



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 927**

51 Int. Cl.:
C07C 41/46 (2006.01)
C09K 15/08 (2006.01)
C09K 15/32 (2006.01)
C08K 5/51 (2006.01)
C08K 5/527 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04777394 .0**
96 Fecha de presentación : **01.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1638910**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Estabilización del color de productos de hidroxietiléter de hidroquinona.**

30 Prioridad: **02.07.2003 US 484872 P**
30.06.2004 US 883071

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **Arch Chemicals, Inc.**
501 Merritt 7, P.O. Box 5204
Norwalk, Connecticut 06856-5204, US

72 Inventor/es: **Mallwitz, Jayne;**
Hire, Robert, C. y
Chandalia, Kiran, B.

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 361 927 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estabilización del color de productos de hidroxietiléter de hidroquinona

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION1. Sector de la invención

La presente invención se refiere a di-(2-hidroxietil) éter de hidroquinona, referido como HQEE, que se utiliza ampliamente como extendedor de cadena para producir elastómeros de conformado o elastómeros termoplásticos de poliuretano de la alta eficacia en la industria del poliuretano. El aducto puro de 2 moles de óxido de etileno (EO) y de 1 mol de hidroquinona (HQ) es muy cristalino y se cree que es deseable para obtener las mejores propiedades. Sin embargo, debido a razones prácticas, el aducto puro de 2 moles de EO y 1 mol de HQ no está disponible comercialmente. Durante la etoxilación de la HQ con el EO, debida a la cinética, además del aducto deseable, se obtiene también el producto de mono adición, los productos de tri adición, y adiciones más elevadas. Además, el disolvente utilizado en el procedimiento también proporciona impurezas. Por lo tanto, a una escala comercial, las calidades disponibles de HQEE tienen el 1-10% de especies no deseables y el 99-90% del aducto puro (2 moles de EO y 1 mol de HQ). Las impurezas reducen las propiedades finales y provocan la inestabilidad del color de la HQEE cuando la HQEE se expone al calor y/o al oxígeno. Éste es el color de la HQEE que aumenta con el tiempo y la temperatura. En numerosas plantas, la HQEE se procesa a temperatura elevada y allí el color de la HQEE aumenta conduciendo a partes que tienen un color alto. El aumento del color es muy significativo cuando se tienen que producir partes de color pálido o pastel. Por lo tanto, es deseable un método práctico para estabilizar el color de las calidades de la HQEE disponibles de forma general y la presente invención proporciona esta solución.

25 2. Breve descripción de la técnica

Es conocido que los hidroxietil éteres de hidroquinona (HQEE) se utilizan para la fabricación de poliuretanos. Los hidroxietil éteres de hidroquinona de calidad comercial contienen más del 90% de bis(2-hidroxietil) éter de hidroquinona. Debido a las impurezas contenidas en el producto, tienen tendencia de decolorarse especialmente a temperaturas elevadas. Los hidroxietil éteres de hidroquinona son sólidos a temperatura ambiente y para los propósitos de aplicación se mantienen en condiciones fundidas. A temperatura elevada la decoloración tiene lugar más rápido y hay una necesidad para la estabilización del color para permitir la utilización en aplicaciones sensibles al color.

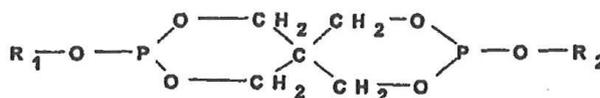
Se ha descrito en la patente de EE.UU. No. 3592858 la estabilización del color de los hidroxietil éteres de hidroquinona utilizando un estabilizador de color de tipo fosfito. Según la memoria descriptiva la molécula de fosfito comprende o uno o dos grupos fosfito cíclicos unidos a un anillo arílico o de cicloalquilo. El resultado de la estabilización del color no fue suficientemente bueno para proteger contra la decoloración durante una utilización prolongada, especialmente con las calidades comerciales de los hidroxietil éteres de hidroquinona.

40 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Son conocidos los antioxidantes como estabilizadores del color para numerosos productos y procedimientos que implican la exposición al oxígeno o al calor. Se han propuesto en la bibliografía numerosos mecanismos generales de cómo funcionan los antioxidantes. Sin embargo, una variedad de factores, tales como la estructura polimérica, las condiciones de tratamiento del polímero, (tiempo, temperatura, presión), y la estructura del antioxidante, decide qué antioxidante o combinación de antioxidantes funciona mejor. Para el problema de la presente invención, se evaluaron distintas químicas como estabilizadores para productos de hidroxietil éter de hidroquinona (HQEE), entre las que se incluyen: basadas en fenólicos - 2,6-di-t-butil-p-cresol, tetraquis[metilen(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)]metano, propionato de 2,2 oxalidiamidobis[etil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)]; basadas en fosfito acíclico - tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, tris(nonilfenil)fosfito; basadas en fosfito cíclico -2,4,6-tri-t-butilfenil-2 butil-2-etil-1,3-propanodiol fosfito y basadas en fosfito bicíclico - diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, diestearil pentaeritritol difosfito.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que, asombrosamente, los compuestos de fosfito que contenían la estructura de anillo doble de los fosfitos bicíclicos, que están unidos al mismo átomo de carbono terciario, fueron muy eficaces en la estabilización del color de los hidroxietil éteres de hidroquinona y de cualquier impureza presente. Se descubrió que los antioxidantes basados en fenólicos no proporcionaron mejora en la estabilidad del color y algunos de los productos evaluados condujeron a un aumento del color. En contraste con la técnica anterior en la que el estabilizador del color utilizado fue un fosfito, que tenía una molécula con bien un grupo fosfito cíclico o bien dos grupos que estaban unidos en para al anillo arílico o de cicloalquilo, el estabilizador del color utilizado según la presente invención tiene una estructura de anillo espiránico en la que los dos anillos están unidos al mismo átomo de carbono terciario. Se descubrió que el efecto de estabilización del color del fosfito utilizado en la técnica anterior (Patente de EE.UU. Nº 3.592.858) muestra una ligera mejora, pero no suficiente para ser utilizado con la HQEE comercial, los autores de la presente invención han descubierto que, asombrosamente, los compuestos de fosfito que contenían la estructura de anillo doble, que están unidos al mismo átomo de carbono

- terciario en la molécula de fosfito, son muy eficaces en la estabilización del color de los hidroxietil éteres de hidroquinona. Preferentemente, estos hidroxietil éteres de hidroquinona contienen más del 80% del aducto puro de 2 moles de EO y 1 mol de hidroquinona y, de la forma más preferente, contienen más del 90% del aducto puro de 2 moles de EO y 1 mol de hidroquinona. Los hidroxietil éteres de hidroquinona comerciales contienen típicamente más del 90% del aducto puro de 2 moles de EO y 1 mol de hidroquinona y contienen menos del 10% de las distintas especies, de las cuales el triéter (3 moles de EO y 1 mol de hidroquinona) es la especie predominante. Compuestos de fosfito adecuados que contienen la estructura de anillo doble de los fosfatos cíclicos, que están unidos al mismo átomo de carbono terciario en la molécula son los fosfitos tales como los disponibles comercialmente Weston 619F y Doverphos 1220. Los antioxidantes de este tipo se evaluaron para optimizar el nivel de utilización que fue determinado entre el 0,2% y el 3% y, de la forma más preferente, entre el 0,5 y 1,0%. Se cree que los compuestos de fosfito que contienen la estructura de anillo doble de los fosfitos cíclicos, que están unidos al mismo átomo de carbono terciario en la molécula tienen la estructura química óptima. Esto es debido a que los dos anillos de fosfito que están unidos al mismo átomo de carbono terciario están en un estado de tensión estérica.
- Los agentes estabilizantes del color dados a conocer en la presente invención se pueden añadir durante la fabricación de los hidroxietil éteres de hidroquinona o pueden ser añadidos posteriormente. Si se añaden durante la fabricación, pueden contribuir a producir un producto de menor color inicial. Además, los artículos de poliuretano producidos a partir de HQEE de color estabilizado muestran un color inicial más claro y una estabilidad del color mejorada.

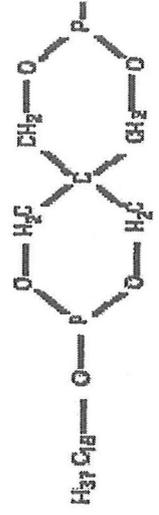
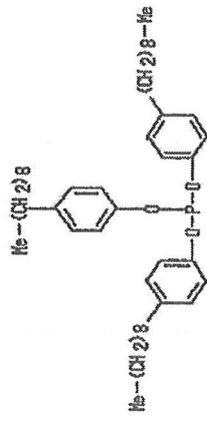
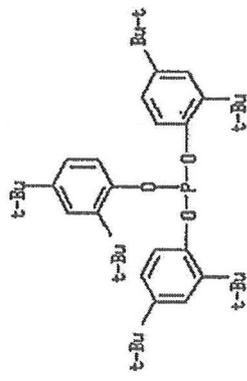


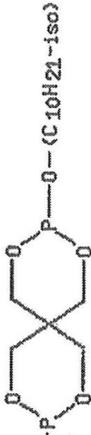
- R₁ y R₂ pueden ser anillos aromáticos con o sin sustituyentes
- R₁ y R₂ pueden ser cualquier grupo alquilo o cicloalquilo
- R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes
- La presente invención se describe adicionalmente en detalle por medio de los ejemplos y de las comparaciones siguientes. Todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas son en grados Celsius, a menos que explícitamente se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

- Procedimiento experimental: Se utilizó HQEE industrial con el siguiente análisis para evaluar la eficacia de los antioxidantes. El análisis fue diéter de hidroquinona (2 moles de EO más 1 mol de hidroquinona) - 92%, triéter de hidroquinona (3 moles de EO más 1 mol de hidroquinona) - 7%, otros - 1%. A muestras de 14 gramos de esta HQEE, los presentes inventores compararon inicialmente los antioxidantes de la tabla 1 añadiendo el antioxidante en una cantidad del 1% basado en el peso de la mezcla. La mezcla se calentó a 150°C, bajo nitrógeno, y los colores de las mezclas fueron comparados 4 horas después de mezclar. Los colores después de 4 horas fueron comparados usando una aproximación del color de Gardner para el material de HQEE fundido. Los resultados de color de Gardner se dan en la tabla 1 siguiente.

TABLA 1

AO	Química	No. de CAS	Estructura	Forma	Color Gardner 4 horas a 150°C
Weston 619F GE Specialty Chemicals	Distearil Pentaeritritol Difosfito alifático - fosfito bicíclico	3806-34-6		Escamas	1-2
Naugard BHT Crompton	2,6-di-t-butil-p-cresol fenólico	128-37-0		Polvo	16
Irganox 1010 Ciba	tetraquis [metileno(3,5-di-t-butil-4- hidroxihidrocinnamato)] metano Fenólico	6683-19-8		Polvo	16
Wyrox 312 Crompton	Tris(nonilfenil)fosfito Aromático - Fosfito acíclico	26523-78-4		Líquido	10
Naugard 492 Crompton	Mezcla de fosfato acíclico y fenólico orgánico	No dado a conocer		Líquido	6-7
Naugard XL-1 Crompton	propionato de 2,2 oxalidiamidobis [etil-3- (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)] Base fenólica	70331-94-1		Polvo	8
Naugard 524 Crompton	Tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfito Aromático- Fosfito acíclico	31570-04-4		Polvo	>18

AO	Química	No. de CAS	Estructura	Forma	Color Gardner 4 horas a 150°C
Doverphos 1220 Dover Chemicals	Diisodecil Pentaeritritol Difosfito (Bifosfito cíclico)	26544-27-4	 <p>{iso-C 10H21} -O-P-O-P-O-(C 10H21-iso)</p>	Líquido	1-2

La tabla 2 siguiente muestra los resultados. Tal como se puede observar en la tabla 2, los agentes más eficaces fueron Weston 619F (muestra 2), y Doverphos 1220 (muestra 10). Tal como se puede observar, en la lectura de 4 horas el control muestra que el color aumenta de Gardner 1 a 16 y para los aditivos de la presente invención, el color oscila entre Gardner 1 a 2.

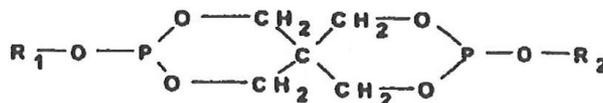
5

TABLA 2

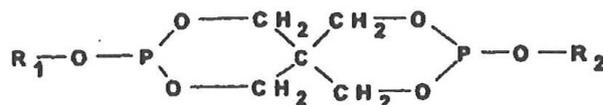
Muestra	Antioxidante	Color Gardner inicial de la HQEE	Color Gardner del HQEE después de 4 horas a 150°C
1	Control - ninguno	1	16
2	Weston 619F	1	>1 pero <2
3	Naugard BHT	1	16
4	Irganox 1010	1	16
5	Wytox 312	1	10
6	Ultranox 641	1	5
7	Naugard 492	1	6-7
8	Naugard XL-1	1	8
9	Naugard 524	1	>18 8
10	Doverphos 1220	1	>1 pero <2
<p>Notas:</p> <p>#1 es la muestra de control sin ningún antioxidante; #2 y #10 son los ejemplos preferentes de la invención; #3, #4, #5, #7, #8 y #9 son ejemplos comparativos. Y #6 es un ejemplo de la patente de la técnica anterior No. 3.592.858.</p> <p>Color de la HQEE – Color de Gardner aproximado para HQEE fundido</p>			

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que comprende: (a) un di-hidroxiálquiléter de hidroquinona en el que cada grupo hidroxialquilo tiene de uno a cuatro átomos de carbono, y (b) una cantidad eficaz inhibidora de decoloración de un compuesto de fosfito bicíclico, en la que el componente (b) se representa por la fórmula:



- 10 R₁ y R₂ pueden ser anillo aromático con o sin sustituyentes
- R₁ y R₂ pueden ser cualquier grupo alquilo o cicloalquilo
- R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes
- 15 2. Composición, según la reivindicación 1, en la que dicho di-hidroxiálquiléter de hidroquinona es de una calidad comercial que es de una pureza, como mínimo, del 80% en peso.
3. Composición, según la reivindicación 2, en la que la calidad comercial tiene una pureza, como mínimo, del 90% en base al peso de la composición.
- 20 4. Composición, según la reivindicación 1, en la que R₁ y R₂ son fragmentos seleccionados de estearilo, isodecilo y combinaciones de los mismos.
5. Composición, según la reivindicación 1, en la que el componente (b) está presente en una cantidad de entre, aproximadamente, el 0,1% y, aproximadamente, el 0,5% en base al peso de la composición.
- 25 6. Composición, según la reivindicación 1, en la que el componente (b) está presente en una cantidad de entre, aproximadamente, el 0,3% y, aproximadamente, el 2% en base al peso de la composición.
- 30 7. Composición, según la reivindicación 1, en la que el componente (b) está presente en una cantidad de entre, aproximadamente, el 0,5% y, aproximadamente, el 1% en base al peso de la composición.
- 35 8. Método de estabilización contra la decoloración de una composición que contiene un di-hidroxiálquiléter de hidroquinona que comprende la incorporación de una cantidad eficaz inhibidora de decoloración de un compuesto de fosfito bicíclico en la composición, en la que dicho fosfato bicíclico tiene la fórmula estructural:



- 40 R₁ y R₂ pueden ser anillo aromático con o sin sustituyentes
- R₁ y R₂ pueden ser cualquier grupo alquilo o cicloalquilo
- R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes
- 45 9. Método, según la reivindicación 8, en el que R₁ y R₂ son fragmentos seleccionados de estearilo, isodecilo y combinaciones de los mismos.
10. Método, según la reivindicación 8, en el que dicha cantidad eficaz inhibidora de decoloración está en una cantidad de entre, aproximadamente, el 0,1% y, aproximadamente, el 5% en base al peso de di-hidroxiálquiléter de hidroquinona más el fosfito bicíclico.
- 50 11. Método, según la reivindicación 8, en el que dicha cantidad eficaz inhibidora de decoloración está en una cantidad de entre, aproximadamente, el 0,3% y, aproximadamente, el 2% en base al peso de di-hidroxiálquiléter de hidroquinona más el fosfito bicíclico.
- 55 12. Método, según la reivindicación 8, en el que dicha cantidad eficaz inhibidora de decoloración está en una cantidad de entre, aproximadamente, el 0,5% y, aproximadamente, el 1% en base al peso de di-hidroxiálquiléter de hidroquinona más el fosfito bicíclico.