

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 541**

51 Int. Cl.:

C07C 29/94 (2006.01) **C08K 5/375** (2006.01)

C07C 31/18 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 31/22 (2006.01)

C07C 31/24 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 43/11 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C07C 41/58 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010 E 10710284 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2411354**

54 Título: **Estabilización de polioles**

30 Prioridad:

26.03.2009 DE 102009014411

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

23.01.2014

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

HEUER, LUTZ

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 439 541 T3

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

DESCRIPCIÓN

Estabilización de polioles

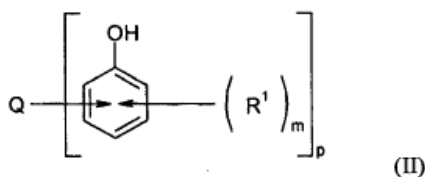
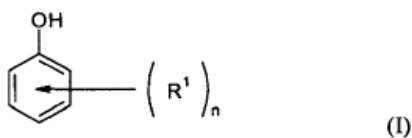
5 La invención se refiere al uso de mezclas que contienen polioles en un procedimiento para la preparación de poliésteres.

10 Los polioles, tales como en particular compuestos de di-, tri- o tetrahidroxilo, tienen gran importancia debido a sus múltiples posibilidades de uso en la técnica. Se consideran estables frente a la oxidación en condiciones normales y se almacenan por tanto normalmente en aire.

15 Si se usan polialcoholes de este tipo ahora para reacciones secundarias, en las que por ejemplo con el objetivo de la formación de ésteres se generan condiciones ácidas, entonces se producen descoloraciones con frecuencia a pesar normalmente de la alta pureza del poliol usado, que hace que el producto secuencial sea inservible o invendible. El documento EP0572256A2 da a conocer un procedimiento para la preparación de poliésteres, añadiéndose compuestos de organofósforo y un isocianato polifuncional para evitar las descoloraciones.

Existe por tanto la necesidad de proporcionar un procedimiento que reduzca tales descoloraciones indeseadas.

20 Se encontró ahora que mediante el uso de mezclas que contienen polioles, que portan al menos dos, preferentemente dos, tres o cuatro grupos hidroxilo, de los cuales a menos uno, preferentemente todos están unidos a respectivamente un átomo de carbono alifático, y al menos uno o varios compuestos de fórmula (I) o (II)



en los que

- 25 n representa 1, 2, 3 o 4, preferentemente representa 2 o 3
- m representa 1, 2 o 3, preferentemente representa 1 o 2
- 30 p representa 2
- Q representa azufre o alquileno C₁-C₄, preferentemente representa alquileno C₁-C₄ y
- 35 R¹ respectivamente independientemente de otros restos R¹ dado el caso existentes representa alquilo C₁-C₈ o alcoxilo C₁-C₈,

40 debiendo estar sustituida además al menos una posición orto de los dos anillos de fenilo de acuerdo con la fórmula (II) o del anillo de fenilo de acuerdo con la fórmula (I) con un resto secundario o terciario, en un procedimiento para la preparación de poliésteres pueden reducirse las descoloraciones indeseadas.

Alquilo o alquileno o alcoxilo significa respectivamente independientemente un resto alquilo o alquileno o alcoxilo de cadena lineal, ramificado o no ramificado, eventualmente cíclico.

45 Alquilo C₁-C₈ representa por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclo-hexilo o 2-metilciclohexilo, preferentemente representa metilo, terc-butilo o ciclo-hexilo.

Alcoxilo C₁-C₈ representa por ejemplo metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, iso-propoxilo, n-butoxilo, sec-butoxilo y terc-butoxilo, neo-pentoxilo, ciclo-hexoxilo, ciclo-pentoxilo y n-hexoxilo.

50 Alquileno C₁-C₄ representa por ejemplo metileno, etanodiílo, 1,2-propanodiílo, 1,3-propanodiílo, 1,4-butanodiílo, 2,3-butanodiílo o 1,3-butanodiílo, preferentemente representa metileno.

Compuestos preferentes de fórmula (I) son: 2,6-bis[terc-butil]-4-metil-fenol] (BHT), 2,4,6-tri-t-butilfenol; 2- y 3-terc-butilhidroxianisol o mezclas de los mismos (BHA).

Compuestos preferentes de fórmula (II) son:

2,2'-metilen-bis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-ciclohexil)-fenol] (ZKF), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis-[6-terc-butil-4-etilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-terc-butil-4-metilfenol] (BKF), 4,4'-metilen-bis[2,6-di-terc-butilfenol], 4,4'-metilen-bis[6-terc-butil-2-metilfenol], prefiriéndose aún más 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-ciclohexil)-fenol] y 2,2'-metilen-bis[6-terc-butil-4-metil-fenol].

Los compuestos mencionados anteriormente de fórmulas (I) o (II) pueden usarse de manera individual o como mezclas.

Por el término polioles se entiende en el contexto de la invención compuestos que portan al menos dos, preferentemente dos, tres o cuatro grupos hidroxilo, de los cuales al menos uno, preferentemente todos están unidos a respectivamente un átomo de carbono alifático.

Polioles preferentes son polioles alifáticos tales como por ejemplo 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, octano-1,8-diol, decano-1,10-diol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, 1,3-butilenglicol, y 1,4-ciclohexanodiol o mezclas de los mismos.

Polioles especialmente preferentes son 1,6-hexanodiol, octano-1,8-diol, decano-1,10-diol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, 1,4-ciclohexanodiol o mezclas de los mismos.

Polioles muy especialmente preferentes son hexano-1,6-diol y trimetilolpropano.

La cantidad total de compuestos añadidos de fórmulas (I) o (II) asciende por ejemplo a del 0,0001 % al 60 % en peso, preferentemente del 0,0001 % al 2,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,001 % al 1,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,001 % al 0,1 % en peso y aún más preferentemente del 0,002 % al 0,8 % en peso.

Se prefiere el uso de mezclas que contienen polioles y comprenden al menos un compuesto de fórmulas (I) o (II), correspondiendo la proporción en peso de los polioles al menos al 40 %, preferentemente al menos al 90 %, de manera especialmente preferente al menos al 95 % y de manera muy especialmente preferente al menos al 98 % y ascendiendo el contenido total de compuestos de fórmulas (I) o (II) en la mezcla a del 0,0001 % al 60 % en peso, preferentemente del 0,0001 % al 2,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,001 % al 1,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,001 % al 0,1 % en peso y aún más preferentemente del 0,002 % al 0,8 % en peso.

Las mezclas con alto contenido en compuesto de fórmulas (I) o (II) pueden usarse también como mezcla básica para conseguir más fácilmente las concentraciones finales mencionadas anteriormente en intervalos preferentes, siendo igualmente preferentes como materia bruta para las mezclas que pueden usarse.

Las mezclas pueden ser sólidas o líquidas.

Preferentemente contienen las mezclas un 2 % en peso o menos, preferentemente un 1 % en peso o menos de sustancias que no son polioles ni compuestos de fórmulas (I) o (II).

De las mezclas mencionadas anteriormente se prefieren aún más especialmente aquéllas en las que los polioles se seleccionan del grupo 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, pentaeritritol, neopentilglicol, trimetilolpropano, polietilenglicol, 1,3-butilenglicol.

Las mezclas usadas en un procedimiento para la preparación de poliésteres que contienen los polioles mencionados anteriormente son adecuadas en particular para aquéllos procedimientos que se realizan en condiciones ácidas, entendiéndose por el término "ácido" un valor de pH, que se encuentra con respecto a una escala comparativa acuosa en condiciones estándar por debajo de 7,0. Los intervalos preferentes mencionados anteriormente para los contenidos en polioles y compuestos de fórmulas (I) y (II) se aplican a este respecto de igual manera.

Tales procedimientos para la preparación de poliésteres los conoce el experto de manera suficiente y comprenden por ejemplo la preparación de poliésteres mediante reacción de polioles con ácidos policarboxílicos con separación de agua eventualmente en presencia de catalizadores. A este respecto pueden ascender las temperaturas de reacción por ejemplo de 20 ° a 240 °C, preferentemente de 40 °C a 190 °C.

Sorprendentemente, los compuestos usados de fórmulas (I) y (II) no tienen ninguna influencia negativa sobre el propio procedimiento de esterificación, sin embargo evitan incluso a altas temperaturas de procedimiento lo más

ampliamente posible descoloraciones indeseadas. De acuerdo con la invención es posible a este respecto por regla general limitar la descoloración a un índice de color inferior a 100 APHA, preferentemente a 60 o menos.

La invención se explica en más detalle por medio de los ejemplos, sin embargo sin que ésta se limite a los mismos.

5

Ensayos:

Respectivamente se dispusieron 100 g de la mezcla que va a someterse a ensayo de 1,6-hexanodiol y estabilizador en un matraz de cuatro cuellos de 1 l y se calentaron por medio de un manto calefactor con agitación hasta 130 °C durante 4 h. A continuación se añadieron con conducción de nitrógeno constante 100 g de ácido adípico en la masa fundida producida, enfriándose ésta hasta aproximadamente de 80 °C a 90 °C. A continuación se calentó en el intervalo de 5 minutos hasta 175 °C y se dejó reaccionar durante 10 minutos a esta temperatura. Se eliminó el vapor de agua producido durante la esterificación. Tras finalizar el tiempo de reacción se determinó el índice de color de la masa fundida a 130 °C en una cubeta redonda de 11 mm. La calibración se realizó respectivamente frente a agua (índice de color APHA 0) respectivamente directamente antes de la medición.

15

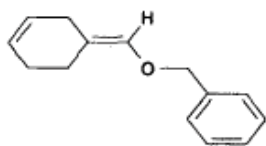
Los resultados del ensayo se resumen en la siguiente tabla:

Ejemplo	Cantidad	Estabilizador	Índice de color APHA
1	0	ninguno	700
2**	0,05 %	ciclohexen-3-ilidenmetil-bencil éter	500
3**	0,05 %	acetato de pentaeritrol-bis[ciclohexen-3-il-1-formilo]	100
4	1 %	2,6-bis[terc-butil]-4-metil-fenol]	15
5*	0,1 %	2,6-bis[terc-butil]-4-metil-fenol]]	18
6	0,05 %	2,6-bis[terc-butil]-4-metil-fenol]	9
7	0,025 %	2,6-bis[terc-butil]-4-metil-fenol]	23
8	0,01 %	2,6-bis[terc-butil]-4-metil-fenol]	56
9	0,025 %	2,2'-metilen-bis[6-terc-butil-4-metilfenol]	50
10	0,025 %	2,2'-metilen-bis[4-metil-6-ciclohexil)-fenol]	60
11**	0,025 %	mezcla de estirilfenoles alquilados	500
12**	0,025 %	mezcla de estirilfenoles	700
13	0,025 %	mezcla de 2- y 3-terc-butilhidroxianisol	60

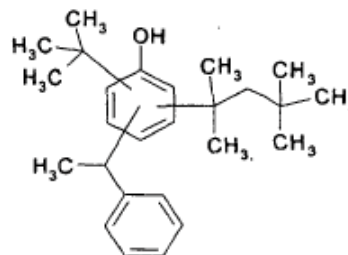
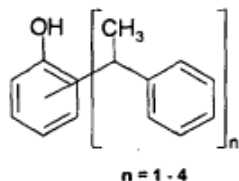
* uso de ácido caproico en lugar de ácido adípico
 ** ejemplos para la comparación

20 Antioxidantes usados para ejemplos no de acuerdo con la invención:

ciclohexen-3-ilidenmetil-bencil éter, pentaeritrol-bis[ciclohexen-3-il-1-formil]acetal

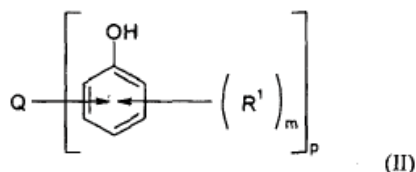
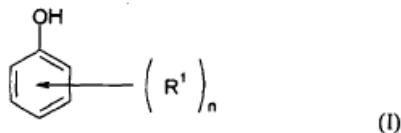


25 Mezcla de estirilfenoles, mezcla de estirilfenoles alquilados



REIVINDICACIONES

1. Uso de mezclas que contienen polioles, que portan al menos dos, preferentemente dos, tres o cuatro grupos hidroxilo, de los cuales al menos uno, preferentemente todos están unidos a respectivamente un átomo de carbono alifático y al menos uno o varios compuestos de fórmula (I) o (II)



en los que

- n representa 1, 2, 3 o 4
 m representa 1, 2 o 3
 p representa 2
 Q representa azufre o alquileo C₁-C₄ y
 R¹ respectivamente independientemente de otros restos R¹ eventualmente existentes representa alquilo C₁-C₈ o alcóxilo C₁-C₈,
- debiendo estar sustituido además al menos una posición orto de los dos anillos de fenilo de acuerdo con la fórmula (II) o del anillo de fenilo de acuerdo con la fórmula (I) con un resto secundario o terciario, en un procedimiento para la preparación de poliésteres.
2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** como polioles se usan 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, octano-1,8-diol, decano-1,10-diol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, 1,3-butilenglicol y 1,4-ciclohexanodiol o mezclas de los mismos.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** como compuestos de fórmula (I) o (II) se usan 2,6-bis[terc-butil]-4-metil-fenol] (BHT), 2,4,6-tri-t-butilfenol; 2- y 3-terc-butilhidroxianisol o mezclas de los mismos (BHA), 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-(α-metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-ciclohexil)-fenol] (ZKF), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis[6-terc-butil-4-etilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-terc-butil-4-metilfenol] (BKF), 4,4'-metilen-bis[2,6-di-terc-butilfenol], 4,4'-metilen-bis[6-terc-butil-2-metilfenol] o mezclas de los mismos.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la cantidad total de compuestos de fórmulas (I) o (II) asciende a del 0,0001 % al 60 % en peso.