante todo espumas de poliuretano.

Los antioxidantes son compuestos de diferente estructura química que han de inhibir o impedir modificaciones indeseadas, condicionadas por la acción de oxígeno y otros procesos oxidativos, en las sustancias a proteger.

10 Se requieren, p. ej., en materiales sintéticos para la protección frente al envejecimiento, dado que polímeros sintéticos se someten básicamente a la oxidación por parte del oxígeno, en donde, a menudo, impurezas presentes en pequeñas cantidades pueden sustentar el proceso de oxidación. Esta oxidación puede conducir a variaciones perjudiciales de las propiedades mecánicas del polímero afectado y, con ello, de la pieza componente en la que el polímero encuentra su uso. En última instancia, esto puede conducir a un perjuicio indeseado de la función. Con el fin de impedir, o al menos inhibir, procesos de oxidación de este tipo, se emplean por lo tanto antioxidantes, tales como, p. ej., fenoles estéricamente impedidos.

15 Esto puede tener lugar también en el caso de la preparación de sistemas de poliuretano tales como, p. ej., revestimientos de poliuretano, adhesivos de poliuretano, selladores de poliuretano, elastómeros de poliuretano o, en particular, espumas/materiales esponjosos de poliuretano.

20 Los sistemas de poliuretano tales como, en particular, materiales esponjosos de poliuretano encuentran uso, en virtud de sus extraordinarias propiedades mecánicas y físicas, en los más diversos sectores. Un mercado particularmente importante para los más diversos tipos de espumas de PUR (= espumas de poliuretano) tales como espumas blandas convencionales a base de éter- y éster-poliol, espumas frías (a menudo también denominadas espumas HR), espumas duras, espumas integrales y espumas microcelulares, así como espumas, cuyas propiedades se encuentran entre estas clasificaciones, tales como, p. ej., sistemas semi-duros, lo representa la industria automovilística y del mueble. P. ej., espumas duras se utilizan como techo interior, espumas de ésteres para el revestimiento interior de las puertas, así como para viseras quitasol troqueladas, espumas frías y blandas para sistemas de asiento y colchones.

Hasta la fecha no han faltado intentos para proporcionar antioxidantes que sean activos, en particular con vistas a la estabilización de polímeros, que sean propensos a la degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz.

30 Por ejemplo, como antioxidantes pueden emplearse ésteres del ácido hidroxifenilcarboxílico. Son conocidos numerosos compuestos de la clase de los ésteres del ácido hidroxifenilcarboxílico. Por ejemplo, se pueden preparar mediante transesterificación con catalizadores adecuados. Procedimientos de transesterificación de este tipo se describen, p. ej., en los documentos US-A 4716244, US-A 5481023, US-A 5563291, EP-A-1292560. El documento EP-A-608089 describe ésteres del tipo estructural precedentemente mencionado que contienen grupos polietilenglicol. Su preparación puede tener lugar asimismo mediante transesterificación, aconsejándose los catalizadores fuertemente básicos conocidos tales como metales alcalinos, así como amidas, alcoholatos, hidróxidos y (bi)carbonatos de metales alcalinos.

El documento EP-A-2500341 describe derivados de benzofurano y su uso estabilizado como antioxidante en composiciones de materiales sintéticos.

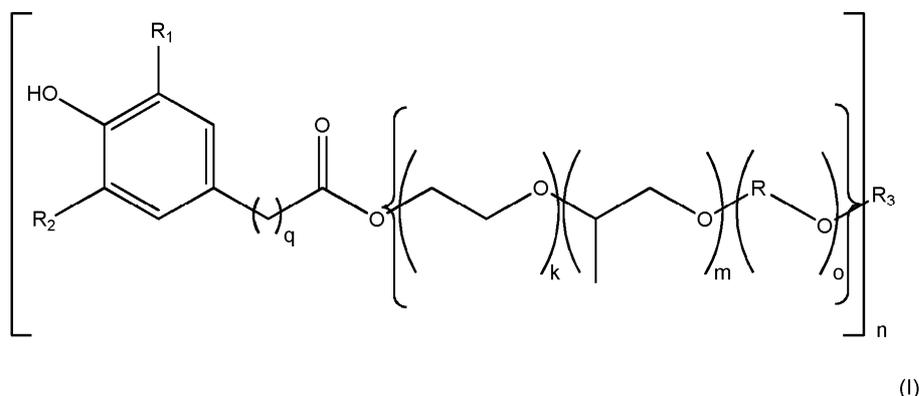
40 Estos y otros antioxidantes conocidos son ciertamente de ayuda, pero no satisfacen en todos los aspectos los elevados requisitos que debe cumplir un agente protector del envejecimiento cuando se trate de la estabilización de polímeros sintéticos, en particular con vistas a la vida útil, a la absorción de agua, a la sensibilidad frente a la hidrólisis, la estabilización del procedimiento, las propiedades de color, la volatilidad, el comportamiento de migración, la compatibilidad y la mejora en la protección frente a la luz.

45 Por lo tanto, sigue existiendo una demanda continua de posibilidades para la estabilización de polímeros sintéticos que sean propensos a la degradación oxidativa térmica y/o inducida por la luz.

La misión concreta de la presente invención era proporcionar, ante estos antecedentes, antioxidantes que sean adecuados para la estabilización de polímeros sintéticos, en particular con vistas a la provisión de correspondientes poliuretanos, preferiblemente de espumas de poliuretano.

50 De una manera totalmente inesperada se pudo encontrar ahora que un grupo especial de compuestos del tipo de los ésteres del ácido hidroxifenilcarboxílico cumple este objetivo.

Objeto de la presente invención es una mezcla de antioxidantes que contiene al menos un compuesto de la fórmula (I)



en donde

- 5 R representa $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{\text{I}})$, $\text{CH}(\text{R}^{\text{II}})\text{-CH}(\text{R}^{\text{II}})$, $\text{CH}_2\text{-C}(\text{R}^{\text{II}})_2$, $\text{C}(\text{R}^{\text{II}})_2\text{-C}(\text{R}^{\text{II}})_2$,
 $\begin{array}{c} \text{R}^{\text{III}} \\ \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-R}^{\text{IV}}, \text{C}_6\text{H}_6\text{-CH-CH}_2, \text{ o } \text{C}_6\text{H}_6\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2, \text{ con} \end{array}$
- R^{I} representa radical alquilo C_2 a C_{24} o radical alqueno, que puede ser lineal o ramificado,
 R^{II} representa radical alquilo C_2 a C_{24} o radical alqueno, que puede ser lineal o ramificado,
 10 R^{III} representa radical alquilo C_3 a C_6 , que está dispuesto linealmente, y
 R^{IV} representa OH, Cl, OCH_3 , $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$, $\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$, O-CH=CH_2 ,
 radical molecular de grasas o aceites epoxidados una vez o varias veces en forma de mono-, di- y tri-
 glicéricos o radical molecular de ácidos grasos epoxidados una vez o varias veces o sus ésteres alquílicos
 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$,
- 15 R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, representan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ de cadena lineal o ramificado, ciclopentilo o
 ciclohexilo, en particular terc.-butilo,
 q representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3, en particular 2,
 n representa un número entero de 1 a 30, preferiblemente un número entero de 1 a 10, ventajosamente 1, 2,
 3, 4, 5 o 6, p. ej., 1, 2, 3 o 4, en particular 1,
 20 R_3 representa un radical n-valente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ lineal o ramificado, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{30}$, que en cada caso
 están eventualmente interrumpidos con uno o varios átomos de oxígeno, o (para $n = 1\text{-}12$) un radical n-
 valente de cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o un radical $\text{R}_4\text{-}[\text{NR}_5\text{-C}_q\text{H}_{2q}]_p$,
 R_4 representa hidrógeno, un radical n-valente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ lineal o ramificado que eventualmente está
 interrumpido con uno o varios grupos -NR_5 , o (para $n = 1\text{-}12$) un radical n-valente de cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$,
 25 R_5 , independientemente uno de otro, representa hidrógeno o metilo o $\text{-C}_q\text{H}_{2q}$, preferiblemente hidrógeno, y
 p corresponde a aquel número de grupos $\text{-}[\text{NR}_5\text{-C}_q\text{H}_{2q}]$ que proporciona n radicales $\text{-C}_q\text{H}_{2q}$ por molécula,
 k representa un número entero entre 0 y 50, preferiblemente entre 10 y 30,
 m representa un número entero entre 0 y 50, p. ej. 1-40, y
 o representa un número entero entre 0 y 50, preferiblemente entre 0 y 30, en particular 0,
 30 con $(k + m + o) > 10$,
 y como otro antioxidante, al menos un derivado de benzofuranona de la fórmula (II) conforme a la reivindicación 1.

Este objeto resuelve el problema de acuerdo con la invención. Posibilita una estabilización muy eficaz de polímeros
 sintéticos frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz. Como particularmente valioso y potente se
 ha manifestado este objeto, en particular en la provisión de sistemas de poliuretano, preferiblemente espumas de
 poliuretano, ante todo espumas blandas (de bloques) de poliuretano que ascienden libremente. La invención

posibilita en conjunto una mejora considerable de la obtención duradera de las características de tratamiento y de rendimiento de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano.

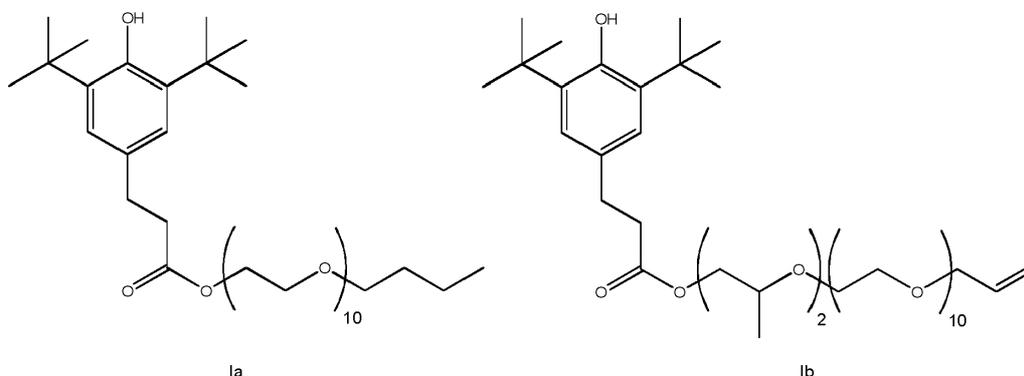
5 Si en la fórmula (I) se cumple que $k, m, o > 0$, $o, k, m > 0$ y, al mismo tiempo, $o = 0$, entonces la secuencia de los componentes monoméricos óxido de etileno, óxido de propileno y (óxido R) en las distintas cadenas poliméricas es arbitrariamente 1 a n y k, m y o representan valores medios. Además, los distintos componentes (EO), (PO) y (RO) pueden estar unidos uno a otro en forma de bloques, de forma estrictamente alternante o en forma de gradientes. En forma de gradientes significa que en la cadena individual existe un gradiente de la distribución de los componentes (EO), (PO) y (RO) a lo largo de las cadenas.

10 En el caso de ésteres del ácido hidroxifenilcarboxílico se trata de fenoles estéricamente impedidos. De estudios de mecánica se conoce que el grupo funcional dentro del éster del ácido hidroxifenilcarboxílico, que actúa en contra de la degradación oxidativa de polímeros, es la unidad de fenol estéricamente impedida.

15 Tanto más sorprendente es el hecho de que la proporción en masa de unidades de fenol en los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención sea menor que en los hasta ahora conocidos compuestos del tipo éster del ácido hidroxifenilcarboxílico y de que, no obstante, se alcance su efecto antioxidativo (en particular en el caso de la estabilización de polímeros sintéticos tales como, preferiblemente, sistemas de poliuretano) que supera incluso el efecto de ésteres del ácido hidroxifenilcarboxílico conocidos. En realidad, debería haberse esperado que fuese necesaria una mayor cantidad de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención con el fin de que también solo uno pueda alcanzar un efecto antioxidativo equiparable a los ésteres del ácido hidroxifenilcarboxílico conocidos. Sin embargo, se puede observar lo contrario.

20 Otra ventaja muy distinta e incluso inesperada de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención estriba, además, en que el empleo de los compuestos de acuerdo con la invención posibilita la provisión de espumas de poliuretano, en particular materiales esponjosos de poliuretano, que presentan un comportamiento de emisión inesperadamente bueno. En este sentido, se mejoran incluso las características de rendimiento de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano.

25 Compuestos de la fórmula I a modo de ejemplo son los compuestos la y lb representados en lo que sigue



El empleo de acuerdo con la invención de los compuestos la y lb antes mencionados corresponde a una forma de realización preferida de la invención.

30 Otra divulgación en el marco de esta invención es un polímero sintético, preferiblemente sistema de poliuretano, en particular espuma de PUR, que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I).

Polímeros de este tipo, en particular sistemas de poliuretano, son particularmente insensibles al envejecimiento y resistentes a la oxidación y, en particular, correspondientes espumas muestran un comportamiento de emisión inesperadamente bueno. La influencia del comportamiento de emisión por parte de polímeros sintéticos, en particular (espumas) de poliuretano es de gran importancia.

35 Así, p. ej., en la producción y el subsiguiente uso de sistemas de poliuretano tales como, en particular, espumas de poliuretano, es problemática la liberación de emisiones y el empañamiento. Por empañamiento se entiende la emisión de compuestos que pueden condensarse a continuación, tal como, por ejemplo, en el habitáculo de vehículos, p. ej., en parabrisas, por ejemplo, bajo la formación de un revestimiento la mayoría de las veces turbio.

40 Por lo tanto, muchos consumidores son más bien críticos frente a sistemas de poliuretano e incluso muestran, en parte, reflexiones de salud, aun cuando no esté objetivamente justificada reflexión de salud alguna tal como lo confirman resultados de mediciones de sustancias nocivas. Por consiguiente, por parte de los consumidores, al igual

que también de la industria, existe un deseo continuo de sistemas de poliuretano de este tipo con una liberación lo más baja posible de emisiones.

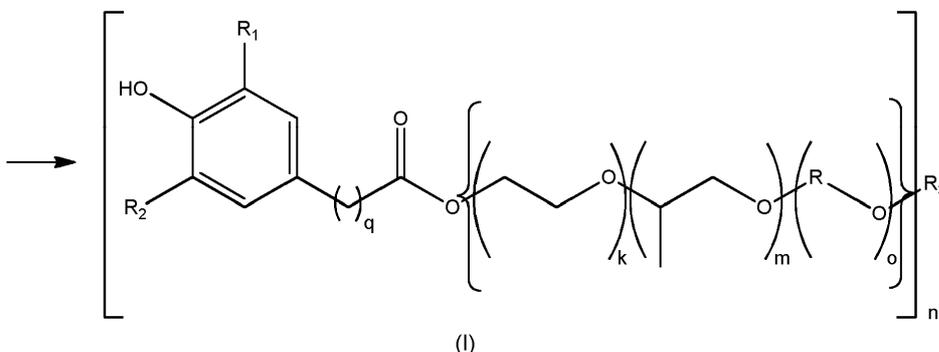
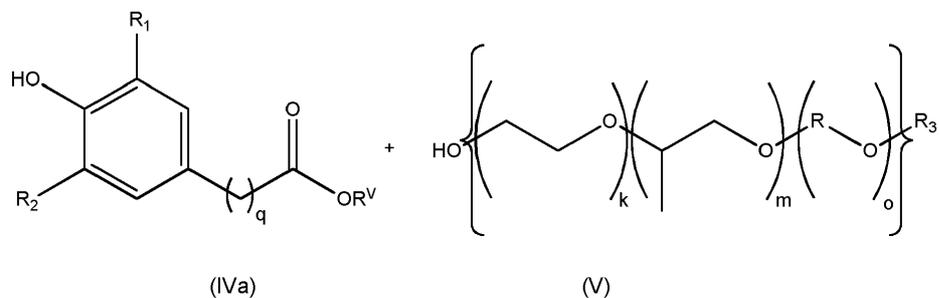
5 En el marco de esta invención se ha podido ahora encontrar que los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención posibilitan la provisión de sistemas de poliuretano, en particular espuma de PUR, con la liberación más baja posible de emisiones y el empañamiento más bajo posible, comparado con sistemas de poliuretano en los que se han empleado antioxidantes habituales.

10 Como un método de ensayo establecido para la evaluación de las emisiones se ha acreditado en el mercado, por ejemplo, la instrucción de inspección VDA 278 de DaimlerChrysler: "Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe" de octubre de 2011. El valor para las emisiones de compuestos volátiles se designa en lo que sigue como valor VOC (valor VOC = compuestos orgánicos volátiles). El valor para las emisiones de compuestos condensables, que corresponde al empañamiento, se designa en lo que sigue, como valor Fog. Métodos adecuados para la determinación de VOC y del empañamiento se describen con exactitud en la Sección de Ejemplos.

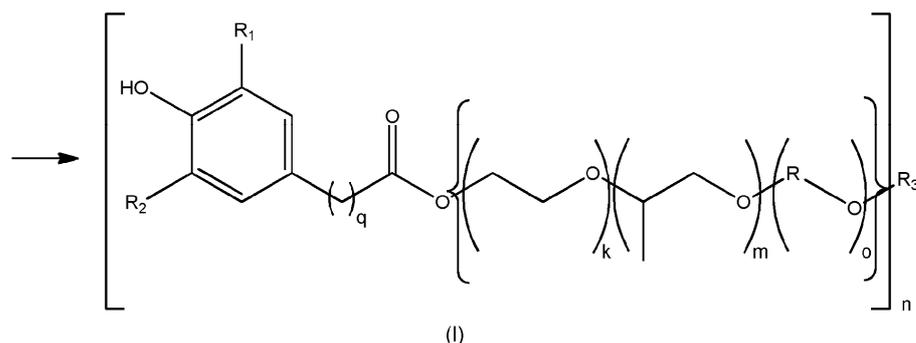
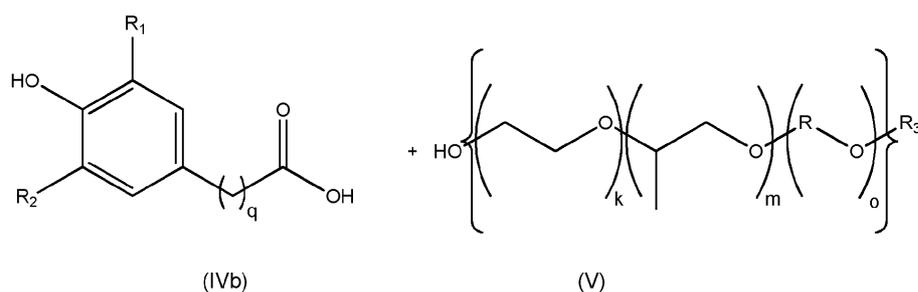
15 El empleo de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención posibilita de manera ventajosa la producción de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano, que presentan valores muy bajos de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y condensables (empañamiento). Se pudieron alcanzar valores para VOC de < 100 ppm y para el empañamiento de < 250 ppm. Los valores para VOC y el empañamiento pueden determinarse, en particular, mediante análisis de termodesorción. El empleo de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención posibilita, además de ello, ventajosamente la preparación de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano, que son particularmente poco olorosas. El empleo de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención posibilita, además, ventajosamente, la preparación de sistemas de poliuretano, en particular espumas de poliuretano, que son particularmente estables frente al envejecimiento. El empleo de compuestos de la fórmula (I) tiene, además, la ventaja de que estos pueden utilizarse sin complicaciones en los procesos de producción e instalaciones de producción existentes.

25 Los compuestos de acuerdo con la invención de la fórmula (I) pueden prepararse mediante cualquier procedimiento adecuado que sea generalmente conocido en el sector para la preparación de compuestos de este tipo, incluidos diferentes procedimientos de esterificación. En los siguientes esquemas de reacción se explican a modo de ejemplo tres ejemplos para procedimientos de este tipo y se designan en cada caso como procedimiento A, procedimiento B y procedimiento C.

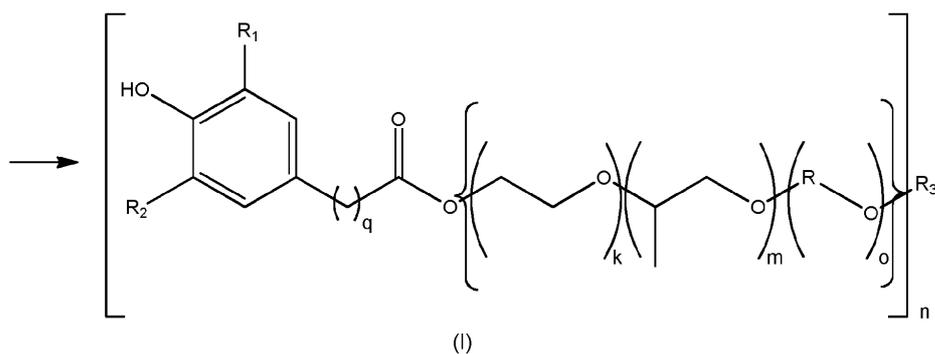
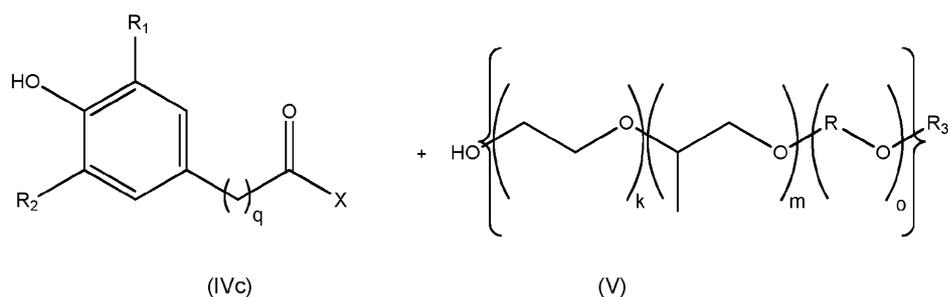
30 1) Procedimiento A



2) Procedimiento B



3) Procedimiento C



5 En los esquemas de reacción anteriores, R, R₁, R₂, R₃, k, n, q, m y o tienen los significados indicados arriba para la fórmula (I), R^V significa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, tal como, por ejemplo, un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o isobutilo, preferiblemente un grupo metilo y X significa un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro o bromo.

10 Los materiales de partida de la fórmula (V) son aductos de óxidos de alquileo con diferentes alcoholes que se pueden describir como alquilenglicolalquilmonoéteres o como alquilenglicoles O-alquilados. Se ha de tener en cuenta que en el caso de aductos de poli(óxido de alquileo), los productos adquiribles en el comercio son a menudo mezclas a base de varios compuestos individuales con diferentes números de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido R. En el caso de que se utilice una mezcla de este tipo como material de partida, el producto final de la fórmula (I) se compone de una mezcla correspondiente. Por ello, se entiende que en el caso de mezclas de

este tipo los índices k, m y o pueden significar un número medio de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno o bien óxido R, de modo que para la mezcla total pueden ser números quebrados.

5 El procedimiento A comprende una transesterificación entre el alquilenglicolmonoéter de la fórmula (V) y el éster del ácido fenilpropiónico sustituido de la fórmula (IVa). Esta reacción puede llevarse a cabo también, según se desee, en presencia o ausencia de un disolvente y en presencia de un catalizador de transesterificación.

10 Si en el caso de esta reacción se utiliza un disolvente, disolventes inertes adecuados comprenden, por ejemplo, éteres tales como diisopropiléter, dioxano y tetrahydrofurano, hidrocarburos halogenados tales como tetracloruro de carbono y dicloroetano, hidrocarburos alifáticos lineales o cíclicos tales como hexano, heptano, octano, isooctano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano y kerosina, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Se prefieren hidrocarburos aromáticos.

15 Catalizadores de transesterificación adecuados comprenden, por ejemplo, metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio, hidruros de metales alcalinos tales como hidruro de litio, amidas de metales alcalinos tales como amida de litio, amida de sodio y N,N-diisopropilamida de litio, alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio y t-butóxido de potasio, hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de litio, carbonato de sodio y carbonato de potasio, bicarbonatos de metales alcalinos tales como bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio y bicarbonato de potasio, sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos y alcalinotérreos (por ejemplo, acetatos o formiatos) tales como acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio o acetato de magnesio y formiato de litio, formiato de sodio o formiato de potasio, alcoholatos o fenolatos de aluminio, alcóxidos de titanio(IV) tales como tetraisopropóxido de titanio(IV) y tetrabutóxido de titanio(IV), óxidos de metales tales como óxido de estaño, compuestos de estaño(IV) metalorgánicos tales como óxido de dibutilestaño, o ácidos orgánicos tales como ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico y ácido metanosulfónico, y ácidos minerales tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, siendo preferidos ácidos minerales y ácidos sulfónicos, en particular ácido sulfúrico como ácido mineral y ácido p-toluenosulfónico como ácido sulfónico. Se prefieren los
25 alcóxidos de metales alcalinos.

La temperatura y el tiempo de la reacción pueden variar en función de los materiales de partida, del catalizador y del disolvente (eventualmente utilizado). Sin embargo, la temperatura oscila, en general, entre 50 y 200°C, más preferiblemente entre 80 y 140°C, mientras que el tiempo de reacción asciende habitualmente a 2 hasta 24 horas, más preferiblemente a 4 hasta 12 horas.

30 Después de finalizada la reacción de transesterificación, el producto de la fórmula (I) deseado puede separarse mediante técnicas habituales. Por ejemplo, en el caso de una realización de la reacción básica, la mezcla de reacción puede lavarse y neutralizarse con un ácido mineral diluido (p. ej., ácido clorhídrico o ácido sulfúrico diluido), tras lo cual se separan los componentes insolubles (p. ej., mediante filtración) y el líquido obtenido se seca a través de un agente deshidratante (p. ej., sulfato de magnesio anhidro) y el disolvente se evapora. En caso de que se
35 desee, el producto obtenido se puede purificar, por ejemplo mediante destilación a presión reducida o mediante cromatografía en columna.

El procedimiento B comprende la esterificación del alquilenglicolmonoéter de la fórmula (V) con el ácido fenilpropiónico sustituido de la fórmula (IVb). Esta reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente inerte y en presencia de un catalizador ácido.

40 Disolvente inertes adecuados que se pueden utilizar en el caso de esta reacción comprenden, por ejemplo, éteres tales como diisopropiléter, dioxano y tetrahydrofurano, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y dicloroetano, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, etilciclohexano y querosina, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Se prefieren los hidrocarburos aromáticos.

45 Los catalizadores ácidos que se pueden utilizar en esta reacción comprenden, por ejemplo, ácidos sulfónicos tales como ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico y ácido metanosulfónico, y ácidos minerales tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, siendo preferidos ácidos minerales y ácidos sulfónicos, en particular ácido sulfúrico como ácido mineral y ácido p-toluenosulfónico como ácido sulfónico.

50 La temperatura y el tiempo de la reacción pueden variar en función de los materiales de partida, del disolvente y del catalizador, pero la temperatura oscila, en general, entre 60 y 200°C, más preferiblemente entre 100 y 150°C, y el tiempo de reacción asciende, en general, a 3 hasta 24 horas, más preferiblemente a 4 hasta 12 horas.

Después de finalizada la reacción de transesterificación, el producto de la fórmula (I) deseado puede separarse mediante técnicas habituales. Por ejemplo, la mezcla de reacción se lava y neutraliza con una solución alcalina acuosa (p. ej., bicarbonato de sodio acuoso), tras lo cual se separan los componentes insolubles (p. ej., mediante

filtración) y el líquido obtenido se seca a través de un agente deshidratante (p. ej., sulfato de magnesio anhidro) y el disolvente se evapora, de modo que se obtiene el producto de fórmula (I). En caso de que se desee, el producto se puede purificar, por ejemplo mediante destilación a presión reducida o mediante cromatografía en columna.

- 5 El procedimiento C comprende la esterificación del alquilenglicolmonoéter de la fórmula (V) con el haluro de ácido fenilpropiónico sustituido de la fórmula (IVc). Esta reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente inerte y en presencia de un captador de haluro de hidrógeno.

Ejemplos de disolventes adecuados en el caso de esta reacción comprenden los ya enumerados para la reacción del procedimiento A.

- 10 Ejemplos de captadores de haluros de hidrógeno adecuados comprenden hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de litio, carbonato de sodio y carbonato de potasio, bicarbonatos de metales alcalinos tales como bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio y bicarbonato de potasio, aminas terciarias alifáticas tales como trietilamina, triocilamina, N-metilmorfolina y N,N-dimetilpiperazina, y piridinas tales como piridina y N,N-dimetilaminopiridina. Se prefieren trietilamina y las piridinas.

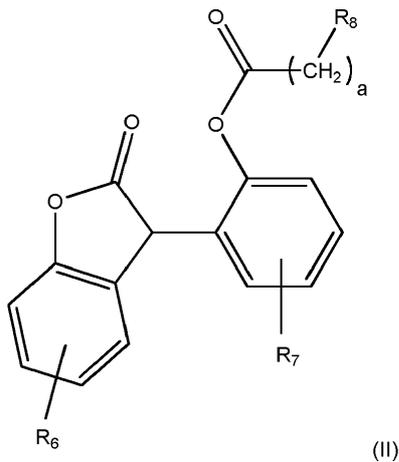
- 15 La temperatura y el tiempo de la reacción pueden variar en función de los materiales de partida, del disolvente y del captador de haluro de hidrógeno que se utilizan. Sin embargo, la temperatura de reacción asciende habitualmente a 0 hasta 120°C, más preferiblemente a 10 hasta 60°C, mientras que el tiempo de reacción asciende habitualmente a 1 hora hasta 12 horas, más preferiblemente a 4 hasta 8 horas.

- 20 Después de finalizada la reacción, el producto de la fórmula (I) deseado puede separarse mediante técnicas habituales. Por ejemplo, la mezcla de reacción se lava con un ácido mineral diluido (p. ej., ácido clorhídrico o ácido sulfúrico diluido), tras lo cual se separan los componentes insolubles (p. ej., mediante filtración) y el líquido obtenido se seca a través de un agente deshidratante (p. ej., sulfato de magnesio anhidro) y el disolvente se evapora, con lo cual se obtiene el producto deseado. En caso de que se desee, el producto se puede purificar, por ejemplo mediante destilación a presión reducida o cromatografía en columna.

- 25 Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención posibilitan, además, la provisión de mezclas de antioxidantes. Una mezcla de antioxidantes en el sentido de esta invención contiene, junto al compuesto de la fórmula (I), al menos otro antioxidante, a saber al menos un derivado de benzofuranona de la fórmula (II) conforme a la reivindicación 1. Junto a ello, pueden estar contenidas, en caso deseado, además otras sustancias constitutivas tales como, p. ej., disolventes, etc. Estos disolventes se eligen preferiblemente de agua, alcoholes, en particular polietarmono-oles o polietarpolioles, que se componen preferiblemente de sustancias de partida H-funcionales a las que se añaden, mediante alcoxilación, óxidos de alquileo (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono, preferiblemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, y que presentan un peso molecular de preferiblemente 200 – 8000 g/mol, preferiblemente de 300 – 5000 g/mol, de manera particularmente preferida de 500 – 1000 g/mol y un contenido en PO de preferiblemente 10 – 100% en peso, preferiblemente de 50 – 100% en peso, así como poliestermono-oles o poliesterpolioles con un peso molecular preferiblemente en el intervalo de 200 a 4500 g/mol, glicoles, alcoxilatos, carbonatos, éteres, ésteres, hidrocarburos alifáticos o aromáticos ramificados o lineales y/o aceites de origen sintético y/o natural.

- 40 Sorprendentemente, en el marco de esta invención se encontró, no obstante, que precisamente determinados derivados de benzofuranona de la fórmula (II) mencionada más adelante sustentan de manera muy particularmente intensa el poder de los compuestos de la fórmula (I), de modo que se puede hablar de una cooperación sinérgica.

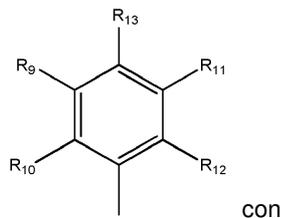
Compuestos del tipo benzofuran-2-ona empleados conforme a ello en el sentido de esta invención son compuestos de la fórmula (II).



en donde

a representa un número entero entre 0 y 7, preferiblemente 0-3, p. ej. 1 o 2,

R₆ y R₇, independientemente uno de otro, representan H o alquilo C₁-C₈, p. ej., terc.-butilo,



5 R₈ representa H o a un radical aromático

R₉ y R₁₀, independientemente uno de otro, representan H o alquilo C₁-C₆, en donde no ambos representan un alquilo C₁-C₆,

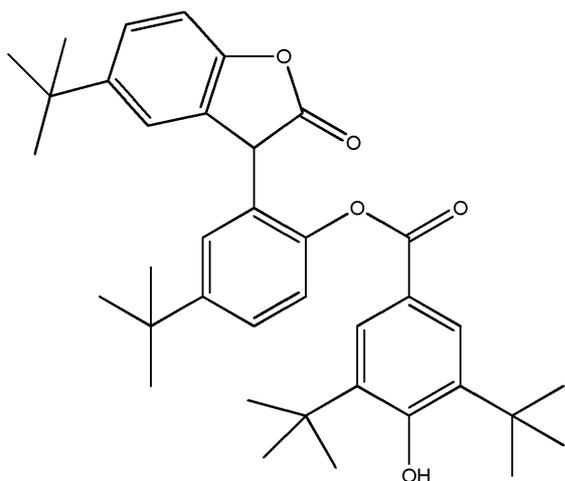
R₁₁ y R₁₂, independientemente uno de otro, representan H o alquilo C₁-C₆, en donde no ambos representan un alquilo C₁-C₆,

10 R₁₃ corresponde H u OH, en particular a OH.

Estabilizadores de benzofuran-2-ona de la fórmula (II) son conocidos como tales en la bibliografía, en particular se remite en este caso al documento EP 2500341.

En particular, en el sentido de esta invención se puede emplear como compuesto del tipo benzofuran-2-ona el compuesto (IIa),

15 4-terc.-butil-2-(5-terc.-butil-2-oxo-2,3-dihidro-1-benzofuran-3-il)fenil-3,5-diterc.-butil-4-hidroxibenzoato (IIa)

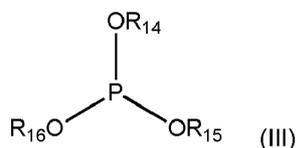


(IIa)

El empleo de este compuesto de la fórmula (IIa) muestra resultados particularmente ventajosos con relación a los efectos pretendidos.

5 De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, una mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención contiene compuesto o compuestos de la fórmula (I) en una cantidad de 75 a 99% en peso, preferiblemente de 80 a 98% en peso, en particular de 90 a 95% en peso y compuesto o compuestos de la fórmula (II) en una cantidad de 1 a 25% en peso, preferiblemente de 2 a 20% en peso, en particular de 5 a 10% en peso, % en peso referido al peso total de los compuestos de las fórmulas (I) y (II) empleados.

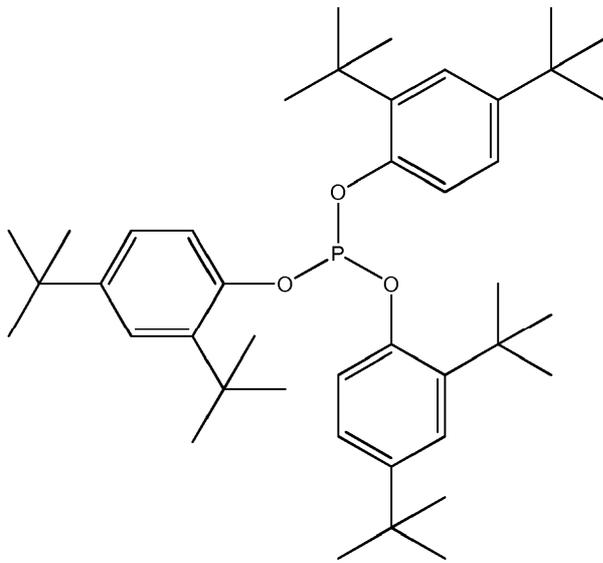
10 Además, se pudo encontrar que son particularmente ventajosas mezclas de antioxidantes de acuerdo con la invención que contienen tanto compuesto o compuestos de la fórmula (I) como (II), en particular en combinación con un fosfito (éster del ácido fosforoso). Conforme a ello, fosfitos preferiblemente empleables son aquellos con la fórmula general (III)



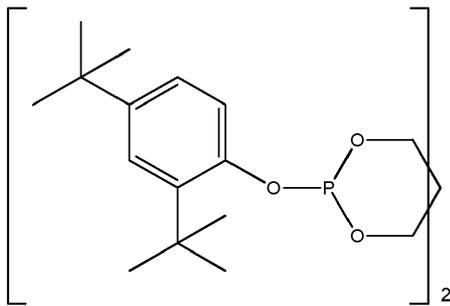
en donde

15 R₁₄, R₁₅ y R₁₆, independientemente uno de otro, representan un radical aromático o alifático, lineal o ramificado, de alquilo C₁-C₃₀ o alquileno C₂-C₃₀, que en cada caso pueden estar eventualmente interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno.

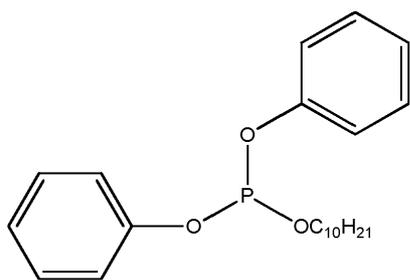
Ejemplos particularmente preferidos de fosfitos de este tipo son los compuestos (IIIa), (IIIb) y (IIIc) comercialmente disponibles



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

5

En particular, en el sentido de esta invención, como compuesto del tipo fosfito se puede emplear el compuesto (IIIa) tris(2,4-di-terc.-butilfenil)fosfito (IIIa).

El empleo de este compuesto de la fórmula (IIIa) muestra resultados muy particularmente ventajosos con relación a los efectos pretendidos.

- 10 De acuerdo con una forma de realización muy particularmente preferida de la invención, una mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención contiene compuesto o compuestos de la fórmula (I) en una cantidad de 75 a 99% en peso, preferiblemente de 80 a 98% en peso, en particular de 90 a 95% en peso, y compuesto o compuestos de la fórmula (II) en una cantidad de 1 a 25% en peso, preferiblemente de 2 a 20% en peso, en

particular de 5 a 10% en peso, y compuestos de la fórmula (III) en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,2 a 15% en peso, en particular de 0,5 a 10% en peso, % en peso referido al peso total de los compuestos de las fórmulas (I), (II) y (III) empleados.

5 Otro objeto de esta invención es, ante los antecedentes expuestos, un procedimiento para la preparación de sistemas de poliuretano, en particular espuma de PUR, mediante reacción de al menos un componente de poliol con al menos un componente de isocianato en presencia de uno o varios catalizadores que catalizan las reacciones isocianato-poliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización del isocianato, llevándose a cabo la reacción en presencia de una mezcla de antioxidantes tal como se describió previamente.

10 Preferiblemente, el sistema de PUR, en particular la espuma de PUR se genera debido a que una mezcla que contiene al menos un catalizador de uretano y/o de isocianurato, al menos un agente propulsor y/o agua, al menos un componente isocianato y un componente poliol se espuma en presencia de una mezcla de antioxidantes tal como se describe previamente.

15 Junto a los componentes mencionados, la mezcla puede presentar otros componentes tales como, p. ej., (otros) agentes propulsores opcionales, prepolímeros opcionales, ignífugos opcionales y otros aditivos opcionales (que son distintos de los mencionados en la composición de aditivos de acuerdo con la invención) tales como, p. ej., cargas, emulsionantes, que se basan en la reacción de compuestos hidroxifuncionales con isocianato, estabilizadores de la espuma tales como, p. ej., con contenido en Si y con no contenido en Si, en particular estabilizadores orgánicos con contenido en Si y con no contenido en Si, y tensioactivos, reductores de la viscosidad, colorantes, estabilizadores UV o antiestáticos. Se sobreentiende que el experto en la materia para la preparación de los distintos tipos de
20 materiales esponjosos blandos de poliuretano, es decir materiales esponjosos blandos de poliuretano en caliente, en frío o de éster, elegirá de manera correspondiente las sustancias necesarias en cada caso para ello tales como, p. ej., isocianato, poliol, prepolímero, etc., con el fin de obtener el tipo de material esponjoso blando de poliuretano en cada caso deseado.

25 En lo que sigue se indica una serie de derechos de protección que describen componentes adecuados y procedimientos para la producción de los diferentes tipos de materiales esponjosos blandos de poliuretano, es decir, materiales esponjosos blandos de poliuretano en caliente, en frío, así como de éster, a los que se hace referencia en todo su contenido: EP 0152878 A1, EP 0 409 035, A2, DE 102005050473 A1, DE 19629161 A1, DE 3508292 A1, DE 4444898, EP 1061095 A1, EP 0532939 B1, EP 0867464 B1, EP 1683831 A1 y DE 102007046860 A1.

30 Otros datos de sustancias de partida, catalizadores, así como coadyuvantes y sustancias aditivas utilizables se encuentran, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane, editorial Carl-Hanser, München, 1ª edición 1966, 2ª edición 1983 y 3ª edición 1993.

Los compuestos, componentes y aditivos que figuran a continuación se mencionan únicamente a modo de ejemplo y pueden ser reemplazados por otras sustancias conocidas por el experto en la técnica.

35 Tensioactivos que pueden emplearse en la producción de materiales esponjosos blandos de poliuretano se pueden elegir, p. ej., del grupo que comprende tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos anfóteros.

40 Como tensioactivos pueden utilizarse, de acuerdo con la invención, por ejemplo, también emulsionantes poliméricos tales como poliacrilatos de polialquilpolioxialquilo, polivinilpirrolidonas o poli(acetatos de vinilo). Asimismo, como tensioactivos/emulsionantes pueden emplearse prepolímeros que se obtienen mediante reacción de pequeñas cantidades de isocianatos con polioles (los denominados oligoureanos) y que se presentan preferiblemente disueltos en polioles.

45 Como estabilizadores de la espuma pueden emplearse preferiblemente aquellos que son conocidos del estado de la técnica y a los que se recurre habitualmente para la estabilización de espumas de poliuretano. En este caso, se puede tratar tanto de estabilizadores con contenido en Si como con no contenido en Si, en particular estabilizadores orgánicos con contenido en Si y no con contenido en Si, y tensioactivos. Los estabilizadores con contenido en Si se diferencian, además, en base a si el bloque de polioxialquilenos está enlazado con el bloque de polisiloxano mediante un enlace C-Si hidrolíticamente estable (tal como, por ejemplo, en el documento EP 2 182 020) o el enlace C-O-Si hidrolíticamente menos estable. Los productos de polimerización mixtos de bloques de SiC-polisiloxano-polioxialquilenos utilizables para la estabilización de espumas de poliuretano pueden prepararse, p. ej., mediante hidrosililación catalizada por metales nobles de polioxialquilenos insaturados con siloxanos SiH-funcionales, los
50 denominados hidrogenosiloxanos tal como se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 520 870. La hidrosililación puede llevarse a cabo por tandas o de forma continua tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 198 59 759 C1.

Una pluralidad de otros documentos tales como, por ejemplo, los documentos EP 0493836 A1, US 5565194 o EP 1350804 dan a conocer en cada caso productos de polimerización mixtos de bloques de polisiloxano-polioxialquilenos

de composición especial para cumplir con perfiles de requisitos específicos para estabilizadores de espuma en diversas formulaciones de espumas de poliuretano.

5 Como biocidas pueden utilizarse productos usuales en el comercio tales como clorofeno, benzoisotiazolinona, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil-s-triazina), clorometilisotiazolinona, metilisotiazolinona o 1,6-dihidroxi-2,5-dioxohexano que son conocidos bajo los nombres comerciales BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.

10 Ignífugos adecuados en el sentido de esta invención son todas las sustancias que son consideradas como adecuadas para ello en el estado de la técnica. Ignífugos preferidos son, por ejemplo, compuestos de fósforo orgánicos líquidos tales como fosfatos orgánicos exentos de halógeno, p. ej., fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, p. ej., tris(1-cloro-2-propil)fosfato (TCPP), tris(1,3-dicloro-2-propil)fosfato (TDCPP) y tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP), y fosfonatos orgánicos, p. ej., metanofosfonato de dimetilo (DMMP), propanofosfonato de dimetilo (DMPP), o sustancias sólidas tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Además de ello, como ignífugos son adecuados compuestos halogenados, por ejemplo polioles halogenados, así como sólidos tales como grafito soplado y melamina. Todos estos ignífugos y combinaciones de ellos pueden utilizarse ventajosamente en el
15 sentido de esta invención, en ellos están contenidos también todos los ignífugos adquiribles en el comercio de las razones sociales Great Lakes Solutions (Chemtura) (p. ej.: DP-54™, Firemaster® BZ-54 HP, Firemaster® 550, Firemaster® 552, Firemaster® 600, Firemaster® 602, Reofos® 50, Reofos® 65, Reofos® 95, Kronitex® CDP), ICL Industrial Products (p. ej.: FR-513, FR-1210, FR-1410, Fyrol™ FR-2, Fyrol™ 38, Fyrol™ HF-5, Fyrol™ A300TB, Fyrol™ PCF, Fyrol™ PNx, Fyrol™ PNx-LE), Clariant (p. ej.: Exolit® OP 550 o Exolit® OP 560).

20 A menudo, todos los componentes, a excepción de los polioles e isocianatos, son mezclados antes de la espumación para formar una denominada solución de activador. Ésta contiene entonces, preferiblemente, entre otros, la composición de aditivos utilizable de acuerdo con la invención, es decir, compuestos de la fórmula (I) o mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, estabilizadores de la espuma, catalizadores o bien combinación de catalizadores, el agente propulsor, por ejemplo agua, así como eventualmente otros aditivos tales como ignífugos,
25 colorantes, biocidas, etc., en cada caso según la receta del material esponjoso blando de poliuretano. También una solución de activador de este tipo puede ser una composición de acuerdo con la invención.

En el caso de los agentes propulsores, se diferencia entre agentes propulsores químicos y físicos. A los agentes propulsores químicos pertenece, p. ej., agua, cuya reacción con los grupos isocianato conduce a la formación de CO₂. La densidad aparente de la espuma se puede controlar mediante la cantidad de agua añadida, encontrándose
30 las cantidades de partida de agua preferidas, p. ej., entre 0,5 y 10 partes, preferiblemente entre 1 y 7 partes, de manera particularmente preferida entre 1 y 5 partes, referidas a 100,0 partes de polioliol. Además de ello, alternativa y/o también adicionalmente, pueden emplearse agentes propulsores físicos. En este caso, se trata de líquidos que son inertes con respecto a los componentes de la receta y presentan puntos de ebullición por debajo de 100°C, preferiblemente por debajo de 50°C, en particular entre -50°C y 30°C a la presión atmosférica, de modo que se
35 evaporan bajo la influencia de la reacción de poliadición exotérmica. Ejemplos de líquidos de este tipo, preferiblemente utilizables, son cetonas tales como acetona y/o metiletilcetona, hidrocarburos tales como n-, iso- o ciclo-pentano, n- o iso-butano y propano, ciclohexano, éteres tales como dimetiléter y dietiléter, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, tetrafluoroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano, pentafluorobutano, hexafluorobutano y/o dicloromonofluoroetano, triclorofluorometano, diclorotetrafluoroetano y 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. Además, también puede emplearse dióxido de carbono. También pueden utilizarse mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. La espumación puede discurrir tanto bajo presión normal como bajo presión reducida (tecnología VPF).

La cantidad del agente propulsor físico se encuentra en este caso preferiblemente en el intervalo entre 1 y 120 partes en peso, en particular entre 1 y 15 partes en peso, la cantidad de agua, preferiblemente en el intervalo entre
45 0,5 y 10 partes en peso, en particular entre 1 y 5 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes en peso de polioliol. De los agentes propulsores físicos se prefiere el dióxido de carbono, el cual se utiliza preferiblemente en combinación con agua como agente propulsor químico.

La solución de activador de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente todos los aditivos usuales, conocidos en el estado de la técnica para soluciones de activador. Los aditivos pueden elegirse del grupo que
50 comprende ignífugos, estabilizadores UV, colorantes, biocidas, pigmentos, abridores de celdillas, reticulantes y similares.

Para la producción de una espuma de PUR de acuerdo con la invención, en particular material esponjoso blando de poliuretano, se hace reaccionar preferiblemente una combinación (mezcla) a base de polioliol, isocianato di- o poli-
55 funcional, aditivo de acuerdo con la invención, es decir, compuestos de la fórmula (I) o una mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, catalizador de amina, compuesto orgánico de potasio, zinc y/o estaño u otros catalizadores con contenido en metales, estabilizador de la espuma, agente propulsor, preferiblemente agua para la formación de CO₂ y, en caso necesario, adición de agentes propulsores físicos, eventualmente bajo la adición de

ignífugos, estabilizadores UV, pastas colorantes, biocidas, cargas, reticulantes o demás coadyuvantes de tratamiento habituales. Una mezcla de este tipo representa asimismo un objeto de la invención. Una mezcla que comprende el aditivo a emplear de acuerdo con la invención, es decir, compuestos de la fórmula (I) o una mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención y polioliol, representa asimismo un objeto de la invención.

- 5 Como isocianatos pueden utilizarse compuestos de isocianato orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato. En general, entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente aromáticos polivalentes en si conocidos. De manera particularmente preferida se emplean isocianatos en un intervalo de 60 a 140% en moles con relación a la suma de los componentes consumidores de isocianato.

10 En particular, se pueden mencionar, a modo de ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquileo tales como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato-1,4, 2-metilpentametilendiisocianato-1,5, tetrametilendiisocianato-1,4 y, preferiblemente, hexametilendiisocianato-1,6, diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-díciclohexilmetanodiisocianato, así como las correspondientes mezclas de isómeros y preferiblemente di- y poli-isocianatos aromáticos tales como, por ejemplo, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas a base de 4,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos, polifenilpolimetilpoliisocianatos, mezclas a base de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilpoliisocianatos (MDI bruto) y mezclas a base de MDI bruto y 20 tolulendiisocianatos. Los di- y poli-isocianatos orgánicos pueden emplearse individualmente o en forma de sus mezclas.

Sin embargo, también es posible emplear isocianatos que fueron modificados mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

25 Se han acreditado particularmente como poliisocianatos orgánicos y, por lo tanto, pasan a emplearse preferiblemente: tolulendiisocianato, mezclas a base de isómeros de difenilmetanodiisocianato, mezclas a base de difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilpoliisocianato o tolulendiisocianato con difenilmetanodiisocianato y/o polifenilpolimetilpoliisocianato o los denominados prepolímeros.

30 Pueden utilizarse tanto TDI (mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato) como MDI (4,4'-difenilmetanodiisocianato). El denominado "MDI bruto" o "MDI polimérico" contiene, junto al isómero 4,4'-, también los isómeros 2,4'- y 2,2'-, así como productos de mayor núcleo. Como "MDI puro" se designan productos de dos núcleos a base de predominantemente mezclas de isómeros 2,4'- y 4,4'- o bien sus prepolímeros. Otros isocianatos adecuados se recogen en el documento de patente EP 1095968 al que se hace aquí referencia en todo su contenido.

35 Como reticulantes se designan compuestos de bajo peso molecular, polifuncionales y reactivos frente a isocianatos. Son adecuados, p. ej., compuestos polifuncionales, en particular difuncionales y trifuncionales con pesos moleculares de 62 a 1000 g/mol, preferiblemente 62 a 600 g/mol. Encuentran uso, por ejemplo, di- y tri-alcanolaminas tales como dietanolamina y trietanolamina, diaminas alifáticas y aromáticas tales como, p. ej., etilendiamina, butilendiamina, butilendiamina-1,4, hexametildiamina-1,6, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano 3,3'-dialquilsustituidos, 2,4- y 2,6-tolulendiamina y, preferiblemente, dioles y trioles alifáticos con 2 a 6 átomos de carbono tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexametilenglicol, 2-metil-40 1,3-propanodiol, glicerol y trimetilolpropano o aceite de ricino o pentaeritrita, así como alcoholes de mayor valencia tales como alcoholes de azúcares, por ejemplo sacarosa, glucosa o sorbita y compuestos alcoxilados de todos los ejemplos precedentemente mencionados.

45 La concentración de partida se encuentra habitualmente entre 0,1 y 5 partes, referidas a 100,0 partes de polioliol, en función de la formulación, pero también puede desviarse de ello. En el caso de utilizar MDI con una funcionalidad $f > 2$ en la espumación en el molde, esto adopta asimismo una función reticulante. El contenido de reticulantes de bajo peso molecular puede reducirse, por lo tanto, en el caso de una cantidad creciente de MDI correspondiente.

50 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden emplearse en la espumación en bloque. Pueden utilizarse todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia para la producción de materiales esponjosos blandos de poliuretano de aumento libre. Así, por ejemplo, el proceso de espumación puede tener lugar tanto en dirección horizontal como en dirección vertical en instalaciones discontinuas o continuas. Asimismo, pueden utilizarse las composiciones de aditivo empleables de acuerdo con la invención para la tecnología CO₂. Es posible el uso en máquinas de baja presión y alta presión, en donde las formulaciones de acuerdo con la invención pueden 55 dosificarse tanto directamente en la cámara de mezclado o también pueden añadirse por mezclado antes de la

cámara de mezclado de un componente que accede después a la cámara de mezclado. La aportación por mezclado puede tener lugar también en el tanque de materias primas.

5 Polioles adecuados como componente polioli en el sentido de la presente invención son todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos, preferiblemente grupos OH, así como sus preparados. Polioles preferidos son todos los polieterpolioles y poliesterpolioles utilizados habitualmente para la preparación de sistemas de poliuretano, en particular materiales esponjosos de poliuretano.

10 En este caso, se puede tratar, p. ej., de poliéter- o poliéster-polioles que típicamente portan 2 a 8 grupos OH por molécula y que pueden contener, junto a carbono, hidrógeno y oxígeno, también heteroátomos tales como nitrógeno, fósforo o halógenos; preferiblemente se emplean polieterpolioles. Polioles de este tipo pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores y bajo la adición de al menos una molécula iniciadora que contiene ligados preferiblemente 2 o 3 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, pentacloruro de antimonio o fluoruro-eterato de boro, o mediante catálisis de cianuro de metal doble. Óxidos de alquileo adecuados contienen 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo. Ejemplos son tetrahidrofurano, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2 o bien 2,3-butileno; preferiblemente se emplean óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden utilizarse individualmente, alternativamente uno tras otro o en forma de mezclas. Como sustancias de partida H-funcionales pasan a emplearse, en particular, alcoholes polifuncionales y/o aminas. Alcoholes preferiblemente empleados son alcoholes bivalentes, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o butanodiol, alcoholes trivalentes, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano o aceite de ricino o pentaeritritol, así como alcoholes de elevada valencia tales como alcoholes de azúcares, por ejemplo, sacarosa, glucosa o sorbita. Aminas empleadas de manera preferida son aminas alifáticas con hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, dietilendiamina, propilendiamina, aminas aromáticas, por ejemplo, toluilendiamina o diaminodifenilmetano, así como aminoalcoholes, tales como etanolamina o dietanolamina.

25 Poliesterpolioles pueden prepararse mediante reacción de policondensación o mediante polimerización con apertura del anillo. Como componentes ácidos se emplean, p. ej., ácido succínico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácido adípico, anhídrido del ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahydroftálico, anhídrido del ácido tetrahydroftálico, anhídrido del ácido hexahydroftálico o mezclas a base de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes alcohol se utilizan, p. ej., etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas a base de los alcoholes mencionados. Si como componente alcohol se emplean polieterpolioles bivalentes o polivalentes, entonces se obtienen poliestereterpolioles que asimismo pueden servir como sustancias de partida para la preparación de polieterpolicarbonatopolioles. Preferiblemente, se emplean polieterpolioles con $M_n = 150$ a 2000 g/mol para la preparación de los poliestereterpolioles.

Los polieterpolioles, preferiblemente polioxipropileno-polioxietileno-polioles poseen típicamente una funcionalidad de 2 a 8 y pesos moleculares medios numéricos preferiblemente en el intervalo de 500 a 8000, preferiblemente de 800 a 4500. Otros polioles son conocidos por el experto en la materia y pueden deducirse, por ejemplo, del documento EP-A-0380993 o del documento US-A-3346557, a los que se hace referencia en todo su contenido.

40 Para la producción de materiales esponjosos blandos de poliuretano muy elásticos (espuma fría) se emplean polieteralcoholes bifuncionales y/o trifuncionales que preferiblemente presentan más de 50% en moles de grupos hidroxilo primarios, referidos a la suma de los grupos hidroxilo, en particular aquellos con un bloque de óxido de etileno en el extremo de la cadena o aquellos que solo se basan en óxido de etileno.

45 Preferiblemente, para la preparación de materiales esponjosos blandos de bloques se emplean polieteralcoholes bifuncionales y/o trifuncionales que presentan grupos hidroxilo secundarios, preferiblemente más de 80% en moles, en particular, aquellos con un bloque de óxido de propileno o un bloque estadístico de óxido de propileno y etileno en el extremo de la cadena o aquellos que solo se basan en bloques de óxido de propileno.

50 Otra clase de polioles son aquellos que se obtienen como prepolímeros mediante reacción de polioli con isocianato en una relación molar de 100 a 1 hasta 5 a 1, preferiblemente de 50 a 1 hasta 10 a 1. Prepolímeros de este tipo se emplean preferiblemente disueltos en polioli, correspondiendo el polioli preferiblemente al polioli empleado para la preparación de los prepolímeros.

Todavía otra clase de polioles la representan los denominados polioles de cuerpos de relleno (polioles poliméricos). Estos se distinguen porque contienen cargas orgánicas sólidas hasta un contenido en sólidos de 40% en peso o más en una distribución dispersa. Se utilizan, entre otros:

Poliolos SAN: estos son polioles muy reactivos que contienen dispersado un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN).

Poliolos PHD: estos son polioles muy reactivos que contienen poliurea, asimismo en forma dispersada.

5 Poliolos PIPA: estos son polioles muy reactivos que contienen en forma dispersada un poliuretano, por ejemplo formado mediante reacción in situ de un isocianato con una alcanolamina en un polioliol convencional.

10 La proporción en cuerpos sólidos que, en función de la aplicación, se encuentra preferiblemente entre 5 y 40% en peso referido al polioliol, es la responsable de una apertura mejorada de las celdillas, de modo que el polioliol puede ser esponjado de manera controlada, en particular con TDI, y no se manifiesta ninguna contracción de las espumas. El cuerpo sólido actúa, con ello, como coadyuvante del proceso esencial. Otra función estriba en controlar la dureza a través de la proporción de sólidos, dado que elevadas proporciones de cuerpos sólidos determinan una mayor dureza de la espuma.

Las formulaciones con polioles con contenido en sólidos son claramente menos estables por sí mismas y requieren, por lo tanto, junto a la estabilización química mediante la reacción de reticulación, más bien también adicionalmente una estabilización física.

15 En función del contenido en sólidos de los polioles, estos se emplean solos o en mezcla con los polioles sin carga arriba mencionados.

20 Otra clase de polioles empleables la representan los denominados polioles autocatalíticos, en particular polieterpolioliol autocatalíticos. Polioliol de este tipo se basan, por ejemplo, en bloques de poliéter, preferiblemente bloques de óxido de etileno y/u óxido de propileno, y contienen, además, grupos funcionales catalíticamente activos tales como, por ejemplo, grupos funcionales con contenido en nitrógeno, en particular grupos amino, preferiblemente funciones amina terciarias, grupos urea y/o heterociclos que contienen átomos de nitrógeno. Mediante el uso de policiclos autocatalíticos de este tipo en la producción de sistemas de poliuretano, en particular de materiales esponjosos de poliuretano, preferiblemente de materiales esponjosos blandos de poliuretano, la cantidad requerida de catalizadores eventualmente utilizados puede eventualmente reducirse en función de la aplicación y/o adaptarse a las propiedades especiales deseadas de la espuma. Polioliol adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos WO0158976 (A1), WO2005063841 (A1), WO0222702 (A1), WO2006055396 (A1), WO03029320 (A1), WO0158976 (A1), US6924321 (B2), US6762274 (B2), EP2104696 (B1), WO2004060956 (A1) o WO2013102053 (A1) y pueden adquirirse de la razón social Dow, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Voractiv™ y/o SpecFlex™ Activ.

30 Como agentes propulsores pueden emplearse los agentes propulsores conocidos. Preferiblemente, en el caso de la producción de la espuma de poliuretano se emplea agua, cloruro de metileno, pentano, alcanos, alcanos halogenados, acetona y/o dióxido de carbono como agente propulsor.

El agua puede añadirse directamente a la mezcla o bien añadirse con éste a la mezcla como componente secundario de uno de los eductos tales como, p. ej., del componente polioliol.

35 Junto a agentes propulsores físicos y eventualmente agua pueden emplearse también otros agentes propulsores químicos que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas tales como, por ejemplo, ácido fórmico.

40 Como catalizadores pueden emplearse en el marco de esta invención, por ejemplo, todos los catalizadores para las reacciones isocianato-polioliol (formación de uretano) y/o isocianato-agua (formación de amina y dióxido de carbono) y/o la dimerización de isocianato (formación de uretdiona), trimerización del isocianato (formación de isocianurato), isocianato-isocianato con disociación de CO₂ (formación de carbodiimida) y/o isocianato-amina (formación de urea) y/o reacciones de reticulación "secundarias" tales como isocianato-uretano (formación de alofanato) y/o isocianato-urea (formación de biuret) y/o isocianato-carbodiimida (formación de uretonimina).

45 Catalizadores adecuados en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, sustancias que catalizan una de las reacciones antes mencionadas, en particular la reacción del gel (isocianato-polioliol), la reacción de propulsión (isocianato-agua) y/o la dimerización o bien trimerización del isocianato. Catalizadores de este tipo son, preferiblemente, compuestos nitrogenados, en particular aminas y sales de amonio y/o compuestos con contenido en metales.

50 Compuestos nitrogenados adecuados como catalizadores, en lo que sigue denominados también catalizadores nitrogenados, en el sentido de la presente invención son todos los compuestos nitrogenados según el estado de la técnica que catalizan una de las reacciones de isocianato arriba mencionadas y/o que se pueden emplear para la preparación de poliuretanos, en particular de materiales esponjosos de poliuretano.

Ejemplos de compuestos nitrogenados adecuados como catalizadores en el sentido de la presente invención son preferiblemente aminas, en particular aminas terciarias o compuestos que contienen uno o varios grupos amina terciaria tal como, entre otros, las aminas trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-diciclohexilmetilamina, N',N'-dimetilaminoetilamina, N,N,N',N'-tetrametiletilen-1,2-diamina, N,N,N',N'-tetrametilpropilen-1,3-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamina, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilaminopropil-N,N-dipropan-2-olamina, 2-[[3-(dimetilamino)propil]-metilamino]etanol, 3-(2-dimetilamino)etoxi)propilamina, N,N-bis[3-(dimetilamino)propil]-amina, N,N,N',N",N"-pentametildipropilentriamina, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, N,N-bis[3-(dimetilamino)propil]-N',N'-dimetilpropan-1,3-diamina, trietilendiamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano-2-metanol, N,N'-dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-(2-hidroxi)propil)imidazol, 1-isobutil-2-metilimidazol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-metilimidazol, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, N-etil-2,2-dimetil-2-silamorfolina, N-(2-aminoetil)morfolina, N-(2-hidroxi)etil)morfolina, 2,2'-dimorfolinodietiléter, N,N'-dimetilpiperazina, N-(2-hidroxi)etil)piperazina, N-(2-aminoetil)-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dietilaminoetanol, 3-dimetilamino-1-propanol, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N-dietilaminoetoxietanol, bis(2-dimetilamino)etiléter, N,N,N'-trimetil-N'-(2-hidroxi)etil)bis(2-amino)etil)éter, N,N,N'-trimetil-N-3'-aminopropil(bisamino)etil)éter, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, N-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,4,6-triazabicyclo[3.3.0]oct-4-eno, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, terc.-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, guanidina, 3-dimetilaminopropilurea, 1,3-bis[3-(dimetilamino)propil]urea, dicarbamato de bis-N,N-(dimetilamino)etoxi)etil)isoforona, 3-dimetilamino-N,N-dimetilpropionamida y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. Catalizadores nitrogenados adecuados según el estado de la técnica pueden adquirirse, por ejemplo, de la razón social Evonik bajo el nombre comercial TEGOAMIN®.

En función de la aplicación, se puede preferir que en el caso de la preparación de acuerdo con la invención de materiales esponjosos de poliuretano, se empleen catalizadores nitrogenados cuaternizados y/o protonados, en particular aminas terciarias cuaternizadas y/o protonadas.

Para la posible cuaternización de catalizadores nitrogenados pueden emplearse todos los reactivos conocidos como reactivo de cuaternización. Preferiblemente, como agentes de cuaternización se utilizan agentes alquilantes tales como, p. ej., sulfato de dimetilo, cloruro de metilo o cloruro de bencilo, preferiblemente agentes de metilación tales como, en particular, sulfato de dimetilo. Asimismo se puede cuaternizar con óxidos de alquileo tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, preferiblemente con subsiguiente neutralización con ácidos inorgánicos u orgánicos.

En la medida en que estén cuaternizados, los catalizadores nitrogenados pueden estar cuaternizados una vez o varias veces. Preferiblemente, los catalizadores nitrogenados están cuaternizados solo una vez. En el caso de la cuaternización simple, los catalizadores nitrogenados están cuaternizados preferiblemente en un átomo de nitrógeno terciario.

Catalizadores nitrogenados pueden transformarse, mediante reacción con ácidos orgánicos o inorgánicos, en los correspondientes compuestos protonados. Estos compuestos protonados pueden preferirse, p. ej., cuando se haya de conseguir, p. ej., una reacción de poliuretano ralentizada, o cuando la mezcla de reacción tenga que tener un comportamiento al flujo mejorado en el caso de la aplicación.

Como ácidos orgánicos pueden emplearse, por ejemplo, todos los ácidos orgánicos mencionados en lo que sigue, por ejemplo ácidos carboxílicos con 1 a 36 átomos de carbono (aromáticos o alifáticos, lineales o ramificados), por ejemplo ácido fórmico, ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico, ácido salicílico y ácido neodecanoico, o también ácidos poliméricos tales como, p. ej., ácido poliacrílico o polimetacrílico. Como ácidos inorgánicos pueden emplearse, p. ej., ácidos basados en fósforo, ácidos basados en azufre o ácidos basados en boro.

El empleo de catalizadores nitrogenados, que no están cuaternizados o protonados es, no obstante, particularmente preferido en el sentido de esta invención.

Compuestos con contenido en metales adecuados como catalizadores, en lo que sigue designados también como catalizadores con contenido en metales, en el sentido de la presente invención son todos los compuestos con contenido en metales según el estado de la técnica que catalizan una de las reacciones de isocianato arriba mencionadas y/o que pueden emplearse para la preparación de poliuretanos, en particular de materiales esponjosos de poliuretano. Por ejemplo, pueden elegirse del grupo de los compuestos metalorgánicos u organometálicos, sales metalorgánicas u organometálicas, sales de metales orgánicas, sales de metales inorgánicas, así como del grupo de los compuestos de coordinación con contenido en metales cargados o no cargados, en particular de los complejos de metal-quelato.

La expresión "compuestos metalorgánicos u organometálicos" comprende en el sentido de esta invención, en particular, el empleo de compuestos con contenido en metales que disponen de un enlace carbono-metal directo,

- denominados aquí también como metalorganilos (p. ej., organilos de estaño) o compuestos organometálicos o bien de organometales (p. ej., compuestos de organoestaño). La expresión "sales organometálicas o metalorgánicas" comprende en el sentido de esta invención, en particular, el empleo de compuestos metalorgánicos u organometálicos con carácter de sal, es decir, compuestos iónicos en los que el anión o el catión es de naturaleza metalorgánica (p. ej., óxidos de organoestaño, cloruros de organoestaño o carboxilatos de organoestaño). La expresión "sales de metales orgánicas" comprende, en el sentido de esta invención, en particular el empleo de compuestos con contenido en metales que no disponen de un enlace carbono-metal directo y que al mismo tiempo son sales de metales en las que el anión o el catión es un compuesto orgánico (p. ej., carboxilatos de estaño(II)). La expresión "sales de metales inorgánicas" comprende, en el sentido de esta invención, en particular, el empleo de compuestos con contenido en metales o de sales de metales, en los que ni el anión ni el catión es un compuesto orgánico, p. ej., cloruros de metales (p. ej., cloruro de estaño(II)), óxidos de metales puros o mixtos, por lo tanto que contienen varios metales (p. ej., óxidos de estaño) y/o silicatos de metales o aluminosilicatos de metales. La expresión "compuestos de coordinación" comprende en el sentido de esta invención, en particular, el empleo de compuestos con contenido en metales que están constituidos por una o varias partículas centrales y uno o varios ligandos, siendo las partículas centrales metales cargados o no cargados (p. ej., complejos de metales o bien de estaño-amina). La expresión "complejos de metal-quelato" comprende, en el sentido de esta invención, en particular, el empleo de compuestos de coordinación con contenido en metales que presentan ligandos con al menos dos puntos de coordinación o unión al centro de metal (p. ej., complejos de metales o bien de estaño-poliamina o de metales o bien de estaño-poliéter).
- Compuestos con contenido en metales adecuados, en particular como se definen arriba, como catalizadores en el sentido de la presente invención pueden elegirse, por ejemplo, de todos los compuestos con contenido en metales que contienen litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, ytrio, titanio, zirconio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc, mercurio, aluminio, galio, indio, germanio, estaño, plomo y/o bismuto, en particular sodio, potasio, magnesio, calcio, titanio, zirconio, molibdeno, wolframio, zinc, aluminio, estaño y/o bismuto, de manera particularmente preferida estaño, bismuto, zinc y/o potasio.

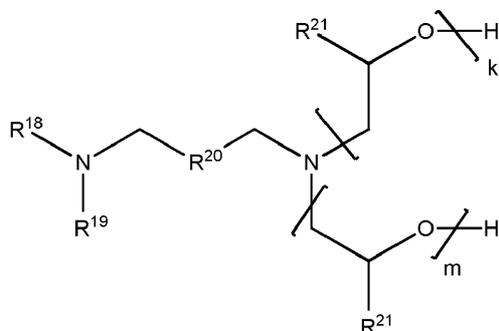
Sales metalorgánicas y sales de metales orgánicas adecuadas tal como se definen arriba, como catalizadores en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, sales de organoestaño, estaño, zinc, bismuto y potasio, en particular correspondientes carboxilatos, alcoholatos, tiolatos y mercaptoacetatos de metales tales como, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), dilaurato de dioctilestaño (DOTDL), neodecanoato de dimetilestaño, neodecanoato de dibutilestaño, neodecanoato de dioctilestaño, dioleato de dibutilestaño, bis-n-laurilmercaptopuro de dibutilestaño, bis-n-laurilmercaptopuro de dimetilestaño, tris-2-etilhexilmercaptopuro de monometilestaño, bis-2-etilhexilmercaptopuro de dimetilestaño, bis-2-etilhexilmercaptopuro de dibutilestaño, bis-isoctilmercaptopuro de dioctilestaño, acetato de estaño(II), 2-etilhexanoato de estaño(II), (octoato de estaño(II)), isononanoato de estaño(II) (3,5,5-trimetilhexanoato de estaño(II)), neodecanoato de estaño(II), ricinoleato de estaño(II), oleato de estaño(II), acetato de zinc(II), 2-etilhexanoat de zinc(II) (octoato de zinc(II)), isononanoato de zinc(II) (3,5,5-trimetilhexanoato de zinc(II)), neodecanoat de zinc(II), ricinoleato de zinc(II), acetato de bismuto, 2-etilhexanoato de bismuto, octoat de bismuto, isononanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, formiato de potasio, acetat de potasio, 2-etilhexanoato de potasio (octoato de potasio), isononanoato de potasio, neodecanoato de potasio y/o ricinoleato de potasio.

- En el caso de la preparación de acuerdo con la invención de materiales esponjosos de poliuretano se puede preferir excluir el uso de sales metalorgánicas tales como, por ejemplo, de dilaurato de dibutilestaño.

Catalizadores con contenido en metales adecuados se eligen preferiblemente, por norma general, de modo que no presentan un olor propio perturbador, son en esencia toxicológicamente inocuos y de modo que los sistemas de poliuretano resultantes, en particular espumas de poliuretano, presentan en la medida de lo posible bajas emisiones condicionadas por el catalizador.

En el caso de la producción de acuerdo con la invención de materiales esponjosos de poliuretano puede preferirse, en función del tipo de aplicación, utilizar catalizadores incorporables/reactivos o de elevado peso molecular. Catalizadores de este tipo pueden elegirse, por ejemplo, del grupo de los compuestos con contenido en metales, preferiblemente del grupo de los compuestos con contenido en estaño, zinc, bismuto y/o potasio, en particular del grupo de los carboxilatos de metales de los metales antes mencionados tales como, por ejemplo, las sales de estaño, zinc, bismuto y/o potasio del ácido isononanoico, ácido neodecanoico, ácido ricinoleico y/o ácido oleico, y/o del grupo de los compuestos nitrogenados, en particular del grupo de las aminas de baja emisión y/o de los compuestos de baja emisión que contienen uno o varios grupos amina terciaria, por ejemplo descritos por las aminas dimetilaminoetanol, N,N-dimetil-N',N'-di(2-hidroxiopropil)-1,3-diaminopropano, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbis(aminoetil)éter, 6-dimetilaminoetil-1-hexanol, N-(2-hidroxiopropil)imidazol, N-(3-amino-propil)imidazol, aminopropil-2-metilimidazol, N,N,N'-trimetilaminoetanolamina, 2-(2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, derivados de N-(dimetil-3-aminopropil)urea y alquilaminoxamida tales como bis-(N-(N',N'-dimetilaminopropil))oxamida, bis-(N-(N',N'-dimetilaminoetil))oxamida, bis-(N-(N',N'-imidazolidinilpropil))oxamida, bis-(N-(N',N'-dietilaminoetil))oxamida, bis-(N-(N',N'-dietilaminopropil))oxamida, bis-(N-(N',N'-dietilaminoetil))oxamida, bis-

(N-(N',N'-diethylimino-1-metilpropil)oxamida, bis-(N-(3-morfolinopropilil)-oxamida y sus productos de reacción con óxidos de alquileo, preferiblemente con un peso molecular en el intervalo entre 160 y 500 g/mol, así como compuestos de la fórmula general:



5

con

R18, R19 = $-C_aH_{2a+i}$ con $a = 1 - 4$ para grupos acíclicos

R18, R19 = $-C_bH_cN_d-$ con $b = 3 - 7$, $c = 6 - 14$, $d = 0 - 2$ para grupos cíclicos

R20 = $C_eH_fO_g$ con $e = 0 - 4$, $f = 0 - 8$, $g = 0 - 2$

10

R21 = $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$

k, m = iguales o diferentes 1 - 5.

Catalizadores y/o mezclas de este tipo se ofrecen en el comercio bajo el nombre Jeffcat® ZF-10, Lupragen® DMEA, Lupragen® API, Toyocat® RX 20 y Toyocat® RX 21, DABCO® RP 202, DABCO® RP 204, DABCO® NE 300, DABCO® NE 310, DABCO® NE 400, DABCO® NE 500, DABCO® NE 600, DABCO® NE 1060 y DABCO® NE 2039, Niax® EF 860, Niax® EF 890, Niax® EF 700, Niax® EF 705, Niax® EF 708, Niax® EF 600, Niax® EF 602, Kosmos® 54, Kosmos® EF y Tegoamin® ZE 1.

15

Cantidades de partida adecuadas de catalizadores se orientan en función del tipo del catalizador y se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 10,0 pphp, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,01 a 5,00 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso de polioli) o bien de 0,10 a 10,0 pphp para sales de potasio.

20

En función de la aplicación, se puede preferir que en el caso de la preparación de acuerdo con la invención de materiales esponjosos de poliuretano se empleen uno o varios catalizadores nitrogenados y/o con contenido en metales. Cuando se emplee más de un catalizador, los catalizadores pueden emplearse en mezclas arbitrarias entre sí. En este caso, los catalizadores pueden emplearse individualmente durante la espumación, por ejemplo en el sentido de una dosificación previa en el cabezal mezclador y/o en forma de una combinación de catalizadores previamente mezclada.

25

La expresión "combinación de catalizadores previamente mezclada", denominada en lo que sigue también combinación de catalizadores, comprende en el sentido de esta invención, en particular, mezclas acabadas de catalizadores con contenido en metales y/o catalizadores nitrogenados y/o correspondientes catalizadores nitrogenados protonados y/o cuaternizados, así como opcionalmente, además, otras sustancias constituyentes o aditivas tales como, por ejemplo, agua, disolventes orgánicos, ácidos para el bloqueo de las aminas, emulsionantes, tensioactivos, agentes propulsores, antioxidantes, ignífugos, estabilizadores de la espuma y/o siloxanos, preferiblemente polietersiloxanos que ya se presentan como tales antes de la espumación y no han de añadirse como componentes individuales durante el proceso de espumación.

30

En función de la aplicación, puede preferirse que de la suma de todos los catalizadores nitrogenados empleados, con respecto a la suma de los catalizadores con contenido en metales, en particular catalizadores de potasio, zinc y/o estaño, resulte una relación cuantitativa molar de 1:0,05 a 0,05:1, preferiblemente 1:0,07 a 0,07:1 y de manera particularmente preferida 1:0,1 a 0,1:1.

35

Con el fin de evitar una reacción de los componentes entre sí, en particular una reacción de catalizadores nitrogenados con catalizadores con contenido en metales, en particular catalizadores de potasio, zinc y/o estaño, se puede preferir almacenar separados entre sí estos componentes y luego aportarlos al mismo tiempo o simultáneamente a la mezcla de reacción de isocianato y polioli.

40

Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención se puede obtener un sistema de poliuretano, preferiblemente espuma de poliuretano, en particular una espuma blanda de poliuretano. Este sistema de poliuretano corresponde a otro objeto de la invención. La espuma de poliuretano en cuestión se distingue, en

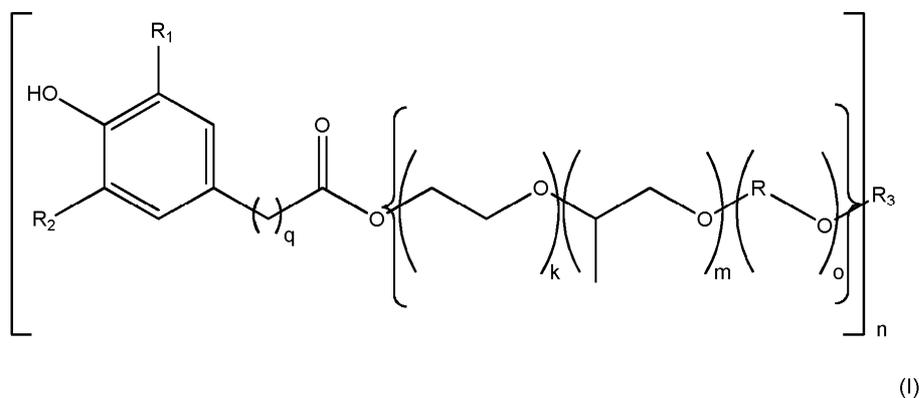
45

particular, porque, en virtud del uso del aditivo de acuerdo con la invención como antioxidante es particularmente de baja emisión.

5 Corresponde a una forma de realización preferida de la invención que el sistema de poliuretano contenga 0,0001 a 10% en peso, preferiblemente 0,001 a 5% en peso, en particular 0,01 a 3% en peso, referido al peso total del sistema de poliuretano, de uno o varios compuestos de la fórmula (I) o de una mezcla de antioxidantes tal como se describe previamente.

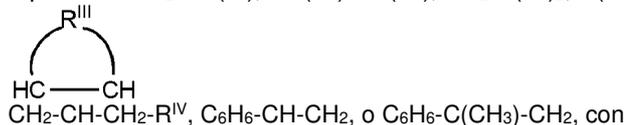
10 Con el sistema de poliuretano de acuerdo con la invención, en particular espuma de poliuretano, se puede acceder a artículos que contienen o bien se componen de este sistema de poliuretano, en particular espuma de poliuretano. Estos artículos representan otro objeto de esta invención. Artículos de este tipo pueden ser, p. ej., acolchados de muebles o colchones.

En el marco de esta invención se da a conocer, además, un sistema de poliuretano que contiene los productos de reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, pasando a emplearse un éster del ácido hidroxifenilcarboxílico de la fórmula (I)



15 en donde

R representa $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R}^{\text{I}})$, $\text{CH}(\text{R}^{\text{II}})\text{-CH}(\text{R}^{\text{II}})$, $\text{CH}_2\text{-C}(\text{R}^{\text{II}})_2$, $\text{C}(\text{R}^{\text{II}})_2\text{-C}(\text{R}^{\text{II}})_2$,



R^{I} representa radical alquilo C_2 a C_{24} o radical alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

20 R^{II} representa radical alquilo C_2 a C_{24} o radical alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R^{III} representa radical alquilo C_3 a C_6 , que está dispuesto linealmente, y

R^{IV} representa OH, Cl, OCH_3 , $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$, $\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$, O-CH=CH_2 ,

25 radical molecular de grasas o aceites epoxidados una vez o varias veces en forma de mono-, di- y triglicéricos o radical molecular de ácidos grasos epoxidados una vez o varias veces o sus ésteres alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_{24}$,

R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, representan alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ de cadena lineal o ramificado, ciclopentilo o ciclohexilo, en particular terc.-butilo,

q representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3, en particular 2,

30 n representa un número entero de 1 a 30, preferiblemente un número entero de 1 a 10, ventajosamente 1, 2, 3, 4, 5 o 6, p. ej., 1, 2, 3 o 4, en particular 1,

R_3 representa un radical n-valente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ lineal o ramificado, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{30}$, que en cada caso están eventualmente interrumpidos con uno o varios átomos de oxígeno, o (para $n = 1\text{-}12$) un radical n-valente de cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o un radical $\text{R}_4\text{-}[\text{NR}_5\text{-C}_q\text{H}_{2q}]_p$,

R₄ representa hidrógeno, un radical n-valente de alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado que eventualmente está interrumpido con uno o varios grupos -NR₅-, o (para n = 1-12) un radical n-valente de cicloalquilo C₅-C₁₂,
 R₅, independientemente uno de otro, representa hidrógeno o metilo o -C_qH_{2q}-, preferiblemente hidrógeno, y
 p corresponde a aquel número de grupos -[NR₅-C_qH_{2q}-] que proporciona n radicales -C_qH_{2q}- por molécula,
 5 k representa un número entero entre 0 y 50, preferiblemente ente 10 y 30,
 m representa un número entero entre 0 y 50, p. ej. 1-40, y
 o representa un número entero entre 0 y 50, preferiblemente entre 0 y 30, en particular 0,
 con $(k + m + o) > 10$,
 como otro agente protector frente al envejecimiento para polímeros sintéticos, que son sensibles frente a la
 10 degradación térmica o inducida por la luz.

Si en la fórmula (I) se cumple que k, m, o > 0, o k, m > 0 y, al mismo tiempo, o = 0, entonces la secuencia de los componentes monoméricos óxido de etileno, óxido de propileno y (óxido R) en las distintas cadenas poliméricas es arbitrariamente 1 a n y k, m y o representan valores medios. Además, los distintos componentes (EO), (PO) y (RO) pueden estar unidos uno a otro en forma de bloques, de forma estrictamente alternante o en forma de gradientes.

15 Una composición de acuerdo con la invención preferida para la preparación de un sistema de poliuretano, en particular de espuma de poliuretano, puede contener polioliol en cantidades de 25 a 80% en peso, agua en cantidades de 1 a 5% en peso, catalizador en cantidades de 0,05 a 1% en peso, agente propulsor físico en cantidades de 0 a 25% en peso, (p. ej., 0,1 a 25% en peso), estabilizadores de la espuma (tales como, p. ej., estabilizadores con contenido en Si y no con contenido en Si, en particular estabilizadores orgánicos con contenido en Si y no con contenido en Si y tensioactivos) en cantidades de 0,1 a 5% en peso, isocianato en cantidades de 20 a 50% en peso y el aditivo a emplear de acuerdo con la invención, es decir, compuestos de la fórmula (I), o una mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, en cantidades de 0,0001 a 10% en peso, preferiblemente 0,001 a 5% en peso, en particular 0,01 a 3% en peso, referido al peso total del sistema de poliuretano. El compuesto de la fórmula (I) pasa a emplearse, en particular, como mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, que comprende compuestos de la fórmula (I), así como, preferiblemente, compuestos de la fórmula (II), en particular que comprende compuestos de la fórmula (I), así como compuestos de las fórmulas (II) y (III).

En relación con formas de realización preferidas de estas composiciones antes mencionadas se remite expresamente a la descripción precedente.

30 Otro objeto de la invención es el uso de los sistemas de poliuretano obtenidos conforme a la invención como aislamiento de frigoríficos, placa aislante, elemento de sándwich, aislamiento de tubos, espuma de pulverización, espuma en caja de 1 y 1,5 componentes, imitación de madera, espuma modelo, espuma para envases, colchones, acolchados para muebles, material en habitáculos de vehículos automóviles, almohadillado de asientos de automóviles, reposacabezas, salpicaderos, revestimiento interno de automóviles, techo interior de automóviles, material para la absorción del ruido, volantes, suela para calzado, espuma para el dorso de alfombras, espuma de filtración, espuma de estanqueidad, selladores y pegamentos o para la preparación de productos correspondientes, en particular como material en habitáculos de vehículos automóviles.

Otro objeto de la invención es el uso de compuestos de la fórmula (I) o mezclas de antioxidantes, tal como se describen precedentemente, para la producción de sistemas de poliuretano de baja emisión, en particular espuma PUR, con un valor reducido para VOC y el empañamiento. El compuesto de la fórmula (I) pasa a emplearse en este caso como mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, que comprende compuestos de la fórmula (I), así como compuestos de la fórmula (II), en particular que comprende compuestos de la fórmula (I), así como compuestos de las fórmulas (II) y (III).

45 Otro objeto de la invención es el uso de compuestos de la fórmula (I) o mezclas de antioxidantes, tal como se describen precedentemente, para la producción de sistemas de poliuretano poco olorosos, en particular espuma PUR. El compuesto de la fórmula (I) pasa a emplearse como mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, que comprende compuestos de la fórmula (I), así como compuestos de la fórmula (II), en particular que comprende compuestos de la fórmula (I), así como compuestos de las fórmulas (II) y (III).

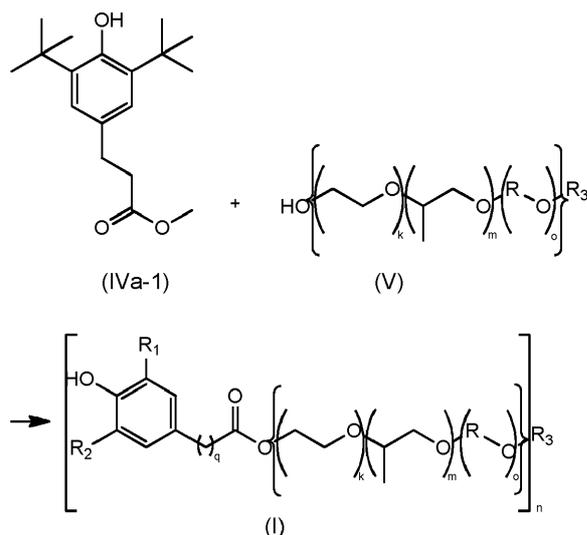
También se da a conocer un procedimiento para reducir la emisión total de compuestos orgánicos a partir de sistemas de poliuretano, en particular materiales esponjosos de poliuretano, mediante la adición de compuestos de acuerdo con la fórmula (I) al sistema de poliuretano, en particular material esponjoso de poliuretano, preferiblemente una cantidad de 0,0001 a 10% en peso, preferiblemente de 0,001 a 5% en peso, en particular de 0,01 a 3% en peso, referido al peso total del sistema de poliuretano, pudiendo tener lugar la adición antes, durante o después de la preparación del sistema de poliuretano. El compuesto de la fórmula (I) pasa a emplearse, en particular, como mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, que comprende compuestos de la fórmula (I), así como compuestos de la fórmula (II), en particular que comprende compuestos de la fórmula (I), así como compuestos de las fórmulas (II) y (III).

El objeto de la presente invención se explica con mayor detalle en lo que sigue con ayuda de Ejemplos, sin que el objeto de la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo.

Ejemplos

Preparación del aditivo de acuerdo con la invención de la fórmula (I)

- 5 Los ésteres del ácido hidroxifenilcarboxílico se prepararon según el Procedimiento A arriba descrito, partiendo de 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de metilo (IVa-1).



10 **Ejemplo 1** (de acuerdo con la invención)

En un matraz de tres bocas de 250 mL con puente de destilación y agitador KPG se dispusieron 29,3 g del éster del ácido hidroxifenilcarboxílico 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de metilo (IVa-1) junto con 61,9 g de un poliéter de la fórmula general $\text{CH}_3[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{11}\text{H}$ y 0,06 g de acetato de sodio. El matraz se anegó con nitrógeno y la mezcla se calentó hasta 180 °C y se agitó durante una hora. A continuación, se hizo el vacío en el matraz y el metanol resultante se separó directamente por destilación de la mezcla de reacción bajo agitación en vacío (10 mbar) a través de un puente de destilación. Después del enfriamiento, se disolvieron 6,9 g de la benzofuran-2-ona (IIa) y 1,7 g del fosfito (IIIa) en el éster del ácido hidroxifenilcarboxílico líquido obtenido.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

- 20 En un matraz de tres bocas de 250 mL con puente de destilación y agitador KPG se dispusieron 29,3 g del éster del ácido hidroxifenilcarboxílico 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de metilo (IVa-1) junto con 75,8 g de un poliéter de la fórmula general $\text{CH}_3[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{11}\text{H}$ y 0,55 g de tetrabutanolato de titanio. El matraz se anegó con nitrógeno y la mezcla se calentó hasta 180 °C y se agitó durante una hora. A continuación, se hizo el vacío en el matraz y el metanol resultante se separó directamente por destilación de la mezcla de reacción bajo agitación en vacío (10 mbar) a través de un puente de destilación. Después del enfriamiento, se disolvieron 7,9 g de la benzofuran-2-ona (IIa) y 2,0 g del fosfito (IIIa) en el éster del ácido hidroxifenilcarboxílico líquido obtenido.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

- 30 En un matraz de tres bocas de 250 mL con puente de destilación y agitador KPG se dispusieron 29,3 g del éster del ácido hidroxifenilcarboxílico 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de metilo (IVa-1) junto con 15,6 g de 1-octanol y 0,2 g de ácido para-toluenosulfónico. El matraz se anegó con nitrógeno y la mezcla se calentó hasta 180 °C y se agitó durante una hora. A continuación, se hizo el vacío en el matraz y el metanol resultante se separó directamente por destilación de la mezcla de reacción bajo agitación en vacío (10 mbar) a través de un puente de destilación. Después del enfriamiento, se disolvieron 3,5 g de la benzofuran-2-ona (IIa) y 0,9 g del fosfito (IIIa) en el éster del ácido hidroxifenilcarboxílico líquido obtenido.

Preparación de las espumas de poliuretano

- 35 En el caso de los ensayos técnicos de aplicación, se utilizaron tres formulaciones típicas para espumas blandas de poliuretano que se componen de la siguiente manera:

Tabla 1: Formulación I para aplicaciones de espuma de bloques blanda TDI80 para el examen del comportamiento anti-chamuscado (chamuscado = degradación del poliuretano)

Formulación I	Partes en masa (pphp)
Voranol® CP 3322 ¹⁾	100
Desmodur® T 80 ²⁾ Índice <104>	56,4
Agua	4,8
TEGOAMIN® 33 ³⁾	0,2
KOSMOS® 29 ⁴⁾	0,22
Fyrol™ A300TB ⁵⁾	10,0
TEGOSTAB® B 8242 ⁶⁾	1,0
Mezcla de antioxidantes ⁷⁾	1,0

¹⁾ Adquirible de la razón social Dow Chemical; en este caso se trata de un polieterpoliol basado en glicerol con un índice OH de 48 mg de KOH/g.

5 ²⁾ Tolulendiisocianato T 80 (80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) de la razón social Bayer Material Science, 3 mPa·s, 48% de NCO, funcionalidad 2.

³⁾ Catalizador de amina de la razón social Evonik Industries AG.

⁴⁾ Catalizador de estaño, adquirible de la razón social Evonik Industries AG.

⁵⁾ Ignífugo basado en fósforo de la razón social ICL Industrial Products.

10 ⁶⁾ Polisiloxano modificado con poliéter, adquirible de la razón social Evonik Industries AG.

⁷⁾ Mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, preparada según los Ejemplos 1-2, mezcla de antioxidantes no de acuerdo con la invención, preparada según el Ejemplo 3, o mezcla de antioxidantes ORTEGOL® AO 5 de la razón social Evonik Industries AG.

15 Tabla 2: Formulación II para aplicaciones de espuma de bloques blanda TDI 80 para la determinación de las emisiones de VOC y Fog de acuerdo con la instrucción de inspección VDA 278 de DaimlerChrysler

Formulación II	Partes en masa (pphp)
Arcol® 1105 S ⁸⁾	100
Desmodur® T 80 ²⁾ Índice <110>	41,6
Agua	3,0
TEGOAMIN® ZE1 ³⁾	0,15
KOSMOS® EF ⁴⁾	0,6
TEGOSTAB® BF 2370 ⁶⁾	0,8
Mezcla de antioxidantes ⁷⁾	1,0

²⁾ Tolulendiisocianato T 80 (80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) de la razón social Bayer Material Science, 3 mPa·s, 48% de NCO, funcionalidad 2.

³⁾ Catalizador de amina de la razón social Evonik Industries AG.

⁴⁾ Catalizador de estaño, adquirible de la razón social Evonik Industries AG.

20 ⁶⁾ Polisiloxano modificado con poliéter, adquirible de la razón social Evonik Industries AG.

⁷⁾ Mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, preparada según los Ejemplos 1-2, mezcla de antioxidantes no de acuerdo con la invención, preparada según el Ejemplo 3, o mezcla de antioxidantes ORTEGOL® AO 5 de la razón social Evonik Industries AG.

25 ⁸⁾ Adquirible de la razón social Bayer Material Science; en este caso se trata de un polieterpoliol basado en glicerol con un índice OH de 56 meg de KOH/g.

Tabla 3: Formulación III para aplicaciones de espuma de bloques blanda TDI80 para la determinación de las emisiones de VOC y Fog de acuerdo con la instrucción de inspección VDA 278 de DaimlerChrysler

Formulación III	Partes en masa (pphp)
Arcol® 1105 S ²⁾	100
Desmodur® T 80 ²⁾ Índice <110>	62,9
Agua	5,0
TEGOAMIN® ZE1 ³⁾	0,15
KOSMOS® EF ⁴⁾	0,6
TEGOSTAB® BF 2370 ⁶⁾	1,0
Mezcla de antioxidantes ⁷⁾	1,0

²⁾ Toluilendiisocianato T 80 (80% de isómero 2,4, 20% de isómero 2,6) de la razón social Bayer Material Science, 3 mPa·s, 48% de NCO, funcionalidad 2.

5 ³⁾ Catalizador de amina de la razón social Evonik Industries AG.

⁴⁾ Catalizador de estaño, adquirible de la razón social Evonik Industries AG.

⁶⁾ Polisiloxano modificado con poliéter, adquirible de la razón social Evonik Industries AG.

10 ⁷⁾ Mezcla de antioxidantes de acuerdo con la invención, preparada según los Ejemplos 1-2, mezcla de antioxidantes no de acuerdo con la invención, preparada según el Ejemplo 3, o mezcla de antioxidantes ORTEGOL® AO 5 de la razón social Evonik Industries AG.

⁸⁾ Adquirible de la razón social Bayer Material Science; en este caso se trata de un polieterpoliol basado en glicerol con un índice OH de 56 mg de KOH/g.

Realización general para la producción de las espumas

15 La producción de las espumas tuvo lugar según los siguientes datos, a 22 °C y 753 mm de Hg de presión del aire. Para la preparación de las espumas de poliuretano para el ensayo de microondas se emplearon en cada caso 100 g de polioliol, para la producción de las espumas de poliuretano para el ensayo en estufa y la verificación del olor se emplearon en cada caso 300 g de polioliol, para la preparación de las espumas de poliuretano para la determinación de las emisiones de VOC y Fog se emplearon en cada caso 500 g de polioliol; los otros componentes de la formulación se calcularon de manera correspondiente. En este caso, significaba, por ejemplo 1,0 parte (1,0 pphp) de un componente 1 g de esta sustancia por cada 100 g de polioliol.

20 Para la espumación se mezclaron bien bajo agitación el polioliol, agua, catalizador (amina o aminas y/o el compuesto de estaño), estabilizador y la mezcla de antioxidantes utilizada. Después de la adición del isocianato, se agitó con un agitador durante 7 s a 3000 rpm y la mezcla se vertió en una caja de madera revestida con papel. Las espumas blandas de poliuretano resultantes se sometieron a los ensayos técnicos de aplicación seguidamente descritos.

25 Para la demostración del comportamiento anti-chamuscado de la presente invención, se eligió una formulación que es impulsada por el agua y que asciende libremente (la espuma puede ascender sin impedimentos; ningún esponjado en el molde). La cantidad de agua se eligió con 4,8 partes por cada 100 partes de mezcla de polioliol. En virtud de esta cantidad de agua puede esperarse un peso específico de aproximadamente 21 kg/m³. Por consiguiente, la formulación es, en relación con el peso específico y la cantidad de agua, típica para calidades de espuma blanda de poliuretano que actualmente se emplean en la industria.

30 Para la determinación de las emisiones de VOC y Fog se eligieron dos formulaciones diferentes, en donde ambas son impulsadas, sin embargo, por el agua y ascienden libremente (la espuma puede ascender sin impedimentos; ningún esponjado en el molde). En el primer caso, la cantidad de agua se eligió con 3 partes por cada 100 partes de polioliol, en el segundo caso se emplearon 5 partes de agua por cada 100 partes de polioliol. De esta manera, se podían obtener espumas con pesos específicos de aproximadamente 30 kg/m³ o bien 17 kg/m³. Mediante los diversos contenidos en agua en las formulaciones deberían generarse diferentes temperaturas durante el proceso de espumación y examinarse de esta manera la influencia de la temperatura en la espuma sobre las emisiones.

Ensayos técnicos de aplicación

Las espumas preparadas se evaluaron con ayuda de las siguientes propiedades físicas:

40 a) retro-hundimiento del material esponjoso después de finalizada la fase de ascenso (= retroceso)
El retroceso o bien el ascenso posterior resulta de la diferencia de la altura de la espuma, después del soplado directo y después de 3 min después del soplado de la espuma. En este caso, la altura de la espuma se mide en un clavo fijado a una cinta centimétrica al máximo en el centro de la

punta de la espuma. En este caso, un valor negativo describe el retroceso de la espuma después del soplado, un valor positivo describe de manera correspondiente el ascenso posterior de la espuma.

5 b) La altura de la espuma es la altura de la espuma formada, que asciende libremente, después de 3 minutos. La altura de la espuma se indica en centímetros (cm).

c) Tiempo de ascenso
El intervalo de tiempo entre el final de la mezcladura de los componentes de la reacción y el soplado de la espuma de poliuretano.

10 d) Peso específico
La determinación tiene lugar tal como se describe en la norma DIN EN ISO 845:2009-10, por medición de la densidad aparente. El peso específico se indica en kg/m³.

15 e) Porosidad
La permeabilidad al aire de la espuma se determinó basándose en la norma DIN EN ISO 4638:1993-07 mediante una medición de la presión dinámica en el material esponjoso. La presión dinámica medida se indicó en mm de columna de agua, caracterizando entonces los valores de presión dinámica más bajos la espuma más abierta. Los valores se midieron en el intervalo de 0 a 300 mm. La medición de la presión dinámica tuvo lugar mediante un conjunto de aparatos que comprende una fuente de nitrógeno, válvula reductora con manómetro, tornillo regulador del caudal, frasco lavador, aparato de medición de flujo, pieza en T, boquilla de soporte y un tubo de vidrio aforado, en el que se introduce agua. La boquilla de soporte presenta una longitud de los cantos de 100 x 100 mm, un peso de 800 g, un diámetro interior del orificio de salida de 5 mm, un diámetro interior del anillo de soporte inferior de 20 mm y un diámetro exterior del anillo de soporte inferior de 30 mm.

25 La medición tiene lugar mediante el ajuste de la presión previa de nitrógeno por válvula reductora a 1 bar y regulación del caudal volumétrico a 480 l/h. La cantidad de agua se ajusta en el tubo de vidrio aforado de manera que no se constituye ni se puede leer diferencia de presión alguna. Para la medición de la probeta con una dimensión de 250 x 250 x 50 mm, la boquilla de soporte se coloca de forma congruente con los cantos en las esquinas de la probeta, así como se coloca una vez en el centro (estimado) de la probeta (en cada caso sobre la cara con la superficie mayor). Se lee cuando se ha ajustado una presión dinámica constante.

30 La evaluación tiene lugar mediante la formación del valor medio a lo largo de cinco valores de medición obtenidos.

Medición de las emisiones de espuma (valor VOC y Fog) en base a la prescripción de ensayo VDA 278 en la versión de octubre de 2011:

35 El procedimiento sirve para la determinación de emisiones de materiales no metálicos que pasan a emplearse para piezas moldeadas en vehículos automóviles. La emisión de compuestos orgánicos fácilmente volátiles (valor VOC, 30 minutos a 90 °C), así como la proporción de sustancias condensables (valor Fog, 60 minutos a 120 °C) se determinó basándose en la prescripción de ensayo VDA 278 en la versión de octubre de 2011. En lo que sigue, se describe la realización de la termodesorción correspondiente con subsiguiente acoplamiento de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).

- 40 a) Técnica de medición: la termodesorción se llevó a cabo con un aparato termodesorbedor "TDS2" con cambiador de muestras de la razón social Gerstel, Mülheim, en unión con un sistema de GC/MSD Agilent 7890/5975.
b) Las condiciones de medición para mediciones VOC se indican en las Tablas 4 y 5.

45 Tabla 4: Parámetros de medición de la termodesorción para la tanda de análisis de VOC.

Termodesorción	Gerstel TDS2
Temperatura de desorción	90 °C
Duración de la desorción	30 min
Caudal	65 ml/min
Conducto de transferencia	280 °C
Criofoco	KAS 4
Conducto	tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizada
Temperatura	-150 °C

55 Tabla 5: Parámetros de medición de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la tanda de análisis de VOC.

GC	Capilar GC de Agilent 7890
Inyector	PTV Split 1:50

ES 2 688 470 T3

5	Programa de temperatura	-150°C; 1 min; ↗ 10°C/s; 280°C
	Columna	Agilent 19091B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5 µm
	Caudal	Caudal const. de 1,3 ml/min
	Programa de temperatura	50°C; 2 min; ↗ 3°C/min; 92°C; ↗ 5°C/min; 160°C; ↗ 10°C/min; 280°C, 20 min
	Detector	Agilent MSD 5975
	Modo	Barrido 29-350 amu, 2,3 barridos/s
	Evaluación	Evaluación del cromatograma de la corriente total de iones mediante cálculo como equivalente de tolueno
10	c)	Calibrado: para el calibrado se añadieron 2 µl de una mezcla a base de tolueno y hexadecano en metanol (en cada caso 0,125 mg/ml) a un tubito de adsorción purificado y lleno de Tenax® TA (malla 35/60) y se midió (desorción 5 min; 280 °C).
15	d)	En el caso de Tenax® TA se trata de una resina polimérica porosa basada en óxido de 2,6-difenilo, adquirible, por ejemplo, de la razón social Scientific Instrument Services, 1027 Old York Rd., Ringoes, NJ 08551.
	e)	Preparación de la muestra para la medición de VOC: 15 mg de material esponjoso se colocaron en tres muestras parciales en un tubito de termodesorción. En este caso, se tuvo cuidado de que la espuma no se comprimiera.
20	f)	Preparación de las muestras para la medición de Fog: se utilizó la misma muestra de espuma que para la medición de VOC. En relación con la disposición de medición se llevó a cabo primeramente la medición de VOC y, a continuación, la medición de Fog, garantizándose mediante un sistema de automuestreador una separación en cada caso constante entre las mediciones de VOC y Fog correspondientes.
	g)	Las condiciones de medición para las mediciones de Fog se reproducen en las Tablas 6 y 7

Tabla 6: Parámetros de medición de la termodesorción para la tanda de análisis de Fog.

25	Termodesorción	Gerstel TDS2
	Temperatura de desorción	120 °C
	Duración de la desorción	60 min
	Caudal	65 ml/min
	Conducto de transferencia	280 °C
30	Crioenfoco	KAS 4
	Conducto	tubo evaporador de vidrio con lana de vidrio silanizada
	Temperatura	-150 °C

Tabla 7: Parámetros de medición de cromatografía de gases/espectrometría de masas para la tanda de análisis de Fog.

35	GC	Capilar GC de Agilent 7890
	Inyector	PTV Split 1:50
	Programa de temperatura	-150°C; 1 min; ↗ 10°C/s; 280°C
40	Columna	Agilent 19091B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5 µm
	Caudal	Caudal const. de 1,3 ml/min
	Programa de temperatura	50°C; 2 min; ↗ 25°C/min; 160°C; ↗ 10°C/min; 280°C, 20 min
	Detector	Agilent MSD 5975
	Modo	Barrido 29-450 amu, 2,3 barridos/s
45	Evaluación	Evaluación del cromatograma de la corriente total de iones mediante cálculo como equivalente de hexadecano
	h)	Calibrado: para el calibrado se añadieron 2 µl de una mezcla a base de tolueno y hexadecano en metanol (en cada caso 0,125 mg/ml) a un tubito de adsorción purificado y lleno de Tenax® TA (malla 35/60) y se midió (desorción 5 min; 280 °C).

50 Para la medición de las emisiones se utilizaron espumas que se prepararon según las Formulaciones II y III bajo el empleo de 500 g de polioli.

Verificación del comportamiento anti-chamuscado

a) Ensayo de microondas

Las espumas que se obtuvieron mediante el empleo de 100 g de polioliol mediante conversión según la Formulación I, se irradiaron durante tres minutos, después de haber vertido la mezcla líquida en la caja de madera revestida con papel, en el horno microondas durante 80 s a 1000 W. A continuación, las espumas se cortaron verticalmente por la mitad y se evaluó ópticamente la coloración del núcleo. Una coloración del núcleo ligera se evaluó con +, una coloración del núcleo media con ++ y una coloración del núcleo intensa con +++. Ninguna coloración reconocible se evaluó con -.

b) Ensayo en estufa

Las espumas, que se obtuvieron mediante el empleo de 300 g de polioliol mediante conversión según la Formulación I, se añadieron a un armario de secado 3 minutos después de finalizar el tiempo de ascenso, durante 5 minutos a 150°C. A continuación, se retiró el papel y la espuma se calentó durante otras 2 horas a 180°C. Primeramente, se corta una capa de 3 cm desde abajo. En la siguiente capa de 5 cm se evalúa ópticamente la coloración del núcleo. Una coloración del núcleo ligera se evaluó con +, una coloración del núcleo media con ++ y una coloración del núcleo intensa con +++. Ninguna coloración reconocible se evaluó con -.

Verificación del olor de las espumas obtenidas

Las espumas acabadas, preparadas a partir de 300 g de polioliol según la Formulación I, se envasaron en bolsas de material sintético de olor neutro y se almacenaron de manera estanca al aire. Para la evaluación del olor de la espuma se cortaron cubos de un tamaño de 10 cm x 10 cm x 10 cm y se transfirieron a copas con un volumen de 1 L de las que se olieron las muestras. Las copas se cerraron con una tapa roscada. La verificación del olor tuvo lugar después de almacenamiento durante 24 horas de las copas a 22°C.

La verificación del olor se evaluó por parte de un panel entrenado de un número de 10 personas. En este caso, se preguntó la intensidad del olor, poco olor se evaluó con +, olor intenso medio con ++ y olor intenso con +++.

Resultados de las espumaciones

Los aditivos de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 y 2, el aditivo descrito en el Ejemplo 3, no de acuerdo con la invención, así como la mezcla de antioxidantes adquirible en el comercio ORTEGOL® AO 5 de la razón social Evonik Industries AG, se sometieron a ensayo en relación con su propiedad de inhibir en la Formulación I la coloración del núcleo durante el proceso de espumación, y las espumas obtenidas se irradiaron como se ha descrito arriba en el microondas o se calentaron en la estufa. A continuación, las espumas se cortaron y se evaluó ópticamente la coloración del núcleo.

En relación con las emisiones, los aditivos de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 y 2, el aditivo descrito en el Ejemplo 3, no de acuerdo con la invención, así como la mezcla de antioxidantes adquirible en el comercio ORTEGOL® AO 5 de la razón social Evonik Industries AG, se esponjó en las Formulaciones II y III y se determinaron las emisiones de VOC y Fog tal como se ha descrito arriba según VDA 278 (octubre de 2011).

Los resultados están reproducidos en las siguientes Tablas 8 -11:

Tal como se representa en la Tabla 8, sin el empleo de un antioxidante con la Formulación I se obtuvieron espumas blandas de poliuretano que en ambos ensayos de chamuscado (ensayo de microondas y de estufa) presentan una intensa coloración del núcleo (Tabla 8, entrada 1). En el caso de emplear 1 pphp de la mezcla de antioxidantes comparativa ORTEGOL® AO 5 de la razón social Evonik Industries AG, se observó en el ensayo de microondas una coloración del núcleo de intensidad media y en el ensayo de estufa una coloración del núcleo ligera (Tabla 8, entrada 2). La mezcla de antioxidantes no de acuerdo con la invención, preparada según el Ejemplo 3, proporcionó asimismo espumas blandas de poliuretano con una coloración intensa media del núcleo en el ensayo de microondas y una coloración ligera del núcleo en el ensayo de estufa (Tabla 8, entrada 5). Mediante el empleo de 1 pphp de las mezclas de antioxidantes de acuerdo con la invención (Ejemplos 1 y 2) pudieron observarse tanto en el ensayo de microondas como en el ensayo de la estufa valores de coloración mejorados (Tabla 8, entradas 3 y 4). Materiales esponjosos, caracterizados por el empleo de 1 pphp de las mezclas de antioxidantes ORTEGOL® AO 5 o de la mezcla de antioxidantes no de acuerdo con la invención, preparada según el Ejemplo 3, presentan valores de emisión extremadamente elevados, mientras que, por el contrario, materiales esponjosos, preparados tras el empleo de 1 pphp de las mezclas de antioxidante de acuerdo con la invención según los Ejemplos 1 y 2 proporcionaban valores de emisión de VOC y Fog muy bajos. Estos materiales esponjosos se prepararon según la Formulación II (3 pphp de H₂O) o bien la Formulación III (5 pphp de H₂O) y las emisiones se determinaron basándose en VDA 278. No se podían reconocer diferencias significativas de las distintas mezclas de antioxidantes en las dos formulaciones diferentes, de modo que la influencia de diferentes temperaturas durante el proceso de espumación sobre el comportamiento de emisión puede considerarse como despreciable. Sin embargo, se pudo demostrar que las

mezclas de aditivos de acuerdo con la invención presentaban, tanto en el intervalo de VOC como en el intervalo de Fog, emisiones bastante menores (Tabla 9, entradas 7 y 8; Tabla 10, entradas 11 y 12) que la mezcla de antioxidantes adquirible en el comercio ORTEGOL® AO 5 y la mezcla de antioxidantes no de acuerdo con la invención preparada en el Ejemplo 3 (Tabla 9, entradas 6 y 9; Tabla 10, entradas 10 y 13).

5 Tal como demuestra la Tabla 11, la intensidad del olor de las espumas, que se prepararon con los aditivos de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 y 2 (entradas 15 – 16) se evaluaron en su totalidad con menor puntuación que el olor del material esponjoso que se preparó con la mezcla de antioxidantes comparativa ORTEGOL® AO 5 de la razón social Evonik Industries AG (entrada 14). Asimismo, el material esponjoso, preparado con la mezcla de antioxidantes según el Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención) presentaba un olor más intenso que los materiales esponjosos preparados con las dos mezclas de antioxidantes de acuerdo con la invención. La
10 verificación del olor se repitió todavía dos veces por parte de los voluntarios, confirmándose exactamente de la misma manera los resultados antes mencionados. A partir de los resultados se puede observar que los voluntarios han valorado con un olor menos intenso una espuma que fue tratada con una de las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención.

15

Tabla 8: Resultados de la espumación y coloración del núcleo en el caso de utilizar diferentes antioxidantes según la Formulación I

Nº	Aditivo	Cantidad de partida [pphp]	Tiempo de aumento [s]	Altura de aumento [cm]	Retroceso [cm]	Porosidad [mm]	Densidad [kg/m ³]	Coloración del núcleo Ensayo microondas	Coloración del núcleo Ensayo estufa
1	Referencia	0	96	21,5	0,2	9	20,7	+++	+++
2	ORTEGOL® AO 5 a)	1	94	20,3	0,1	10	21,2	++	+
3	Ej. 1 b)	1	98	21,0	0,2	8	21,1	+	-
4	Ej. 2 b)	1	98	21,3	0,2	8	21,0	+	-
5	Ej. 3 c)	1	96	21,0	0,2	7	21,1	++	+

a) mezcla de antioxidantes comparativa de la razón social Evonik Industries AG

b) aditivos de acuerdo con la invención, preparados según los Ejemplos 1 y 2

c) aditivo no de acuerdo con la invención, preparado según el Ejemplo 3

- no se puede reconocer coloración alguna

+ ligera coloración

++ coloración de intensidad media

+++ coloración intensa

Tabla 9: Resultados de la espumación y emisiones de VOC y Fog en el caso de utilizar diferentes antioxidantes según la Formulación II

Nº	Aditivo	Cantidad de partida [pphp]	Tiempo de aumento [s]	Altura de aumento [cm]	Retroceso [cm]	Porosidad [mm]	Densidad [kg/m ³]	VOC [µg/m ³]	Fog [µg/m ³]
6	ORTEGOL® AO 5 ^{a)}	1	128	32,0	0,3	9	29,9	61	2030
7	Ej. 1 ^{b)}	1	126	31,8	0,1	12	30,3	29	200
8	Ej. 2 ^{b)}	1	126	31,7	0,2	16	30,2	30	171
9	Ej. 3 ^{c)}	1	124	32,0	0,2	13	30,1	41	1467

a) mezcla de antioxidantes comparativa de la razón social Evonik Industries AG

b) aditivos de acuerdo con la invención, preparados según los Ejemplos 1 y 2

c) aditivo no de acuerdo con la invención, preparado según el Ejemplo 3

Tabla 10: Resultados de la espumación y emisiones de VOC y Fog en el caso de utilizar diferentes antioxidantes según la Formulación III

Nº	Aditivo	Cantidad de partida [pphp]	Tiempo de aumento [s]	Altura de aumento [cm]	Retroceso [cm]	Porosidad [mm]	Densidad [kg/m ³]	VOC [µg/m ³]	Fog [µg/m ³]
10	ORTEGOL® AO 5 a)	1	82	31,2	0,1	12	17,0	63	2022
11	Ej. 1 b)	1	83	30,8	0,2	13	17,3	30	181
12	Ej. 2 b)	1	81	30,9	0,1	15	17,2	30	145
13	Ej. 3 c)	1	80	31,0	0,1	10	17,0	43	1411

a) mezcla de antioxidantes comparativa de la razón social Evonik Industries AG

b) aditivos de acuerdo con la invención, preparados según los Ejemplos 1 y 2

c) aditivo no de acuerdo con la invención, preparado según el Ejemplo 3

Tabla 11: Verificación del olor de las espumas según la Formulación I por parte de 10 voluntarios olfatoriamente cualificados

Nº	Aditivo	Cantidad de partida [pphp]	Intensidad del olor		
			+++	++	+
14	ORTEGOL® AO 5 a)	1	2	6	2
15	Ej. 1 b)	1	0	3	7
16	Ej. 2 b)	1	1	4	5
17	Ej. 3 c)	1	1	6	3

a) mezcla de antioxidantes comparativa de la razón social Evonik Industries AG

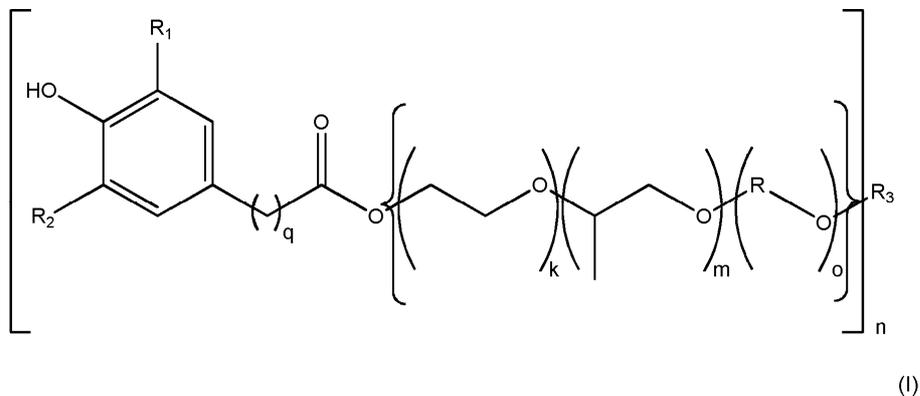
b) aditivos de acuerdo con la invención, preparados según los Ejemplos 1 y 2

c) aditivo no de acuerdo con la invención, preparado según el Ejemplo 3

+ ligero olor
 ++ olor de intensidad media
 +++ olor intenso

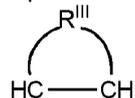
REIVINDICACIONES

1. Mezcla de antioxidantes que contiene al menos un compuesto de la fórmula (I)



en donde

5 R representa $\text{CH}_2\text{-CH(R}^{\text{I}}\text{)}$, $\text{CH(R}^{\text{II}}\text{)-CH(R}^{\text{II}}\text{)}$, $\text{CH}_2\text{-C(R}^{\text{II}}\text{)}_2$, $\text{C(R}^{\text{II}}\text{)}_2\text{-C(R}^{\text{II}}\text{)}_2$,



$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-R}^{\text{IV}}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CH-CH}_2$, o $\text{C}_6\text{H}_6\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2$, con

R^I representa radical alquilo C₂ a C₂₄ o radical alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

R^{II} representa radical alquilo C₂ a C₂₄ o radical alqueno, que puede ser lineal o ramificado,

10 R^{III} representa radical alquilo C₃ a C₆, que está dispuesto linealmente, y

R^{IV} representa OH, Cl, OCH₃, OCH₂-CH₃, O-CH₂-CH=CH₂, O-CH=CH₂,

radical molecular de grasas o aceites epoxidados una vez o varias veces en forma de mono-, di- y tri-glicéricos o radical molecular de ácidos grasos epoxidados una vez o varias veces o sus ésteres alquílicos C₁-C₂₄,

15 R₁ y R₂, independientemente uno de otro, representan alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificado, ciclopentilo o ciclohexilo, en particular terc.-butilo,

q representa 1, 2 o 3, preferiblemente 2 o 3, en particular 2,

n representa un número entero de 1 a 30, preferiblemente un número entero de 1 a 10, ventajosamente 1, 2, 3, 4, 5 o 6, p. ej., 1, 2, 3 o 4, en particular 1,

20 R₃ representa un radical n-valente de alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₃₀, que en cada caso están eventualmente interrumpidos con uno o varios átomos de oxígeno o, en particular para n = 1-12, un radical n-valente de cicloalquilo C₅-C₁₂ o un radical R₄-[NR₅-C_qH_{2q}]_p,

R₄ representa hidrógeno, un radical n-valente de alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado que eventualmente está interrumpido con uno o varios grupos -NR₅- o, para n = 1-12, un radical n-valente de cicloalquilo C₅-C₁₂,

25 R₅, independientemente uno de otro, representa hidrógeno o metilo o -C_qH_{2q}-, preferiblemente hidrógeno, y p corresponde a aquel número de grupos -[NR₅-C_qH_{2q}-] que proporciona n radicales -C_qH_{2q}- por molécula,

k representa un número entero entre 0 y 50, preferiblemente ente 10 y 30,

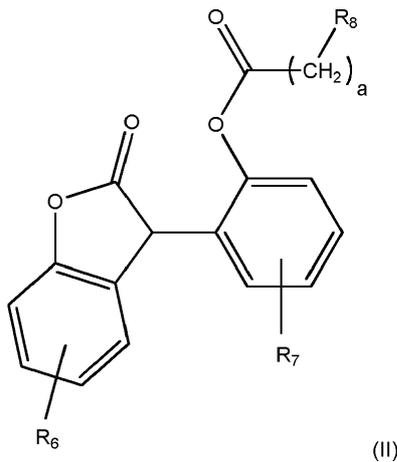
m representa un número entero entre 0 y 50, p. ej. 1-40, y

o representa un número entero entre 0 y 50, preferiblemente entre 0 y 30, en particular 0,

30 con (k + m + o) > 10,

y como otro antioxidante,

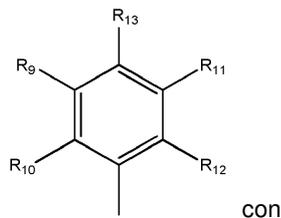
al menos un derivado de benzofuranona de la fórmula (II)



en donde

a representa un número entero entre 0 y 7, preferiblemente 0-3,

R₆ y R₇, independientemente uno de otro, representan H o alquilo C₁-C₈,



5 R₈ representa H o a un radical aromático

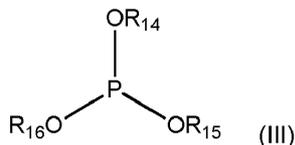
R₉ y R₁₀, independientemente uno de otro, representan H o alquilo C₁-C₆, en donde no ambos representan un alquilo C₁-C₆,

R₁₁ y R₁₂, independientemente uno de otro, representan H o alquilo C₁-C₆, en donde no ambos representan un alquilo C₁-C₆,

10 R₁₃ corresponde H u OH.

2. Mezcla de antioxidantes según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto de la fórmula (I) está contenido en una cantidad de 75 a 99% en peso, preferiblemente de 80 a 98% en peso, en particular de 90 a 95% en peso y el compuesto de la fórmula (II) está contenido en una cantidad de 1 a 25% en peso, preferiblemente de 2 a 20% en peso, en particular de 5 a 10% en peso, % en peso referido al peso total de los compuestos de las fórmulas (I) y (II) empleados.

3. Mezcla de antioxidantes según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que, además, está contenido un fosfito, en particular un fosfito de la fórmula (III)



en donde

20 R₁₄, R₁₅ y R₁₆, independientemente uno de otro, representan un radical aromático o alifático, lineal o ramificado, de alquilo C₁-C₃₀ o alquilenos C₂-C₃₀, que en cada caso pueden estar eventualmente interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno,

en donde

25 el fosfito está contenido en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,2 a 15% en peso, en particular de 0,5 a 10% en peso, % en peso referido al peso total de los compuestos de las fórmulas (I), (II) y fosfito empleados.

4. Procedimiento para la preparación de sistemas de poliuretano, mediante reacción de al menos un componente de polioliol con al menos un componente de isocianato en presencia de uno o varios catalizadores que catalizan las reacciones isocianato-polioliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianatos, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de una mezcla de antioxidantes según una de las reivindicaciones 1 a 3.
- 5 5. Sistema de poliuretano, preparado conforme a un procedimiento según la reivindicación 4, que contiene particularmente 0,0001 a 10% en peso, preferiblemente 0,001 a 5% en peso, en particular 0,01 a 3% en peso, referido al peso total del sistema de poliuretano, de uno o varios compuestos de la fórmula (I).
- 10 6. Uso de sistemas de poliuretano según la reivindicación 5, como aislamiento de frigoríficos, placa aislante, elemento de sándwich, aislamiento de tubos, espuma de pulverización, espuma en caja de 1 y 1,5 componentes, imitación de madera, espuma modelo, espuma para envases, colchones, acolchados para muebles, material en habitáculos de vehículos automóviles, almohadillado de asientos de automóviles, reposacabezas, salpicaderos, revestimiento interno de automóviles, techo interior de automóviles, material para la absorción del ruido, volantes, suela para calzado, espuma para el dorso de alfombras, espuma de filtración, espuma de estanqueidad, selladores y pegamentos o para la preparación de productos correspondientes, en particular como material en habitáculos de
- 15 vehículos automóviles.
7. Uso de mezclas de antioxidantes según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la preparación de sistemas de poliuretano de baja emisión con un valor reducido para VOC y el empañamiento.
8. Uso de mezclas de antioxidantes según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la preparación de sistemas de poliuretano poco olorosos.

20