

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 066**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03716504 .0**

96 Fecha de presentación: **11.03.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1483317**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

54 Título: **Composición inhibidora del chamuscado con amarilleo bajo**

30 Prioridad:
13.03.2002 US 363954 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.04.2012

73 Titular/es:
**R.T. VANDERBILT COMPANY, INC.
30 WINFIELD STREET
NORWALK CONNECTICUT 06855, US**

72 Inventor/es:
DEMASSA, John, Matthew

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 378 066 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

Composición inhibidora del chamuscado con amarillo bajo.

5 Antecedentes y Descripción de la Técnica Anterior

El producto de la invención se refiere a inhibidores del chamuscado añadidos al poliol durante o después de su fabricación. Asimismo, el inhibidor del chamuscado puede añadirse durante la producción de espumas de poliuretano. Es un problema conocido en la técnica que los inhibidores del chamuscado existentes basados en mezclas convencionales amina/compuesto fenólico hacen que la espuma amarillee después de exposición a la luz o los humos de NO_x. En general, el amarilleo se ha atribuido a una diversidad de fuentes. Por ejemplo, los productos de reacción de aditivos como BHT conducen a cuerpos coloreados tales como quinonas (K.C. Smeltz, Textile Chemist and Colorist, abril 1983, vol. 15, no. 4), y el poliuretano propiamente dicho forma cuerpos coloreados tales como diquinona-imida como resultado de fotooxidación (Muller, Plastic Additives, 2ª edición, página 119). El amarilleo procede también de sustancias aminicas que se oxidan supuestamente y forman cuerpos coloreados (Muller). Se cree que el amarilleo puede atribuirse a la alteración del color de las aminas.

La patente U.S. no. 4.058.493 concedida a Pokai et al propone una composición de espuma, a la cual se añade un inhibidor. Dicho aditivo puede ser un fenol sustituido con grupos butilo terciario, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Ionol® [BHT]); (o) terc-butil-catecol; (o) fenotiacina; entre otros. Si bien tales aditivos pueden actuar para inhibir el chamuscado, los mismos pueden contribuir también al amarilleo de la espuma cuando se expone a humos de NO_x, radiación ultravioleta o luz fluorescente. Es importante que, cuando se utiliza Ionol (BHT) solo o en mezclas, se observa un amarilleo excesivo en estas condiciones, que es indeseable en muchas aplicaciones de consumidor (v.g. espuma de colchones).

Por tanto, es el objeto de la invención proporcionar un aditivo para espumas de poliuretano que inhibe el chamuscado, pero que contribuye también sólo en proporción mínima a la alteración del color debida a la exposición a NO_x, radiación ultravioleta y luz fluorescente.

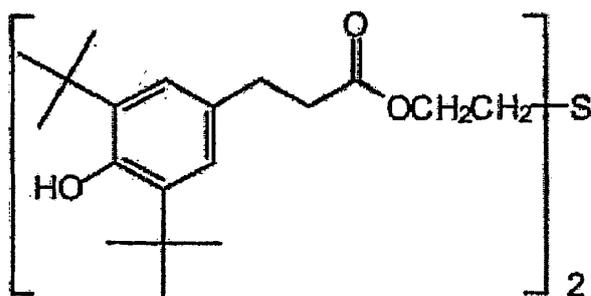
30 Sumario

Los inventores han encontrado sorprendentemente que un aditivo basado en una combinación de un compuesto fenólico derivatizado, 4-terc-butil-catecol (TBC) y, opcionalmente, fenotiacina (PTZ), es eficaz contra la alteración del color basada en los factores indicados anteriormente.

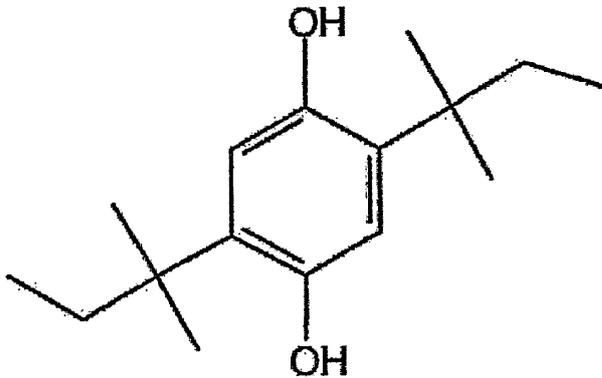
Se ha encontrado una extensa gama de compuestos fenólicos que son eficaces, en lugar de BHT, en combinación con los componentes arriba indicados. Especialmente, se ha encontrado que por sustitución en la posición 4 de un compuesto di-terc-butil-fenólico con un resto distinto de metilo (como en BHT), se obtiene un resultado mejorado. En particular, un 2,6-terc-butil-fenol, sustituido en la posición 4 con un resto aromático, alifático o aromático-alifático de C₂ o mayor, que posee opcionalmente combinaciones de heteroátomos, preferiblemente N, O, S o P. Opcionalmente, aquellos compuestos fenólicos que poseen combinaciones de heteroátomos pueden dimerizarse. Se espera también que un 2,4-terc-butil-fenol sustituido en la posición 4 pudiera exhibir también efectos beneficiosos.

Entre éstos se encuentran compuestos fenólicos sólidos, tales como ANO_x® 70 (2,2'-tiodietileno-bis[3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)-propionato]) (Fórmula I), Lowinox® TBM6 (4,4'-tio-bis-(2-*t*-butil-5-metil-fenol) y Lowinox® MD24 (1,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinaoil)-hidracina) (Fórmula III); todos ellos de Great Lakes Chemical Corporation. Se ha encontrado también que Lowinox® AH25 (2,5-di-*terc*-amil-hidroquinona) (Fórmula II) ofrece resultados mejorados:

50

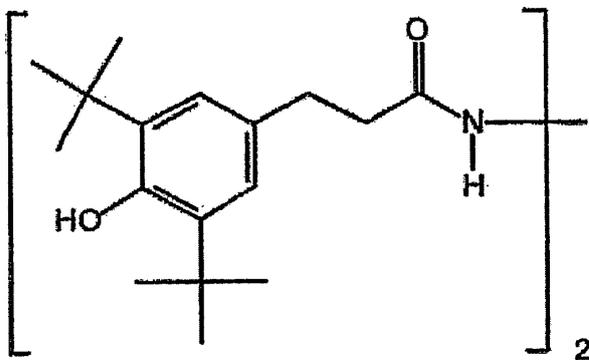


(Fórmula I)



(Fórmula II)

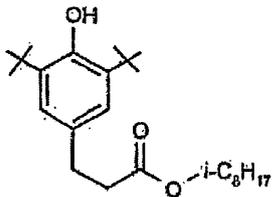
5



(Fórmula III)

- 10 Son más preferidos los compuestos fenólicos líquidos, tales como Isonox® 132, Isonox® 232, disponibles ambos de Schenectady Chemicals, Inc. e Irganox® 1135 (ácido bencenopropanoico, 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-C7-C9 alquilésteres ramificados - número CAS: 125643-61-0) disponible de Ciba Specialty Chemicals.

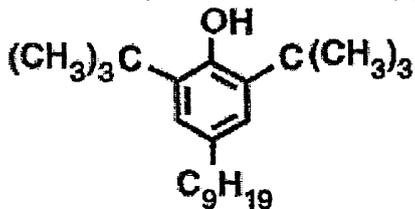
Irganox® 1135 es ácido bencenopropanoico, 3,5-bis-(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-C7-C9 alquilésteres ramificados (Fórmula IV):



15

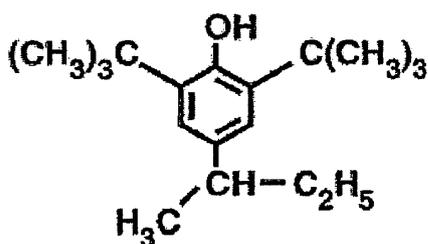
(Fórmula IV)

Es particularmente preferido Isonox® 232 (2,6-di-terc-butil-4-nonil)-fenol (Fórmula V)



(Fórmula V)

- 20 Es muy preferido Isonox® 132 (2,6-di-terc-butil-4-isobutil-fenol) (Fórmula VI)



(Fórmula VI)

Así pues, la invención reside en una composición a añadir a un polioliol, durante o después de la fabricación del mismo. Asimismo, la composición puede añadirse durante la fabricación de espumas de poliuretano. Tales polioliol-
 5 les y espumas se fabrican de acuerdo con métodos bien conocidos, tales como los indicados en la Patente U.S. No. 5.219.892 concedida a Suhoza.

La formulación básica de la espuma utilizada durante la fase de test es como sigue. Pueden utilizarse también
 10 otras formulaciones de espuma conocidas:

Tabla I

	Partes
Polioliol	100,00
Agua Destilada	5,50
Silicona L5770 (OSi)	1,20
Catalizador Amínico A127 (OSi)	0,47
Fyrol FR2 (Akzo/Nobel)	7,00
Dabco T9 (Air Products)	0,25
Mondur TD80 Grade A TDI (Bayer AG)	70,80
Aditivo	0,50

El inhibidor del chamuscado ("Aditivo" en la Tabla I) es un sistema de tres componentes que comprende:

- 15 (1) un fenol derivatizado, de aproximadamente 45-95% en peso, preferiblemente 65-75% en peso, de modo más preferible aproximadamente 66,5%
- 20 (2) 4-terc-butil-catecol, de aproximadamente 5-55% en peso, preferiblemente 22-35% en peso, de modo más preferible aproximadamente 33%, y
- (3) PTZ de 0 a 2% en peso, preferiblemente 0 a 0,75%, de modo más preferible aproximadamente 0,5%

Nota: todos los porcentajes en peso son % en peso basado en el peso total del sistema de tres componentes.

25 El inhibidor del chamuscado puede estar presente en la formulación de espuma basado en un intervalo de aproximadamente 0,25 a 0,75 partes por 100 partes de polioliol, con preferencia aproximadamente 0,30 a 0,60, y de modo más preferible aproximadamente 0,35 a 0,50.

30 Se condujo un experimento comparativo comparando una composición basada en Isonox® 132 (de Schenectady International, Inc.) contra BHT, sobre una base de pesos iguales en una mezcla terc-butil-catecol/PTZ. La cantidad de terc-butil-catecol/PTZ era la misma en ambas composiciones de inventiva (1) y de comparación (2). Ambas composiciones 1 y 2 se añadieron a la formulación de espuma en la cantidad del "aditivo" de la Tabla I. Como se muestra a continuación, se descubrió que el reemplazamiento del metilo en la posición 4 del compo-
 35 nente fenol (en este caso por un grupo terc-butilo) inhibe fuertemente el desarrollo de color en la espuma.

La composición de inventiva 1 (PLX 976)

40 Isonox 132 (2,6-diterc-butil-4-isobutil-fenol) 66,5%,
 4-terc-butil-catecol (33%)
 y PTZ (aprox. 0,5%)

Se comparó esta composición con

La composición comparativa 2

- 5 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (66,5%),
4-terc-butil-catecol (33%)
y PTZ (aprox. 0,5%).

- 10 En resumen, se empleó Isonox 132 en sustitución de BHT. Podría esperarse que el comportamiento fuese aproximadamente el mismo con respecto a la reducción del chamuscado, y de hecho no se observó una diferencia notable en este parámetro. Sin embargo, la reducción del chamuscado no es el único problema en la producción de espumas de poliuretano. Ciertas industrias y usos requieren que la espuma resista también al amarilleo, que es un efecto común. Dicho amarilleo a lo largo del tiempo puede estar causado por varios factores diferentes, entre ellos la exposición a gases NO_x, exposición a radiación ultravioleta, y exposición a luz fluorescente. Las espumas producidas basadas en la Composición de aditivos 1 y la Composición Comparativa 2 se sometieron a gases NO_x en una cámara de descoloración por gases, irradiación U.V. en un Weather-ometer (Medidor de Resistencia a la Intemperie) U.V., y a luz fluorescente.

- 20 Se expusieron las espumas en una cámara de descoloración por gases, que genera humos de NO_x. Se midió luego, utilizando un colorímetro, el desarrollo de color a lo largo del tiempo. Un valor elevado en esta escala (escala b) indica amarilleo más intenso.

Tabla IIA
Resultados de la Cámara de Descoloración por Gases (Colorímetro de Escala b)

Tiempo (en horas)	Composición 1	Composición Comparativa 2	Δ b
3	5,42	4,12	-1,3
6	9,05	9,66	0,61
9,5	12,28	14,63	2,35
12	12,84	15,74	2,90

- 25 Los resultados muestran que la espuma que contiene la Composición comparativa 2 desarrolla un color amarillo más intenso, como se indica por el valor b mayor, que la composición de inventiva A después de exposición prolongada en la cámara de descoloración por gases. La diferencia entre los dos valores (Δb) aumenta también continuamente mostrando una velocidad mayor en la producción de cuerpos coloreados en la composición 2 frente a la composición 1.

El colorímetro puede medir también la proporción de color verde desarrollada en la muestra. Un número positivo en esta escala (escala a) indica 'rojez', mientras que un número negativo indica 'verdor'.

Tabla IIB
Resultados de la Cámara de Descoloración por Gases (Colorímetro de Escala 'a')

Tiempo (en horas)	Composición 1	Composición Comparativa 2
3	-0,12	-0,09
6	-1,13	-4,63
9,5	-1,18	-2,43
12	-0,92	-2,09

- 40 Los resultados muestran que la espuma que contiene la Composición Comparativa 2 desarrolla un color verde más intenso que la Composición 1 (aproximadamente el doble) después de exposición prolongada en la cámara de descoloración por gases.

- 45 Cuando se mezclan el verde y el amarillo forman un amarillo muy intenso. Esto es muy importante para los usuarios en la industria (v.g. fabricación de espuma para colchones). En resumen, se encuentra que la Composición Comparativa 2 desarrolla una tonalidad amarilla más intensa a lo largo del tiempo en comparación con la Composición 1.

Así pues, por intercambio de BHT (que contiene un carbono primario o grupo metilo en la posición 4 del 2,6-diterc-butil-fenol) con Isonox 132 (que contiene un carbono terciario en la posición 4) se ha reducido significativamente el desarrollo de color amarillo en la espuma cuando se somete a los gases NO_x generados en la cámara de descoloración por gases.

5

Se examinó también la eficiencia de cada composición bajo luz fluorescente. Los valores de la escala b, que indican 'amarilleo', se muestran a continuación:

10

Tabla IIIA
Resultados a la Luz Fluorescente (Colorímetro de Escala 'b')

Tiempo (en días)	Composición 1	Composición Comparativa 2
12	7,14	9,46

Los valores de la escala 'a' se muestran a continuación (los valores negativos indican tonalidades verdosas, mientras que los valores positivos indican tonalidades rojizas).

15

Tabla IIIB
Resultados de Luz Fluorescente (Colorímetro de Escala 'a')

Tiempo (en días)	Composición 1	Composición Comparativa 2
12	0,06	-0,17

20

Tomando los valores en su conjunto, se encontró que la composición 2 oscurecía la espuma hacia un amarillo intenso después de 12 días de exposición. La composición de inventiva 2 se oscurecía comparativamente menos. Es importante observar que la diferencia de aproximadamente 2,5 unidades entre los valores de amarilleo es muy significativa visualmente. Es posible ver claramente menos desviación del color con la espuma que utiliza la composición de inventiva.

25

Se observaron las mismas tendencias cuando se expusieron muestras de espuma a luz U.V. (fuente de arco eléctrico) a lo largo del tiempo.

30

Tabla IV
Resultados del Weather-ometer (Medidor de Resistencia a la Intemperie) (Colorímetro de Escala b)

Tiempo (en horas)	Composición 1	Composición Comparativa 2	Δb
1	1,81	1,70	-0,11
2	3,63	3,85	0,22
3	5,57	5,94	0,37
4	6,29	7,03	0,74
5	6,85	8,59	1,74
6	8,52	9,81	1,29
7	9,24	10,98	1,74
8	10,36	12,38	2,02
9	10,77	13,02	2,25
10	11,36	13,67	2,31

Los valores delta b muestran que la composición 2 está desarrollando cuerpos coloreados más rápidamente que la composición de inventiva.

35

ESTUDIO DE CHAMUSCADO DE TBC SOLO

Como antecedente, se testó TBC contra una mezcla convencional o del estado de la técnica constituida por 4000 ppm de BHT (un derivado fenólico) y 1000 ppm de Naugard 445 (una difenil-amina alquilada) en una formulación

de espuma. La magnitud del chamuscado era aproximadamente igual para ambas espumas de test, con una ligera diferencia de color en el área chamuscada del centro de la espuma.

- 5 Recortes de espuma expuestos a humos de NO_x, sin embargo, mostraban una diferencia considerable después de muchas horas de exposición (Tabla V).

La espuma estabilizada con TBC se descoloraba menos (desarrollaba menos color amarillo) después de 9 horas de exposición a humos de NO_x comparada con la mezcla convencional (BHT/difenil-amina alquilada).

10 (Tabla V)

	Chamuscado	6 Horas Humo NO _x	9 Horas Humo NO _x
TBC solo	Amarillo Claro	8,00	11,2
Convencional BHT/Amina	Dorado	10,00	16

COMPARACIÓN DE ISONOX® 232 E ISONOX® 132
(Tabla VI)

	Convencional BHT	Convencional 945	PLX 976/232	PLX 976/132
6 Horas Humo	5,67	8,80	6,31	6,26
9 Horas Humo	11,97	14,67	9,19	8,90

15

Estos compuestos fenólicos líquidos se mezclaron con terc-butil-catecol con el propósito de preparar un paquete líquido inhibidor del chamuscado. 'Convencional 945' se refiere a Vanox® 945 de R.T. Vanderbilt Company, Inc. Habitualmente, los inhibidores líquidos del chamuscado son sumamente deseables en la industria. Se encontró que Isonox 232 e Isonox 132 (Schenectady Chemicals Inc., N.Y) se comportaban de modo igualmente satisfactorio como diluyentes de TBC (PLX 976/232 y PLX 976/132) (Tabla VI). Se descubrió también que ambos paquetes manchaban la espuma mucho menos que ambas mezclas disponibles comercialmente (fenólico/amina), BHT convencional y 945 convencional.

20

- 25 Se examinó otro compuesto fenólico líquido en combinación con terc-butil-catecol y PTZ. Irganox 1135 (disponible de Ciba-Geigy) disolvía adecuadamente TBC y fenotiacina para producir un inhibidor líquido del chamuscado. De nuevo, se observó protección similar contra el chamuscado con este paquete frente al producto convencional 945 (mezcla amina/fenólico) y el paquete de inventiva preferido PLX 976.

30

EXPOSICIÓN A LUZ FLUORESCENTE
(Tabla VIa)

	Convencional 945	PLX 976	Reemplazamiento de ISONOX 132 por 1135 en PLX 976
<u>No expuesto</u> b	-1,68	-1,47	-1,47
<u>6 Días</u> b	11,53	6,04	6,17
<u>13 Días</u> b	13,90	10,08	10,49

35

Cuando se expuso a luz fluorescente, el producto modificado con "1135" se comportaba análogamente a PLX 976, pero ambos desarrollaban menos color (menos amarilleo) que el producto convencional al cabo de 13 días (Tabla VIa). Sobre esta base, Irganox 1135 es una alternativa aceptable a Isonox 132 como diluyente activo.

MEDIDOR DE RESISTENCIA A LA INTEMPERIE (WEATHER-OMETER)
(Tabla VIb)

	Convencional 945	PLX 976	Reemplazamiento de ISONOX 132 por 1135 en PLX 976
<u>No expuesto</u>			
B	-1,50	-1,30	1,58
<u>3 Horas</u>			
B	11,09	6,19	5,53
<u>6 Horas</u>			
B	13,30	8,75	8,21
<u>9 Horas</u>			
B	14,82	11,29	11,42

- 5 Cuando se expuso a radiación ultravioleta, la espuma que contenía Irganox 1135 se comportaba análogamente a PLX-976 pero, como en el caso de la exposición a luz fluorescente, ambas desarrollaban menos color (menos amarilleo) que el producto convencional después de exposición prolongada (Tabla VIb). De nuevo, sobre esta base, Irganox 1135 es una alternativa aceptable a Isonox 132 como diluyente activo para la composición.

10 **CÁMARA ATMOSFÉRICA DE HUMOS**
(Tabla VIc)

	VANOX 945	PLX 976	Reemplazamiento de ISONOX 132 por 1135 en PLX 976
<u>0 Horas</u>			
(b)	-1,78	-1,61	-1,69
<u>4 Horas</u>			
(b)	7,56	5,73	6,97
<u>8 Horas</u>			
(b)	13,43	8,53	12,36

- 15 Cuando se expuso a NO_x, la espuma que contenía Irganox 1135 se comportaba deficientemente desarrollando más color (más amarilleo) que PLX-976, de modo prácticamente idéntico al paquete convencional (Tabla VIc). Aunque el paquete modificado con 1135 exhibía eficiencia igual con PLX-976, en dos de las tres evaluaciones, 1135 mancha más intensamente la espuma que Isonox 132.

TBC/132 FRENTE A TBC/132/PTZ
(Tabla VII)

	Humo de NOx		Luz fluorescente		Luz ultravioleta	
	3 Horas	6 Horas	10 Días	22 Días	1 Hora	2,5 Horas
+ PTZ	7,64	9,67	7,15	11,51	2,46	4,9
Sin PTZ	7,67	9,87	7,09	11,27	2,43	5,06
Convencional BHT	9,52	13,72	11,92	15,96	5,45	9,76
Convencional 945	12,16	14,95	12,38	14,66	6,02	9,22

- 20 El paquete inhibidor del chamuscado TBC/Isonox® 132 reducía el chamuscado tan satisfactoriamente como la mezcla convencional BHT/difenil-amina alquilada y 945 convencional, pero se descubrió una mejora en el comportamiento en relación con el chamuscado por la adición de fenotiacina. Cada espuma de la prueba se expuso luego a humos de NO_x, luz fluorescente y luz UV (Tabla VII). Los estudios indican que la adición de fenotiacina no afectaba desfavorablemente a la estabilidad del color (es decir, los valores b eran aproximadamente iguales para la mezcla TBC/Isonox 132 y la mezcla TBC/Isonox 132/PTZ). Expuesto de otro modo, cada muestra de espuma (+ PTZ y sin PTZ) desarrollaba un tonalidad amarilla igual a simple vista y cuantitativamente, pero la adición de PTZ mejoraba el comportamiento en relación con el chamuscado.

30

EXAMEN DE LA FÓRMULA PLX-976
(Tabla VIII)

	Humo de NOx			Luz Fluorescente			Luz U.V.		
	6 Horas	18 Horas	24 Horas	6 Días	20 Días	35 Días	1 Hora	5 Horas	11 Horas
PLX-976	4,39	10,76	12,5	4,73	10,18	13,04	1,7	7,12	12,9
BHT/976	3,36	11,24	13,4	4,64	13,44	15,28	1,42	7,02	13,54
232/976	7,4	14,29	15,8	4,87	10,69	13,39	1,78	7,48	13,2
1010/976	5,13	13,78	15,66	4,6	10,80	14,14	1,56	7,89	13,95

- 5 Se examinaron otros compuestos fenólicos en combinación con terc-butil-catecol y fenotiacina (TBC/BHT/PTZ, TBC/I-232/PTZ, TBC/Irganox 1010/PTZ). Todos ellos se comportaban igualmente, en el test de chamuscado de los inventores, que la mezcla experimental preferida PLX-976 (TBC/I-132/fenotiacina), pero los recortes expuestos a los humos de NO_x, luz fluorescente y luz U.V. exhibían diferencias notables (Tabla IV). Cada test indicaba que, después de exposición prolongada a ambientes estresantes, PLX-976 se comportaba mejor. Es importante
- 10 insistir en que las mezclas con BHT y 1010 son composiciones sólidas, que si bien son funcionales, son menos preferidas.

COMPOSICIÓN SIN ESTABILIZAR FRENTE A PLX-976
(Tabla IX)

	Cámara de Humos		Luz Fluorescente	W-O-M	
	7,0 Horas	11,5 Horas	3 Días	½ Hora	1 ½ Horas
Sin estabilizar	5,44	8,01	5,63	0,93	5,34
PLX-976	6,58	9,54	4,87	1,70	5,71
Mezcla Convenc.	4,93	10,53	7,84	1,83	7,12
VANOX 945	10,21	14,60	10,40	5,68	10,49

15

- Si bien se demostró que la mezcla preferida manchaba menos la espuma en los tests expuestos hasta ahora, se decidió comparar el desarrollo de color de esta composición de test y las dos mezclas convencionales contra una composición de espuma sin estabilizar (formulación típica de espuma sin un paquete inhibidor del chamuscado).
- 20 El objetivo de los inventores era tratar de comprender en qué proporción es aportado el color adicional por el nuevo paquete de los inventores y las ofertas convencionales. Se descubrió que PLX 976 y las mezclas convencionales (BHT y 945) imparten color a la espuma o manchan la espuma en todas las condiciones de test, si bien la composición de espuma sin estabilizar desarrollaba menos color, excepto en lo referente a la exposición a luz fluorescente, que la totalidad de las composiciones de espuma que contenían un paquete inhibidor (Tabla V). Sin embargo, PLX 976 añadía la cantidad mínima de color a la espuma entre los paquetes inhibidores del chamuscado estudiados. Es importante que la composición de espuma sin estabilizar exhibía un chamuscado severo en el test microondas de la caja de espuma. Así, cualquiera de los inhibidores del chamuscado se prefiere a la ausencia de utilización de paquete inhibidor, pero entre los estudiados, es muy preferido PLX 976 debido a que
- 25 aporta la cantidad de color mínima.
- 30

ESTUDIO PARCIAL POR PASOS
(Tabla X)

	AFC		Luz Fluorescente		W-O-M	
	2 Horas	4 Horas	1 Día	9 Días	2 Horas	4 Horas
PLX-976 (5000ppm)	3,38	6,83	1,66	11,6	1,16	2,89

	AFC		Luz Fluorescente		W-O-M	
	2 Horas	4 Horas	1 Día	9 Días	2 Horas	4 Horas
PLX-976 (3500ppm)	3,05	6,49	1,18	11,0	0,86	2,59

- 5 El nivel de uso de PLX-976 puede ajustarse dependiendo de las velocidades de producción de espuma deseadas y las preferencias de los fabricantes de polioles. El examen de dos niveles de uso diferentes demostró que las concentraciones menores de PLX-976 impartían menos manchado a los recortes de espuma expuestos a humos de NO_x, luz fluorescente o luz U.V.

EXPOSICIÓN A LUZ FLUORESCENTE
(Tabla XI)

	C2 Convencional 945	C3 PLX 976	C31 ANOX 70 en 976	C32 Lowinox AH25 en 976	C33 Lowinox TBM6 en 976	C34 Lowinox MD24 en 976
<u>No expuesto</u>						
b	-1,69	-1,56	-1,49	-1,28	-1,01	-1,31
<u>2 Días</u>						
b	8,63	2,65	3,19	4,10	4,37	4,41
<u>7 Días</u>						
b	12,82	7,89	8,28	9,90	9,42	10,70

- 10 Se examinaron otros derivados fenólicos disponibles comercialmente, y se encontró un comportamiento similar de chamuscado con estos paquetes frente a PLX-976. Ninguna de las mezclas presentadas (Tabla VII) era líquida con la excepción, por supuesto, de PLX-976. En todos los casos, después de 7 días de exposición a luz fluorescente, las mezclas propuestas desarrollaban menos color que el paquete convencional. Sin embargo, PLX-976 desarrollaba menos color que las mezclas propuestas durante todo el periodo de exposición.
- 15

MEDIDOR DE RESISTENCIA A LA INTEMPERIE
(Tabla XII)

	C2 Convencional 945	C3 PLX 976	C31 ANOX 70 en 976	C32 Lowinox AH25 en 976	C33 Lowinox TBM6 en 976	C34 Lowinox MD24 en 976
<u>No expuesto</u>						
b	-1.53	-1.27	-1.32	-1.04	-1.10	-1.23
<u>3 Horas</u>						
b	10,60	5,37	5,47	7,11	6,03	7,48
<u>7 Horas</u>						
b	13,57	9,25	9,70	11,35	9,91	12,29

- 20 La Tabla VIII muestra semejanzas entre varias de las mezclas experimentales (C3, C31, C33). Se encontró que el grupo siguiente estaba significativamente más amarilleado (C32, C34). Ambas series superaban a la composición de control, 945 convencional (mezcla amino/fenólica).

25

CÁMARA DE HUMOS ATMOSFÉRICA
(Tabla XIII)

	C2 VANOX 945	C3 PLX 976	C31 ANOX 70 en 976	C32 Lowinox AH25 en 976	C33 Lowinox TBM6 en 976	C34 Lowinox MD24 en 976
<u>No expuesto</u>						
b	-1,62	-1,60	-1,57	-1,24	-1,19	-1,52
<u>3 ½ Horas</u>						
b	12,78	7,78	9,69	7,36	8,96	8,99
<u>5 Horas</u>						
	14,79	8,80	11,49	8,00	9,80	10,00
b						
<u>11 Horas</u>						
B	18,43	11,09	14,78	10,16	11,78	12,45

5 La Tabla XIII presenta los resultados de las muestras de espuma al cabo de 11 horas de exposición en la cámara de humos atmosférica. En todos los casos, las nuevas formulaciones superaban significativamente a la mezcla convencional.

10 En resumen, se ha demostrado que el terc-butyl-catecol (TBC) puede ser un inhibidor eficaz del chamuscado. Sin embargo, en la industria se prefieren compuestos líquidos debido a la facilidad de manipulación.

15 De acuerdo con ello, se ha demostrado que varios compuestos fenólicos líquidos disponibles comercialmente (Isonox 132, Isonox 232 e Irganox 1135) son diluyentes eficaces para TBC, impartiendo Isonox 132 el color mínimo a la espuma de acuerdo con los tests de estrés, y siendo por consiguiente el más preferido. Otros compuestos fenólicos eficaces, si bien son sólidos y por consiguiente no son diluyentes de TBC, incluyen Lowinox AH25, Lowinox TBM6, Lowinox MD24 y ANO_x 70 (disponible de Great Lakes Chemical Corporation). Así pues, se ha demostrado que la combinación de un compuesto fenólico derivatizado y TBC, con o sin PTZ, es un aditivo muy superior que una basada en BHT. Está claro que por sustitución en la posición 4 o la posición 2 del fenol con un resto distinto de metilo, se consiguen resultados sorprendentemente mejorados. Específicamente, la invención abarca un 2,6-terc-butyl-fenol, sustituido en la posición 4 con un resto aromático, alifático o aromático-alifático de C₂ o mayor, que posee opcionalmente combinaciones de heteroátomos, con preferencia N, O, S o P.

20 Opcionalmente, aquellos compuestos fenólicos que poseen combinaciones de heteroátomos pueden dimerizarse. PTZ mejora la eficiencia de chamuscado de la mezcla binaria (TBC/Isonox 132) si bien no contribuye a la desviación del color. Todos los inhibidores del chamuscado utilizados en este estudio contribuyen al color cuando se comparan con la espuma no estabilizada, pero todos los inhibidores del chamuscado reducen el chamuscado, mientras que la espuma no estabilizada se chamuscaba notablemente.

25

30 La parte fenólica de la formulación puede ser una composición mezclada de derivados fenólicos (es decir Isonox 132 e Isonox 232, o Isonox 132 y ANO_x 70, etc). Los intervalos pueden ajustarse adecuadamente para conseguir la estabilidad de la solución.

35 Con respecto a TBC en la composición reivindicada, se recomienda que el mismo esté presente en el intervalo preferido de aproximadamente 25 a 35%, dado que existe poca diferencia en el chamuscado dentro de este intervalo. Por encima de 35%, el TBC comienza a separarse por cristalización, aunque el mismo puede disolverse de nuevo por calentamiento. Por debajo de 25%, se cree que la composición no será eficaz.

Tratamiento Cuantitativo de los Datos

40 Los valores L, a, b, de la escala L, a, b de Hunter, medidos utilizando un Technidyne Corp. Brightimeter Micro S4-M, cuantifican el color desarrollado en una muestra. La escala L, a, b asigna a cada variable (luminosidad (L), a, b) una dimensión correspondiente (x, y, z) y crean un espacio de color. Las lecturas L, a, b tomadas de una muestra, representan la desviación del color respecto a una placa blanca estándar. En la práctica, las lecturas L, a, b se adquieren primeramente a partir de un control y se comparan luego con las lecturas L, a, b tomadas de un espécimen en cuestión. Para nuestros propósitos, los valores "b" se comparan con los valores de control para evaluar cuantitativamente el "amarilleo" de un espécimen en cuestión. Sin embargo, aunque los valores "b" son convenientes para nuestros propósitos, una descripción más completa de la "deriva de color" es delta E:

45

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

- (L.a.b.)₁ representa valores tomados de un estándar o control arbitrario, mientras que (L.a.b.)₂ representa los valores específicos para un espécimen seleccionado. El valor compuesto ΔE , expresa cuantitativamente la deriva de color con respecto al control. (Podría admitirse también que ΔE es la fórmula de distancia para el espacio tridimensional. Así, la distancia de dos puntos cualesquiera en el espacio tridimensional se mide utilizando esta fórmula.) Es importante que el valor ΔE es meramente una distancia absoluta respecto al control. En y por sí mismo, dicho valor no dice si la diferencia es "buena" o "mala". Si el control tuviera un color indeseable, un ΔE es deseable porque valores grandes indican una diferencia entre el control y el espécimen. Un ΔE pequeño sugiere que el espécimen se asemeja al control, lo cual es indeseable en este caso. Inversamente, si el control exhibe un aspecto deseable es deseable un ΔE pequeño. Se encontró que los cálculos ΔE eran equivalentes en valor a valores "b" simples de la escala L.a.b. y los inventores eligieron utilizar los últimos en las presentes evaluaciones. Asimismo, el valor "b" es aceptablemente descriptivo en el sentido de que es posible evaluar rápidamente el "amarilleo" de una muestra dada reconociendo que el amarilleo aumenta a medida que aumenta b.
- 15 Evaluación Cualitativa del Chamuscado
Todas las formulaciones presentadas en esta patente se sometieron a un test de chamuscado en microondas. El bollo de espuma resultante se dejó enfriar después de la reacción y se abrió para inspección visual. Se comparó cada formulación con un control (que contenía un inhibidor convencional del chamuscado) preparado el mismo día. Dado que cada una de las formulaciones presentadas en este estudio se comportaba análogamente en chamuscado a los paquetes de inhibidores convencionales del chamuscado, los inventores mencionarán sólo incidentalmente dichos resultados y se enfocan en su lugar en los tests de estrés de la espuma que incluyen exposición al tratamiento con NO_x y exposición a U.V. y luz fluorescente. La opinión de los inventores es que la singularidad de la formulación de inventiva descrita a continuación se debe a sus propiedades de manchado bajas, al tiempo que proporciona protección contra el chamuscado igual a los paquetes convencionales disponibles comercialmente.
- 20
25

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición inhibidora del chamuscado para uso como aditivo en la fabricación de espumas de poliuretano, que comprende:
- 5** un di-terc-butil-fenol líquido derivatizado, sustituido en la posición 4 con un resto aromático, alifático o aromático-alifático de C₂ o mayor, poseyendo opcionalmente el resto combinaciones de heteroátomos, que pueden estar opcionalmente dimerizadas, en 45-95% en peso,
- 10** 4-terc-butil-catecol en 5-55% en peso, y
- opcionalmente, fenotiacina, en 0-2% en peso,
- en donde los % en peso están basados en el peso total del sistema de tres componentes.
- 15** 2.- La composición de la reivindicación 1, en la cual el fenol es un derivado de 2,6-di-terc-butil-fenol o un derivado de 2,4-di-terc-butil-fenol.
- 3.- La composición de la reivindicación 1, en la cual los heteroátomos son uno o más seleccionados del grupo constituido por N, O, S y P.
- 20** 4.- La composición de la reivindicación 1, en la cual el fenol se selecciona del grupo constituido por 2,6-di-terc-butil-4-isobutil-fenol; 2,6-di-terc-butil-4-nonil-fenol; y octil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato.
- 25** 5.- La composición de la reivindicación 2, en la cual el fenol es 2,6-di-terc-butil-4-isobutil-fenol.
- 6.- La composición de la reivindicación 2, en la cual el fenol es 2,6-di-terc-butil-4-nonil-fenol.
- 7.- La composición de la reivindicación 1, que comprende lo siguiente en porcentaje en peso:
- 30** fenol derivatizado en 65-75%
- terc-butil-catecol en 22-35%
- 35** fenotiacina en 0-0,75%.
- 8.- La composición de la reivindicación 7, que comprende lo siguiente en porcentaje en peso:
- fenol derivatizado en aproximadamente 66,5%
- 40** terc-butil-catecol en aproximadamente 33%
- fenotiacina en aproximadamente 0,5%.
- 45** 9.- La composición de la reivindicación 5, que comprende lo siguiente en porcentaje en peso:
- fenol derivatizado en 45-95%
- terc-butil-catecol en 5-55%
- 50** fenotiacina en 0-2%.
- 10.- La composición de la reivindicación 9, que comprende lo siguiente en porcentaje en peso:
- 55** fenol derivatizado en 65-75%
- terc-butil-catecol en 22-35%
- fenotiacina en 0-0,75%.
- 60** 11.- La composición de la reivindicación 10, que comprende lo siguiente en porcentaje en peso:
- fenol derivatizado en aproximadamente 66,5%
- 65** terc-butil-catecol en aproximadamente 33%

fenotiacina en aproximadamente 0,5%.

5 12.- La composición de la reivindicación 1, en donde el fenol se selecciona del grupo constituido por 2,2'-tiodietileno-bis[3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionato;y 1,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinaoil)-hidracina.

13.- Una espuma de poliuretano, que comprende una composición inhibidora del chamuscado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12.