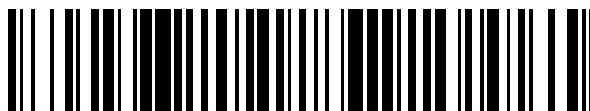


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 098**

51 Int. Cl.:

C07C 211/63 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2014** **PCT/US2014/010955**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014** **WO14110308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2014** **E 14702358 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017** **EP 2943465**

54 Título: **Inhibidor de color para hidróxido de amonio cuaternario en disolvente no acuoso**

30 Prioridad:

11.01.2013 US 201361751429 P

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

01.08.2017

73 Titular/es:

SACHEM, INC. (100.0%)

**821 East Woodward
Austin, TX 78704, US**

72 Inventor/es:

**ENGEL, TIM y
VAN LIER, ALFRED**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 628 098 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

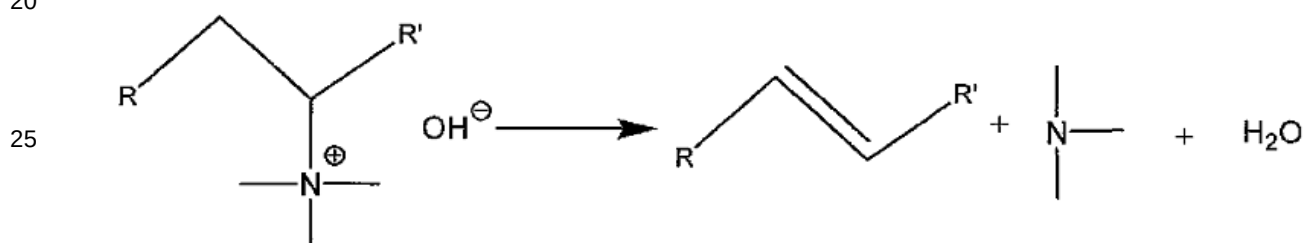
Inhibidor de color para hidróxido de amonio cuaternario en disolvente no acuoso

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere a un inhibidor de color para usar con hidróxidos de amonio cuaternario en disolventes no acuosos.

10 **Antecedentes**

[0002] Los hidróxidos de amonio cuaternario en solución acuosa son bastante estables. Sin embargo, los hidróxidos de amonio cuaternario en disolventes no acuosos tienden a desarrollar una coloración indeseable en reposo o en almacenamiento, incluso a temperatura ambiente, pero particularmente a temperaturas elevadas. Aunque no está unido a ninguna teoría, se considera que una razón para el revelado de color es una eliminación Hoffman de un propilo o sustituyente alquilo de mayor longitud del compuesto de amonio cuaternario, para formar un alqueno que posteriormente reacciona para formar un compuesto coloreado. Por ejemplo, puede tener lugar la siguiente reacción produciendo un alqueno que podría polimerizar o de otro modo reaccionar para formar un compuesto coloreado en la solución no acuosa de amonio cuaternario:



[0003] El revelado de color en un compuesto de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso no es deseable por una serie de razones, pero ha sido un problema desde hace mucho tiempo que ha demostrado ser difícil de resolver. Una solución ha sido añadir formaldehído a la solución no acuosa de amonio cuaternario, pero es bien sabido que el formaldehído es indeseable en muchos sistemas.

El documento JP 59 134752 A describe composiciones de hidróxidos de amonio cuaternario conservados contra la coloración mediante la adición de una N,N-dialquilhidroxilamina. El documento US 2010/298605 A1 describe soluciones concentradas de un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente seleccionado entre un glicol éter, un glicol o un trial. El documento US 2010/298605 A1 no menciona ningún problema de coloración ni la adición de un estabilizador.

El documento EP 1269992 A1 describe composiciones que comprenden un compuesto de amonio cuaternario y un alcohol polivalente. Tampoco el documento EP 1269992 A1 menciona ningún problema de coloración o la adición de un estabilizador.

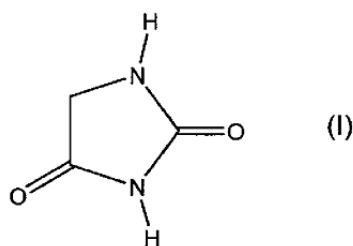
[0004] Por lo tanto, la tendencia de los hidróxidos de amonio cuaternario en disolventes no acuosos de revelar una coloración indeseable en reposo o almacenamiento tiene una solución que se resiste y ha habido una necesidad desde hace mucho tiempo para una solución a este problema.

Características de la invención

[0005] La presente invención proporciona una solución al problema de hace mucho tiempo resultante de la tendencia de los hidróxidos de amonio cuaternario en disolventes no acuosos para revelar una coloración indeseable en reposo o almacenamiento.

[0006] En una realización, la presente invención incluye una composición que incluye:
un hidróxido de onio cuaternario en un disolvente no acuoso, en la que el hidróxido de onio cuaternario tiene una concentración en el intervalo de 5% en peso a 50% en peso de la composición; e
imidazolidina-2,4-diona, en la que la imidazolidina-2,4-diona tiene una concentración en el intervalo de 10 partes por millón (ppm) a 5.000 ppm de la composición.

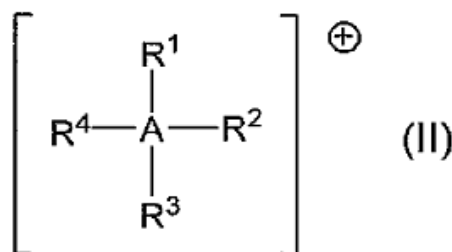
[0007] La imidazolidina-2,4-diona tiene una fórmula general (I):



y se conoce comúnmente como hidantoína.

[0008] En una realización, el disolvente no acuoso comprende propilenglicol (PG), butilenglicol (BG), etilenglicol (EG), trietilenglicol (TEG), formamida (FA), y glicerol (GLY).

[0009] En una realización, el hidróxido de onio cuaternario comprende un ion de onio cuaternario que tiene la fórmula general (II):



en la que en la fórmula (II), A es un átomo de nitrógeno o fósforo, R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un hidroxialquilo o un grupo alcoxialquilo que contiene de 1 a aproximadamente 20, grupos arilo sustituidos o no sustituidos o grupos hidroxiarilo que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo, cuando están sustituidos, dicha sustitución comprende uno o más sustituyentes seleccionados de cualquiera de los grupos alquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo anteriores, o R¹ y R² o R³ junto con A pueden formar un grupo heterocíclico a condición de que si el grupo heterocíclico contiene un grupo C=A, R³ es el segundo enlace.

[0010] En una realización, el hidróxido de onio cuaternario en la fórmula (II) es un hidróxido de amonio cuaternario.

[0011] En una realización, al menos uno de los grupos alquilo en la fórmula (II) contiene 3 o más átomos de carbono.

Breve descripción de los dibujos

[0012]

La figura 1 es un gráfico de barras que muestra la coloración (cambio de color) en soluciones de un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con varios inhibidores candidatos añadidos y sin inhibidor añadido.

La figura 2 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color (aumento de la intensidad de color) en las mismas soluciones de un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con varios inhibidores candidatos añadidos como en la Figura 1.

La figura 3 es un gráfico de barras que muestra la coloración (cambio de color) en soluciones de un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con glioxal e hidantoína añadidos como inhibidores y sin inhibidor.

La figura 4 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color (aumento de la intensidad de color) en las mismas soluciones de un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con los mismos inhibidores que en la figura 3.

La figura 5 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color en soluciones de un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con diversos aditivos como inhibidores en comparación con argón y sin inhibidor.

La figura 6 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color en soluciones de hidróxido de tetrametilamonio en propilenglicol con diferentes contenidos de agua y concentraciones de inhibidor hidantoína, como inhibidor del color, en varios tiempos cuando se mantienen a 50EC durante varios tiempos.

La figura 7 es un gráfico de líneas que muestra el aumento de color en una solución de hidróxido de tetrametilamonio en propilenglicol, tal como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 4, y similar a los resultados mostrados en la figura 6, cuando se mantienen a 50EC para una serie de tiempos.

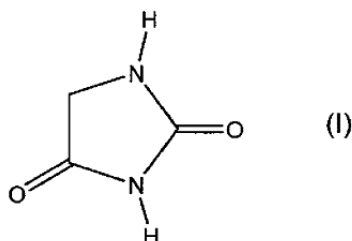
[0013] Las figuras anteriores se proporcionan a modo de ejemplos no limitativos, para demostrar algunas características de la presente invención.

Descripción detallada

[0014] Como se ha descrito en los antecedentes, un problema existente con muchos compuestos de amonio cuaternario en disolventes orgánicos o no acuosos es la producción de color en la solución debido a la rotura de una o más de las cadenas de alquilo en la molécula de amonio cuaternario.

[0015] Los presentes inventores descubrieron que mediante la adición de imidazolidin-2,4-diona a una solución que contiene un hidróxido de onio cuaternario en un disolvente no acuoso, es decir, en un disolvente orgánico u otro disolvente no acuoso, la decoloración indeseable puede reducirse o eliminarse cuando la solución de hidróxido de amonio cuaternario se almacena y/o se somete a temperaturas elevadas en el intervalo de aproximadamente 50EC hasta aproximadamente 60EC, o hasta aproximadamente 60EC, durante períodos de 10-15 días, durante las pruebas.

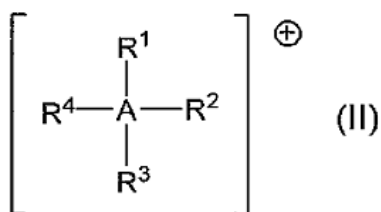
[0016] De este modo, en una realización, la presente invención incluye una composición que incluye: un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso, en la que el hidróxido de amonio cuaternario tiene una concentración en el intervalo de 5% en peso a 50% en peso de la composición; e imidazolidina-2,4-diona, en la que la imidazolidina-2,4-diona tiene una concentración en el intervalo de 10 partes por millón (ppm) a 5.000 ppm de la composición. La imidazolidina-2,4-diona tiene una fórmula general (I):



y se conoce comúnmente como hidantoína.

[0017] En una realización, el disolvente no acuoso comprende propilenglicol (PG), butilenglicol (BG), etilenglicol (EG), trietilenglicol (TEG), formamida (FA), y glicerol (GLY).

[0018] En una realización, el hidróxido de onio cuaternario comprende un onio cuaternario que tiene la fórmula general (II):



en la que en la fórmula (II), A es un átomo de nitrógeno o fósforo, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno independientemente un grupo alquilo ramificado o no ramificado que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo ramificado o no ramificado o un grupo alcoxialquilo que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos arilo sustituidos o no sustituidos o grupos hidroxiarilo que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo, cuando están sustituidos, dicha sustitución comprende uno o más sustituyentes seleccionados de cualquiera de los grupos alquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo anteriores, o R^1 y R^2 o R^3 junto con A pueden formar un grupo heterocíclico a condición de que si el grupo heterocíclico contiene un grupo C=A, R^3 es el segundo enlace.

[0019] En una realización, el hidróxido de onio cuaternario en la fórmula (II) es un hidróxido de amonio cuaternario.

[0020] En una realización, al menos uno de los grupos alquilo en la fórmula (II) contiene 3 o más átomos de carbono.

[0021] Los ejemplos específicos de hidróxidos de amonio representativos de la fórmula II, en la que A=N incluyen hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de dimetildipropilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de tetra-n-octilamonio, hidróxido de trimetilhidroxietilamonio, hidróxido de trimetilmetoxietilamonio, hidróxido de dimetildihidroxietilamonio, hidróxido de metiltrihiidroxietilamonio, hidróxido de feniltrimetilamonio, hidróxido de feniltriethylamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de benciltriethylamonio, hidróxido de metiltributilamonio y hidróxido de cetiltrimetilamonio.

[0022] Los ejemplos específicos de hidróxidos de fosfonio cuaternario representativos de fórmula II, en la que A=P incluyen hidróxido de tetrametilfosfonio, hidróxido de dimetildipropilfosfonio, hidróxido de tetraetilfosfonio, hidróxido de tetrapropilfosfonio, hidróxido de tetrabutilfosfonio, hidróxido de trimetilhidroxietilfosfonio, hidróxido de dimetildihidroxietilfosfonio, hidróxido de metiltrihiidroxietilfosfonio, hidróxido de feniltrimetilfosfonio, hidróxido de feniltriethylfosfonio e hidróxido de benciltrimetilfosfonio.

Ejemplos

[0023] En los siguientes ejemplos, la diferencia entre el cambio de color y el aumento de color es que el cambio de color es la medición del color real de la muestra, el aumento de color es la cantidad de aumento en comparación con la absorción inicial (por lo tanto, el color medido en el tiempo especificado menos el color medido antes de someter la muestra a un aumento de temperatura/tiempo).

Ejemplo 1:

[0024] Se prepara una solución de hidróxido de dimetildipropilamonio (DMDPA*OH) al 20% en peso en propilenglicol. La solución contiene agua en una cantidad de menos de aproximadamente 0,5% en peso mediante valoración Karl Fischer. Se toman once alícuotas de la solución y se añaden 1.000 ppm de cada uno de diez posibles aditivos inhibidores del color a una de cada una de las diez alícuotas, y no se añade nada a la undécima alícuota ("Referencia"). Cada una de las once alícuotas se divide por la mitad, la primera mitad de cada parte alícuota se mantiene a temperatura ambiente durante 18 horas, y la segunda mitad de cada parte alícuota se mantiene a 50EC durante 36 horas. Se determina el color Gardner para cada parte alícuota a tiempo cero, a las 18 horas y de nuevo a las 36 horas para las muestras 50EC. Los resultados se muestran en la figura 1 y la figura 2.

[0025] La figura 1 es un gráfico de barras que muestra la coloración (cambio de color) en soluciones del DMDPA*OH en el disolvente no acuoso propilenglicol con varios inhibidores candidatos añadidos y sin inhibidor añadido, de acuerdo con el Ejemplo 1.

[0026] La figura 2 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color (aumento de la intensidad de color) en las mismas soluciones de DMDPA*OH en propilenglicol con los mismos inhibidores candidatos añadidos, tal como se muestra en la figura 1. Cabe indicar que la leyenda que se muestra en la figura 1 se aplica también a la figura 2, pero no se reproduce por simplicidad.

[0027] Como es claramente evidente a partir del Ejemplo 1 y las figuras 1 y 2, la hidantoína proporciona una inhibición superior de la formación de color en comparación con otros inhibidores candidatos y sin inhibidor (Referencia), a excepción de para p-formaldehído y argón. El p-formaldehído no es aceptable debido a la toxicidad y los problemas ambientales. El argón no es aceptable, ya que una vez se abre el recipiente, el argón se perdería y con ello, cualquier posible protección contra oxidación y formación y aumento del color.

Ejemplo 2:

[0028] Se prepara una solución de hidróxido de dimetildipropilamonio (DMDPA*OH) al 20% en peso en propilenglicol. La solución contiene agua en una cantidad de menos de aproximadamente 0,5% en peso mediante valoración Karl Fischer. Se toman tres alícuotas de la solución y se añaden 1.000 ppm de cada uno de dos posibles aditivos inhibidores del color a una de cada una de las dos alícuotas, y no se añade nada a la tercera alícuota ("Referencia"). Cada una de las tres alícuotas se divide por la mitad, la primera mitad de cada parte alícuota se mantiene a temperatura ambiente durante 18 horas, y la segunda mitad de cada parte alícuota se mantiene a 50EC durante 308 horas. Se determina el color Gardner para cada parte alícuota a tiempo cero, a las 18 horas y para las muestras 50EC, también a las 36 horas, 140 horas y 308 horas. Los resultados se muestran en la figura 3 y la figura 4.

[0029] La figura 3 es un gráfico de barras que muestra la coloración (cambio de color) en soluciones de hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con glicol y hidantoína añadidos como inhibidores y sin inhibidor.

[0030] La figura 4 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color (aumento de la intensidad de color) en las mismas soluciones de hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con los mismos inhibidores que en la figura 3. Cabe indicar que la leyenda que se muestra en la figura 3 se aplica también a la figura 4, pero no se reproduce por simplicidad.

[0031] Como es claramente evidente a partir del Ejemplo 2 y las figuras 3 y 4, la hidantoína proporciona una inhibición superior de la formación de color en comparación con el glioxal y sin inhibidor (Referencia) a todas las temperaturas.

5 Ejemplo 3:

[0032] Se prepara una solución de hidróxido de tetrametilamonio (TMA*OH) al 20% en peso en propilenglicol. La solución contiene agua en una cantidad de menos de aproximadamente 0,5% en peso mediante valoración Karl Fischer. Se toman seis alícuotas de la solución y se añaden 1.000 ppm de cada uno de cinco posibles aditivos inhibidores del color a una de cada una de las cinco alícuotas, y no se añade nada a la sexta alícuota ("Referencia"). Cada una de las seis alícuotas se divide por la mitad, la primera mitad de cada parte alícuota se mantiene a temperatura ambiente durante 18 horas, y la segunda mitad de cada parte alícuota se mantiene a 50EC durante un total de 165 horas. Se determina el color Gardner para cada parte alícuota a tiempo cero, a las 18 horas y para las muestras 50EC, también a las 90 horas, 140 horas y 165 horas. Los resultados se muestran en la figura 5.

[0033] La figura 5 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color en soluciones de un hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso con diversos aditivos como inhibidores en comparación con argón y sin inhibidor.

[0034] Como es claramente evidente a partir del Ejemplo 3 y la figura 5, la hidantoína proporciona una inhibición superior de la formación del color en comparación con otro inhibidor candidato (alantoína) y sin inhibidor (Referencia). Como es evidente en la figura 5, mientras que el argón es posiblemente útil, no impide el aumento de color, así como la hidantoína en cualquier forma, el argón no es aceptable, ya que una vez se ha abierto el recipiente, se perdería el argón y con ello, cualquier posible protección contra la oxidación y la formación y aumento de color. Como es más evidente a partir del Ejemplo 3 y la figura 5, cuando la hidantoína está presente durante la preparación del hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso y cuando la hidantoína está presente durante la preparación del hidróxido de amonio cuaternario en un disolvente no acuoso y el argón se combina, se observa una mayor protección contra el aumento de color, en comparación con la hidantoína añadida al hidróxido de amonio cuaternario preparado previamente en un disolvente no acuoso, en particular a tiempos de exposición más largos a la temperatura aumentada.

Ejemplo 4:

[0035] Se prepara una solución de hidróxido de tetrametilamonio (TMA*OH) al 20% en peso en propilenglicol. Se toman cinco alícuotas de la solución y se añaden 1.000 ppm de hidantoína a dos de las alícuotas (B-1000 y C-1000), se añaden 2.000 ppm de hidantoína a dos de las alícuotas (B-2000 y C-2000) y no se añade hidantoína a una alícuota (A). La solución de TMA*OH contiene inicialmente agua en una cantidad de menos de aproximadamente 0,5% en peso mediante valoración Karl Fischer. A cada una de las alícuotas A, B-1000 y B-2000 se añade agua suficiente para incrementar el contenido de agua según Karl Fischer al 0,1%. Cada una de las cinco alícuotas se mantiene a 50EC durante un total de 168 horas. Se determina el color Gardner para cada parte alícuota a las 24 horas, 48 horas, 72 horas, 96 horas, 120 horas, 144 horas y 168 horas. Los resultados se muestran en las figuras 6 y 7.

[0036] La figura 6 es un gráfico de barras que muestra el aumento de color en soluciones de hidróxido de tetrametilamonio en propilenglicol con varios contenidos de agua y concentraciones de inhibidor hidantoína, como inhibidor de color a varios tiempos cuando se mantienen a 50EC durante diversos tiempos.

[0037] La figura 7 es un gráfico de líneas que muestra el aumento de color en una solución de hidróxido de tetrametilamonio en propilenglicol, tal como se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 4 y es similar a los resultados mostrados en la figura 6, cuando se mantienen a 50EC para una serie de tiempos. No todas las muestras mostradas en el gráfico de barras de la figura 6 están incluidas en el gráfico de líneas de la figura 7.

[0038] Tal como es evidente a partir de las figuras 6 y 7, en comparación con la muestra de referencia A, la adición de hidantoína, tanto a 1.000 ppm como a 2.000 ppm, reduce significativamente el aumento del color en muestras de TMA*OH, y 2.000 ppm de hidantoína puede ser mejor que 1.000 ppm, y la presencia de una pequeña cantidad de agua parece evitar el aumento de color en cierto grado.

[0039] Cabe indicar que, a lo largo de la memoria y las reivindicaciones, los límites numéricos de los intervalos y proporciones descritos pueden combinarse, y se considerará que incluyen todos los valores intermedios.

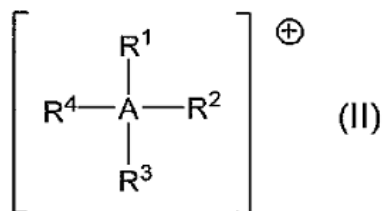
[0040] Aunque los principios de la invención se han explicado en relación a ciertas realizaciones particulares, y se proporcionan para fines de ilustración, debe entenderse que diversas modificaciones de la misma serán evidentes para los expertos en la materia tras leer la memoria descriptiva. El alcance de la invención está limitado solamente por el alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

un hidróxido de onio cuaternario en un disolvente no acuoso, en la que el hidróxido de onio cuaternario tiene una concentración en el intervalo de 5% en peso a 50% en peso de la composición; e imidazolidina-2,4-diona, en la que la imidazolidina-2,4-diona tiene una concentración en el intervalo de 10 a 5.000 partes por millón de la composición.

2. Composición, según la reivindicación 1, en la que el hidróxido de onio cuaternario tiene una fórmula general (II):



en la que en la fórmula (II), A es un átomo de nitrógeno o fósforo, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno independientemente un grupo alquilo ramificado o no ramificado que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo ramificado o no ramificado o un grupo alcoxialquilo que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, grupos arilo sustituidos o no sustituidos o grupos hidroxiarilo que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo, cuando están sustituidos, dicha sustitución comprende uno o más sustituyentes seleccionados de cualquiera de los grupos alquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo anteriores, o R^1 y R^2 o R^3 junto con A pueden formar un grupo heterocíclico a condición de que si el grupo heterocíclico contiene un grupo C=A, R^3 es el segundo enlace.

3. Composición, según la reivindicación 2, en la que el hidróxido de onio cuaternario en la fórmula (II) es un hidróxido de amonio cuaternario.

4. Composición, según la reivindicación 2, en la que al menos uno de los grupos alquilo en la fórmula (II) contiene 3 o más átomos de carbono.

5. Composición, según la reivindicación 1, en la que el disolvente no acuoso comprende propilenglicol (PG), butilenglicol (BG), etilenglicol (EG), trietilenglicol (TEG), formamida (FA), y glicerol (GLY).

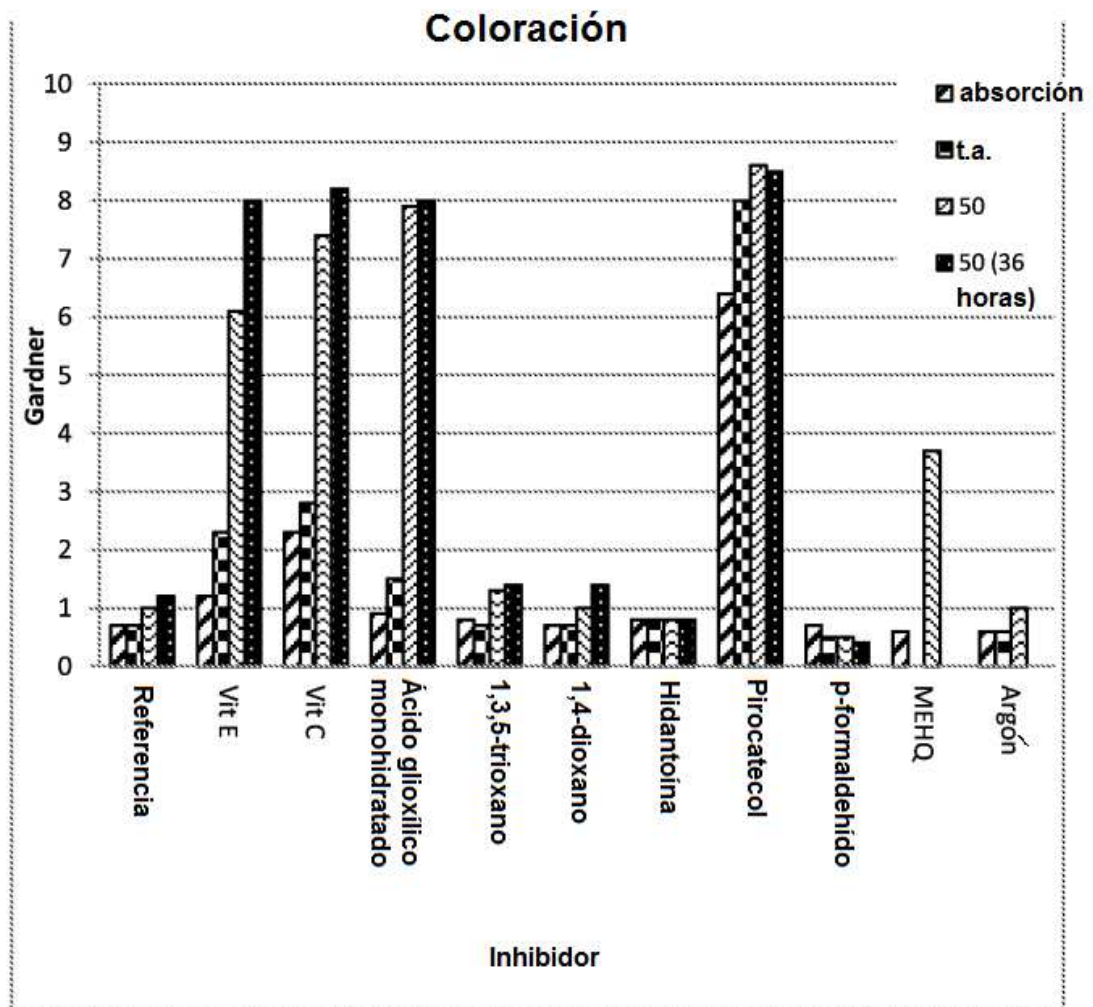


Figura 1

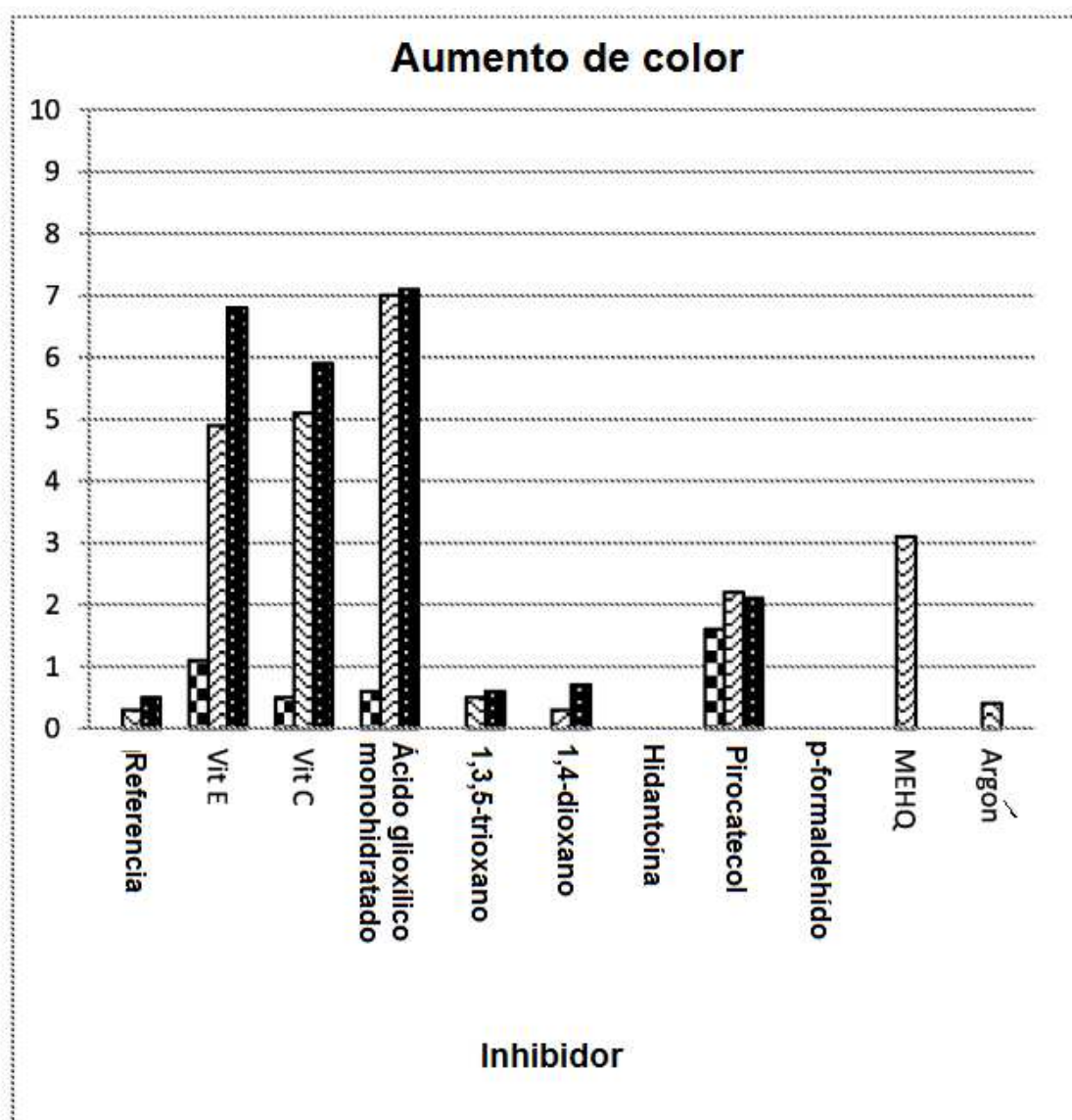


Figura 2

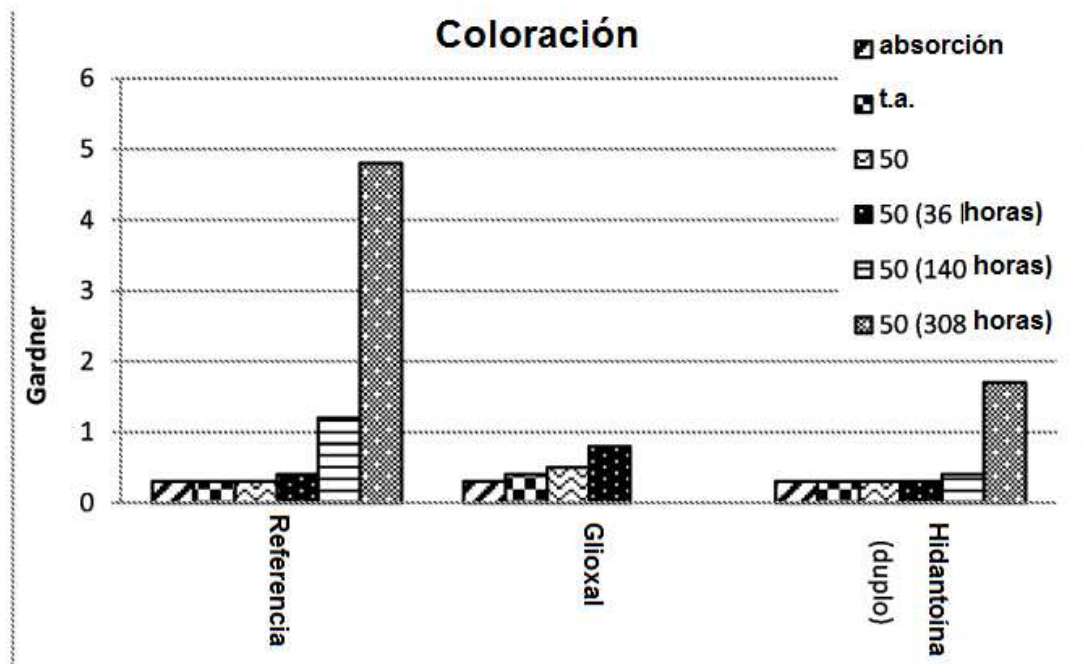


Figura 3

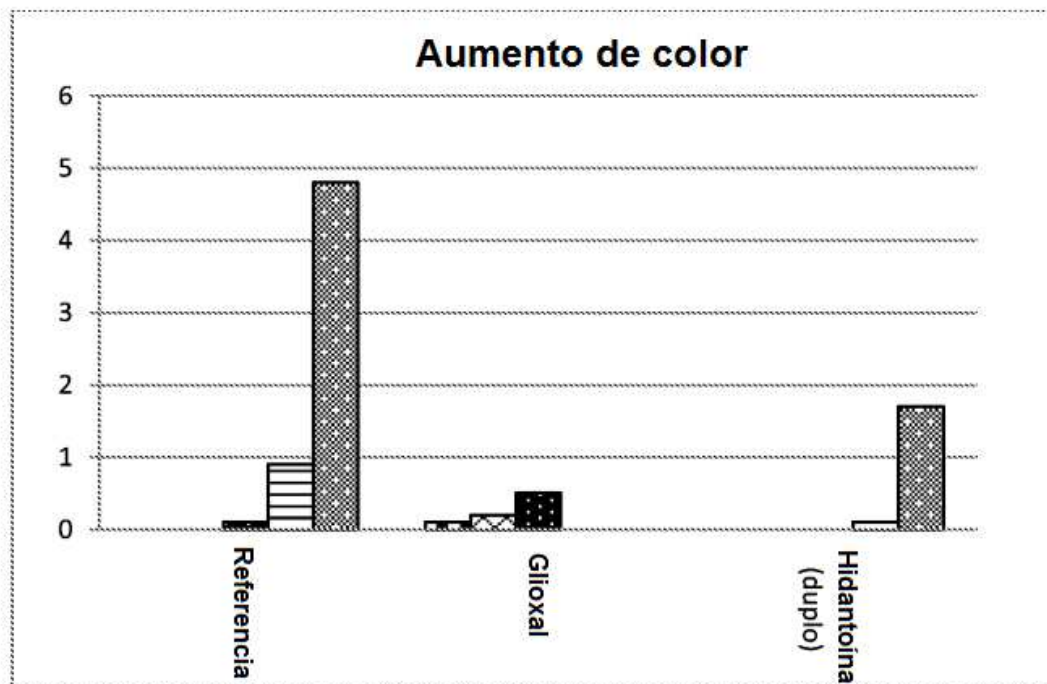


Figura 4

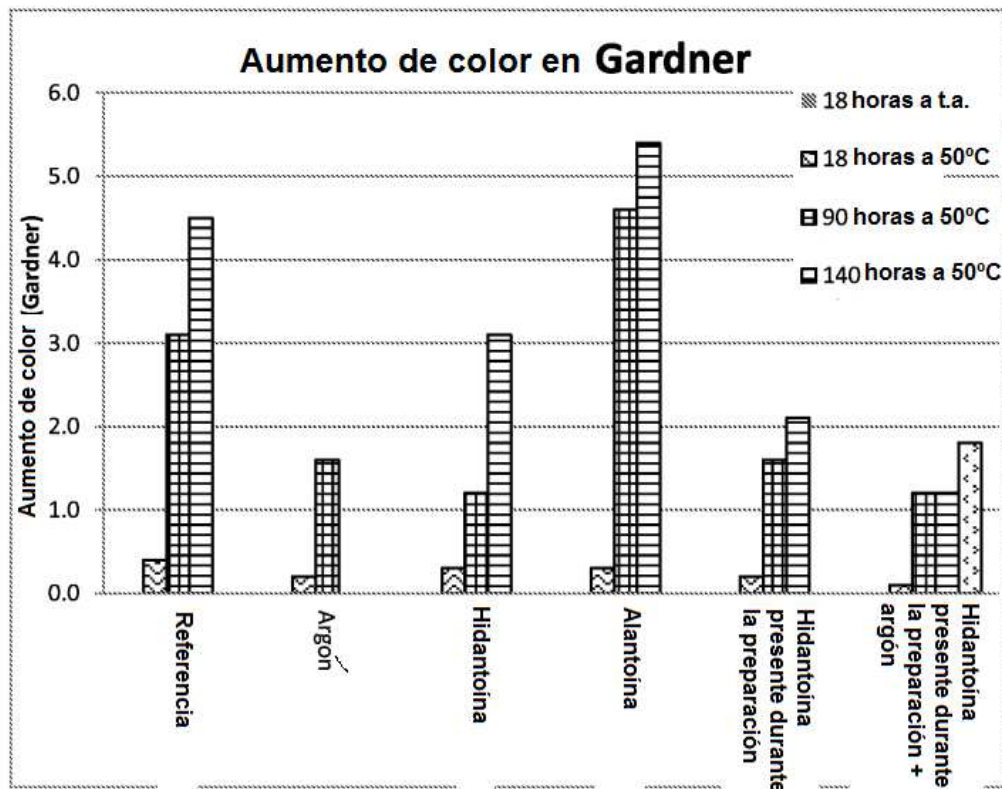


Figura 5

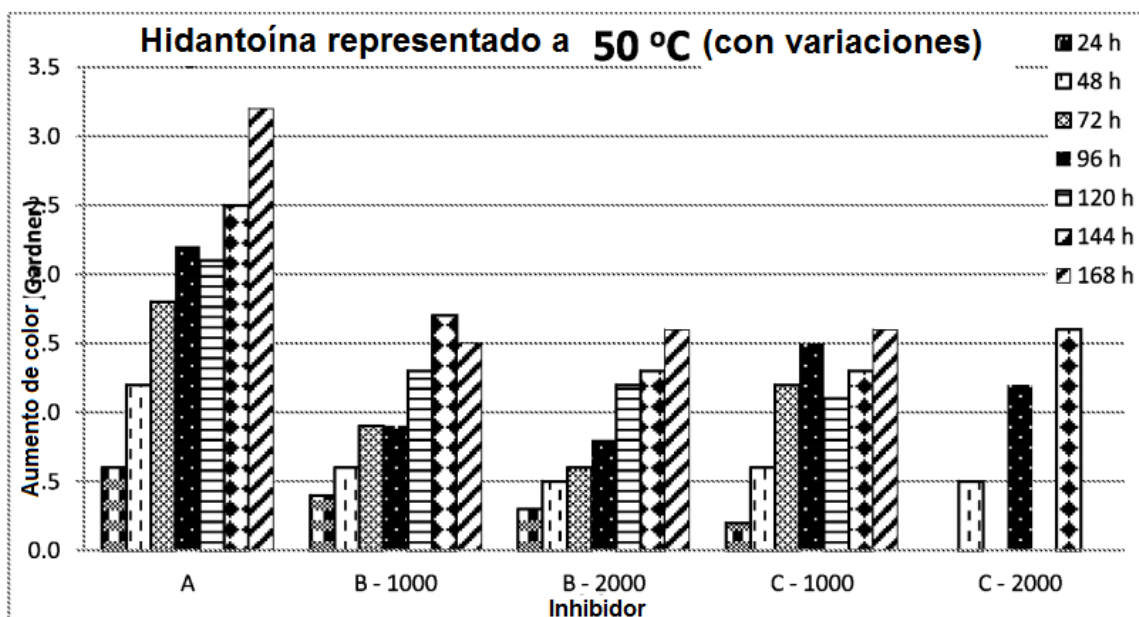
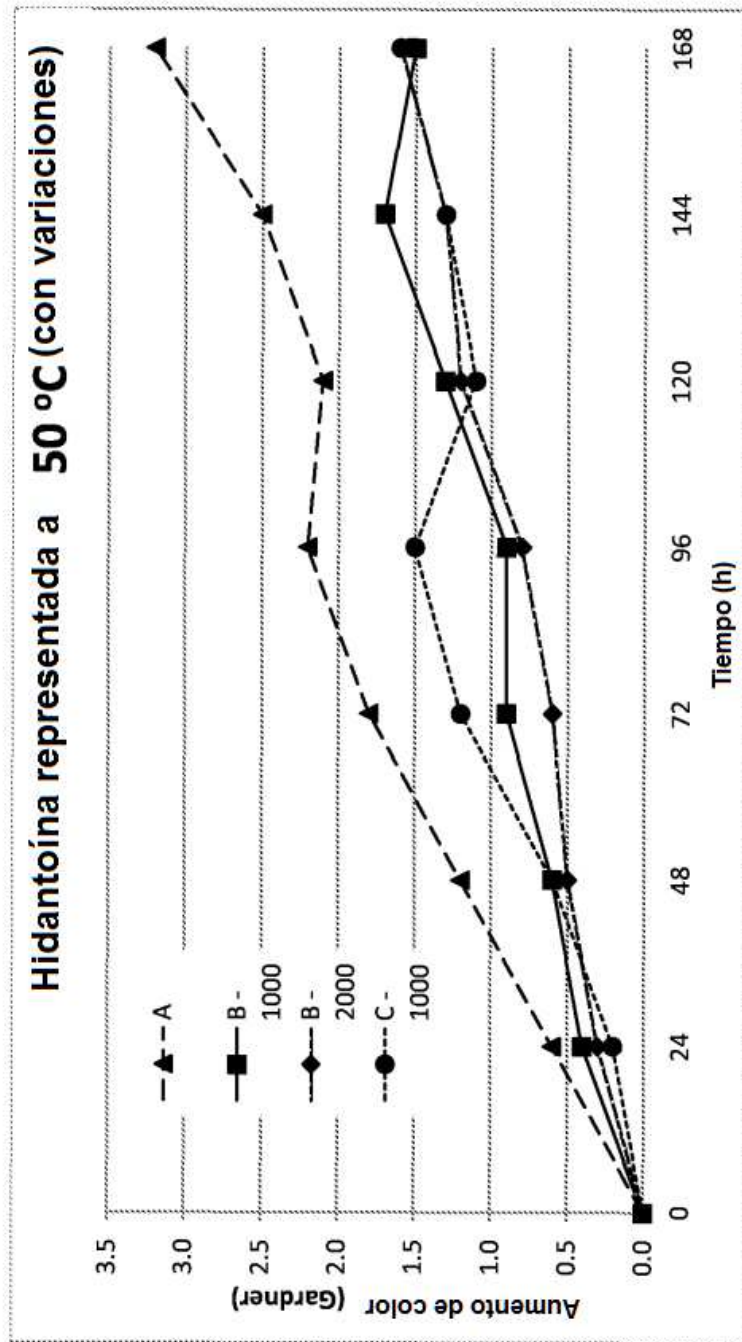


Figura 6



A	0,1% agua Referencia
B	0,1% agua 1000 ppm hidantoina
B	2000 ppm hidantoina
C	- 0,7% agua 1000 ppm hidantoina

Figura 7