

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 499**

51 Int. Cl.:

C08K 5/45 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2010 PCT/US2010/049975**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11115642**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2010 E 10848119 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2547725**

54 Título: **Inhibidor del chamuscado de espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

18.03.2010 US 726950

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

05.03.2018

73 Titular/es:

**VANDERBILT CHEMICALS, LLC (100.0%)
30 Winfield Street
Norwalk, CT 06856, US**

72 Inventor/es:

DEMASSA, JOHN, M.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

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

ES 2 657 499 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

Inhibidor del chamuscado de espuma de poliuretano

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a composiciones líquidas de inhibidores del chamuscado para composiciones de espuma de poliuretano.

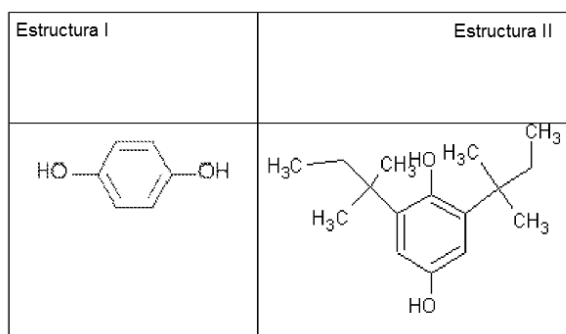
Discusión de la Técnica Anterior

Quienes están familiarizados con la fabricación de espumas flexibles de poliuretano en forma de material esponjado en bloques han observado el fenómeno conocido como chamuscado, que es una manifestación de la degradación del polímero. Visualmente, el chamuscado aparece como un oscurecimiento en el interior de una maraña de espuma de poliuretano que se puede caracterizar cuantitativamente en tono, valor y croma. El chamuscado es un proceso de degradación termo-oxidativa bien entendido, que generalmente es el resultado de reacciones de radicales libres que implican a la matriz de poliuretano, polieterpoliol, isocianato (MDI o TDI) y aditivos dentro de la espuma. Por ejemplo, a temperaturas elevadas (200°C, 392°F), los elastómeros de poliuretano termoplástico basados en diisocianato de 4,4'-difenilmetano sufren la rotura de la cadena principal. También se sabe que el calor causa otros procesos de degradación homolítica, tales como la abstracción del átomo de hidrógeno del enlace carbono alfa al enlace éter. Los radicales libres generados que se combinan con el oxígeno conducen a especies de hidroperóxido, que segmentan y propagan la degradación. Es de esperar que los polioles basados en glicoles de óxido de polipropileno sean menos estables que los basados en polietilenglicol debido a las diferencias de estabilidad del radical libre del carbono alfa. Por lo tanto, la degradación del chamuscado sigue rutas de reacción bien conocidas. Históricamente, los CFCs se han utilizado en formulaciones de espuma para eliminar la acumulación excesiva de calor y, por lo tanto, disminuir el efecto de chamuscado. Sin embargo, debido a las reducciones en clorofluorocarbonos (CFCs) y, más actualmente, hidroclorofluorocarbonos de transición (HCFCs), junto con aumentos en el agua para compensar (hasta 6 pph) en formulaciones de espuma, el chamuscado continúa siendo una gran preocupación para la industria.

- 25 Para contrarrestar el chamuscado o las reacciones de radicales libres destructivas se añaden antioxidantes. Una revisión de la bibliografía de patentes muestra la diversidad de estrategias de formulación de antioxidantes.

La Publicación de Defensa de los Estados Unidos N° T968.002 de Baxter enseña mezclas de aminas aromáticas, hidroquinona (estructura 1 que figura más adelante) y fosfito para producir un inhibidor del chamuscado que funciona. La Patente de EE.UU. N° 4.010.211 expedida a Preston describe el uso de una cantidad eficaz de un derivado de difenilamina seleccionado, solo o en combinación adicional con hidroquinona, que sirve para inhibir el chamuscado en la espuma de poliuretano. La Patente de EE.UU. N° 6.676.849 expedida a DeMassa enseña una mezcla de terc.-amil-hidroquinona con compuestos fenólicos comerciales. Por lo tanto, la hidroquinona y los derivados se han utilizado en diversas combinaciones de inhibidores del chamuscado.

35 Composiciones convencionales disponibles comercialmente actuales siguen las enseñanzas de las Patentes de EE.UU. N°s. 4.275.173 expedida a Hinze y 4.444.676 expedida a Statton, pero también han aparecido otras mezclas que varían según este tema. La Patente de EE. UU. N° 4.933.374 expedida a Suhoza informa una mezcla de inhibidor del chamuscado similar que consiste en (a) tetrakis[metileno(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano y (b) un producto de reacción de difenilamina y diisobutileno, en donde la relación molar de la amina al diisobutileno es 1:1,1 a 1:2,5. La composición de estabilizador puede contener un tercer componente sinérgico, fenotiazina o determinados derivados alquílicos de fenotiazina.



Los autores de la invención han descubierto ahora que una mezcla líquida compuesta de la siguiente manera es sorprendentemente superior como una composición inhibidora del chamuscado para espumas de poliuretano a las mezclas arriba comentadas.

- 5 (a) uno o más compuestos fenólicos derivatizados
 (b) una o más aminas aromáticas en forma de un líquido
 (c) una hidroquinona sustituida, y
 (d) opcionalmente, fenotiazina.

Descripción Detallada de la Invención

- 10 Se utilizó una formulación de espuma de poliuretano estándar (Tabla A) para someter a ensayo mezclas representativas de inhibidores del chamuscado. También se pueden usar otras formulaciones de espuma conocidas:

Tabla A

	partes
Poliol	100,00
Agua destilada	5,50
Silicona L5770 (OSi)	1,20
Catalizador de Aminas A127 (OSi)	0,47
Fyrol FR2 (Akzo/Nobel)	7,00
Dabco T9 (Air Products)	0,25
Mondur TD80 Calidad A TDI (Bayer AG)	70,80
Aditivo	0,50

Una realización del inhibidor del chamuscado de la invención es un sistema líquido multi-componente que comprende (en % en peso):

- 15 (1) un compuesto o mezcla fenólica tal como se especifica en la reivindicación 1, de aproximadamente 60-80% en peso. Ejemplos de compuestos fenólicos derivatizados aceptables incluyen: tetrakis[metileno(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)]metano, propionato de iso-octil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo), propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo) y 2,6 di-terc.-butil-4-nonilfenol o 1,2-bis(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato) hidrazina o bis [3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de 2,2'-ti-dietileno; propionato de i-octil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo); y tetraquis [3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano. Otros ejemplos de compuestos fenólicos derivatizados incluyen un (2,6-di-terc.-butil)fenol sustituido en la posición 4 con un resto alifático, aromático o alifático-aromático, que también posee opcionalmente combinaciones de heteroátomos tales como O, N, S y P.

- 25 En una realización preferida de la presente invención, el componente fenólico está presente como uno o más en combinación de (i) tetrakis[metileno(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)]metano ("Fenólico 1"); (ii) propionato de iso-octil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo) ("Fenólico 2"); y (iii) propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo) ("Fenólico 3").

- 30 (2) Una amina aromática, a saber, una dialquil-difenil-amina, o una mezcla de tales aminas aromáticas, para formar un líquido (tal como un producto de reacción de diisobutileno y difenilamina, CAS Reg. N° 68411-46-1) ("DPA"), de aproximadamente 15-35%. Otras aminas aromáticas incluyen 4,4'-bis(alfa.,alfa.-dimetilbencil)difenil-amina ("DPA2") y similares.

(3) Una hidroquinona sustituida con alquilo tal como 2,5-di-terc.-amil-hidroquinona ("DTAHQ") o di-terc-butil-hidroquinona ("DTBHQ") de aproximadamente 4-8%, en donde los grupos alquilo más eficaces son terc.-butilo (C4) o isoamilo (C5).

(4) Opcionalmente, fenotiazina (PTZ) de 0 a 1%, de preferencia aproximadamente 0,7%.

- 35 El inhibidor del chamuscado puede estar presente en la formulación de espuma basado en un intervalo de aproximadamente 0,10 a 0,75 partes por cada 100 partes de polioliol, preferiblemente de aproximadamente 0,30 a 0,60, y más preferiblemente de aproximadamente 0,35 a 0,50.

Tratamiento Cuantitativo de Datos

- 40 Se utilizó un Brightimeter Micro S4-M de Technidyne Corp. para cuantificar el desarrollo del color en muestras de espuma. Los valores L.a.b. de la escala L.a.b. de Hunter asignan a cada una de las variables (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 una desviación del color del área no chamuscada más brillante de la espuma objeto. En la práctica, las

lecturas L.a.b. se adquieren primero de un control y luego se comparan [(L₁, a₁, b₁) o (L, a, b)₁] con una muestra objeto [(L₂, a₂, b₂) o (L, a, b)₂]. A continuación, se reseña un valor delta E.

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

5 (L.a.b.)₁ representa valores tomados de un patrón o control arbitrario, mientras que (L.a.b.)₂ representa valores específicos para una muestra seleccionada. El valor compuesto Δ E expresa cuantitativamente el desplazamiento de color desde el control. (También se podría reconocer que Δ E es la fórmula de distancia para el espacio tridimensional. Así, la distancia de dos puntos cualquiera en el espacio tridimensional se mide utilizando esta fórmula). Es importante destacar que el valor Δ E es simplemente una distancia absoluta desde el control que en este caso representa la decoloración de las partes más blancas de la zona no chamuscada de las espumas objeto.

10 Debido a que la producción de espuma depende en gran medida de la variación de los factores ambientales en los valores de Δ E de un día a otro. En un esfuerzo por normalizar los valores reseñados, los autores de la invención realizaron rutinariamente un control (Ej. K) el mismo día que el ensayo de la espuma. El valor Δ E de la espuma de ensayo se dividió después por el Δ E control y se reseñó. Esta relación ayudó a ubicar las diferencias de color con relación al control de un vistazo para el día particular del ensayo. Cuando era apropiado, los autores de la invención reseñaron valores comparativos de Δ E sin este procedimiento de normalización.

15

Evaluaciones Adicionales

Las formulaciones presentadas en esta patente se sometieron a una prueba de chamuscado por microondas. La maraña de espuma resultante se dejó enfriar después de la reacción y se abrió para la inspección visual. Los autores de la invención compararon cada una de las formulaciones con un control (que contiene un inhibidor del chamuscado convencional) en el mismo día. Además del ensayo de chamuscado, los autores de la invención también encontraron que las formulaciones reivindicadas se comportaron bien en comparación con los controles cuando las espumas se expusieron a tratamiento con NO_x en una cámara de humo y luz fluorescente ambiente. También descubrieron que la nueva formulación exhibía una volatilidad menor que las mezclas convencionales, lo cual es un parámetro de rendimiento importante para la espuma de PU utilizada en el interior de los automóviles. La posición de los autores de la invención es que la singularidad de la formulación líquida de la invención descrita más adelante surge de su mejor protección frente al chamuscado que las mezclas convencionales y una menor contribución a la decoloración de la espuma en diversos ensayos de esfuerzo.

20

25

Mezclas ilustrativas de acuerdo con realizaciones de la presente invención (Ejemplos 1-10) (Tabla 1) se compararon con mezclas competitivas (Ejemplos C13-C17) (Tabla 2). A 5000 ppm (o 0,5 pph), se encontró que las mezclas de la invención suprimían el chamuscado mejor que el Ejemplo Comparativo C13 (preparado de acuerdo con las enseñanzas de la patente de Suhoza mencionada anteriormente); los Ejemplos Comparativos C15 y C16 (dos variantes de formulación preparadas de acuerdo con la enseñanza de la patente de Preston mencionada anteriormente); y el Ejemplo Comparativo C14 (preparada de acuerdo con las patentes de Hinze y Statton mencionadas anteriormente).

30

De manera importante, los Ejemplos Comparativos C15 y C16 son ambas mezclas sólidas, que ofrecen referencias comparativas potenciales, pero carecen del atributo líquido deseable ofrecido con la composición de la invención. El Ejemplo C17 mostró una inhibición del chamuscado marginalmente aceptable, incluso sin la presencia de dialquil-difenil-amina. Sin embargo, el intervalo de compuesto fenólico (94,7%) requerido para lograr ese resultado está fuera del alcance de la presente invención. En general, las composiciones óptimas consisten en un derivado de alquil-HQ, dialquil-difenil-amina, mezcla fenólica y PTZ, que funcionan en el intervalo de 0,5-0,7.

35

40

Se evaluó el efecto de los cambios estructurales en la hidroquinona. Además de la 2,5-di-terc.-amil-hidroquinona (DTAHQ) preferida, también se compararon: hidroquinona (HQ) (Ejemplo 12); di-terc-butil-hidroquinona (DTBHQ) (Ejemplo 10); y diclorodihydroxiantraquinona (DCDAQ) (Ejemplo 12). Resulta claro que una sustitución de alquilo en el anillo de hidroquinona (DTAHQ, DCBHQ) (Ejemplos 1 - 9, Ejemplo 10) mejoró el comportamiento de chamuscado frente a sin sustitución (HQ) (Ejemplo 11) o controles. Además, se encontró que la sustitución clorada (DCDAQ) (Ejemplo 12), aunque proporciona un valor comparativo delta E aceptable, dio como resultado una decoloración inaceptable.

45

Por consiguiente, solo mediante la preparación de una composición inhibidora del chamuscado basada en el sistema de tres componentes de la invención, dentro de los intervalos específicos, se puede conseguir una inhibición del chamuscado sorprendentemente efectiva, sin los inconvenientes mencionados anteriormente.

50

TABLA 1

Ejemplo N°	K	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Materias primas													
DTAHQ		4,59	4,59	8,00	4,59	4,59	4,59	4,59	4,59	4,59			
HQ												2,01	
DTBHQ											4,09		
DCDAQ													5,65
DOHQ													
DPA	66,82	33,23	33,23	33,23	33,23	33,23	16,61	0	33,23	0	33,23	33,23	33,23
DPA2	0	0	0	0	0	0	0	33,23	0	33,23	0		
Fenólico 1	22,5	9,06	18,12	14,71	18,12	18,12	18,12	18,12	0	0	18,12	18,12	18,12
Fenólico 2		30,72	21,66	39,78	21,66	43,32	38,28	39,78	39,78	39,78	21,66	21,66	21,66
Fenólico 3		21,68	21,68	21,68	21,68	0	21,68	21,68	21,68	21,68	21,68	21,68	21,68
PTZ	1,0	0,72	0	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
	*												
dE Ex / dE K	1,0	0,68	0,69	0,71	0,59	0,71	0,52	0,75	0,86	0,59	0,70	1,20	0,87

* El ejemplo control K también contiene un 9% de aceite diluyente Uninap 100SD y un 0,68% de fosfito de triisodécilo

TABLA 2

Ejemplo N°	C13	C14	C15	C16	C17
Materias primas					
DTAHQ	22,5				4,59
HQ			80	20	
DTBHQ					
DCDAQ					
DOHQ					
DPA	67,5	33,1			
DPA2			20	80	
Fenólico 1					18,12
Fenólico 2		66,2			54,9
Fenólico 3					21,68
PTZ	1	0,7			0,72
dE Ex / dE K	1,16	0,81	0,85	1,18	0,72

5

Clave de Materias Primas

	DTAHQ	2,5-di-terc.-amil-hidroquinona
	HQ	hidroquinona
	DTBHQ	di-terc.-butil-hidroquinona
10	DCDAQ	diclorodihidroxiantroquinona
	DPA	diisobutileno y difenilamina, CAS Reg. N° 68411-46-1 o Mezcla de difenilaminas alquiladas y compuesto de fósforo orgánico (NJTSR N° 01023400-5083P) y difenilamina
	DPA2	estireno y 2,4,4-trimetil-penteno y difenil-amina, que dan como resultado una mezcla de 4,4'-bis (alfa., alfa.-dimetilbencil)difenil-amina y otros derivados alquilados y estirenados (SL): CAS 68921-45-9
15	Fenólico 1	Tetrakis[metileno-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano
	Fenólico 2	Propionato de iso-octil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo)
	Fenólico 3	Propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo)
20	PTZ	Fenotiazina

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida inhibidora del chamuscado para espumas de poliuretano, que comprende:
- 5 (a) uno o más compuestos fenólicos derivatizados en una cantidad de 60-80% en peso;
 (b) una o más aminas aromáticas en forma de un líquido en una cantidad de 15-35% en peso;
 (c) una hidroquinona sustituida con alquilo en una cantidad de 4-8% en peso, y
 (d) fenotiazina de 0 a 1% en peso,
 en donde el compuesto fenólico derivatizado se selecciona del grupo que consiste en tetrakis[metileno(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano; propionato de iso-octil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo); propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo); propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo); 2,6 di-terc.-butil-4-nonilfenol; 1,2-bis(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxihidrocinnamato) hidrazina; bis[3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato de 2,2'-tiodietileno; un (2,6-di-terc.-butil)fenol sustituido en la posición 4 con un resto alifático, aromático o alifático-aromático, que opcionalmente posee combinaciones de heteroátomos tales como O, N, S y P; y mezclas de los mismos.
- 10
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto fenólico derivatizado comprende uno o más en combinación de (i) tetrakis[metileno(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano; (ii) propionato de iso-octil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo); y (iii) propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo).
- 15
3. La composición de la reivindicación 1, en donde la amina aromática es una o ambas de (a) un producto de reacción de diisobutileno y difenilamina (CAS Reg. N° 68411-46-1) y (b) 4,4'-bis(.alfa.,alfa.-dimetilbencil)difenilamina.
- 20
4. La composición de la reivindicación 1, en donde la hidroquinona sustituida con alquilo se selecciona de 2,5-di-terc.-amil-hidroquinona y di-terc.-butil-hidroquinona.
5. La composición de la reivindicación 4, en donde la hidroquinona sustituida con alquilo es 2,5-di-terc.-amil-hidroquinona.
- 25
6. La composición de la reivindicación 1, en donde
 (a) es uno o más de tetrakis[metileno(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano; propionato de iso-octil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo); y propionato de isotridecil-3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilo);
 (b) es un producto de reacción de diisobutileno y difenilamina;
 (c) es 2,5-di-terc.-amil-hidroquinona; y
 (d) está presente fenotiazina.
- 30
7. Una composición de espuma de poliuretano que comprende 0,10 a 0,75 partes por cada 100 partes de polioli de una composición de acuerdo con la reivindicación 1.