

409311



P.- 52.731

L4/GPCS/L/DM B

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York,  
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE MEJORAR LA ESTABILIDAD DE ESTERES  
ORGANICOS CONTRA EL DESCOLORAMIENTO"  
(Clase Internacional C07c)

409311



La presente invención se refiere a ésteres orgánicos que no alteran su color exentos de átomos de hidrógeno ácidos y que contienen átomos de metal alcalino y átomos de fósforo, con lo que estos ésteres tienen una  
5 estabilidad de color muy mejorada, contra los efectos de exposiciones prolongadas a temperaturas elevadas.

La presencia de átomos de metal alcalino asociados a tales ésteres ha sido considerada en descripciones tales como la Patente de EE.UU. 2.825.737 a favor  
10 de Saffer y Barker, expedida el 4 de Marzo de 1958, la Patente de EE.UU. 2.867.594 a favor de Hansen y Zaremsky, expedida el 6 de Enero de 1959, la Patente de EE.UU. 2.938.015 a favor de Gormley, expedida el 24 de Mayo de 1960 y otras descripciones semejantes.

La presencia de átomos de fósforo asociados a tales ésteres ha sido considerada en descripciones tales como la Patente de EE.UU. 2.867.594 y la Patente de  
15 EE.UU. 2.938.015 antes mencionadas, así como en la Patente de EE.UU. 2.612.515 a favor de Hudson, Wilson y Nelson, expedida el 30 de Septiembre de 1952, la Patente de  
20 EE.UU. 2.961.454 a favor de Mueller y Bradley expedida el 22 de Noviembre de 1960, la Patente de EE.UU. 3.047.608 a favor de Friedman y Gould, expedida el 31 de Julio de 1962, la Patente de EE.UU. 3.053.878 a favor de  
25 Friedman y Gould, expedida el 11 de Septiembre de 1962,

409311

22



la Patente de EE.UU. 3.076.018 a favor de Meyer y Garvey  
expedida el 29 de Enero de 1963 y otras descripciones si  
milares tales como la Patente Británica 676.553 a favor  
de la firma Standard Oil Company expedida el 30 de Julio  
5 de 1952.

Un objeto de esta invención es proporcionar és  
teres orgánicos que sustancialmente no alteran su color  
y permanecen libres de coloraciones adversas después de  
una exposición prolongada a temperaturas elevadas.

10 Un objeto adicional de la invención es propor-  
cionar tales ésteres que permanecen sustancialmente li-  
bres de color aún después de ser mantenidos en estado fun-  
dido durante un periodo largo de tiempo.

15 Otro objeto de la invención es proporcionar és  
teres tales, que contienen muy pequeñas trazas de aditi-  
vos, con lo que no hay efecto significativo sobre la uti  
lidad subsiguiente de tales ésteres para la totalidad,  
esencialmente, de los fines esperados.

20 Es un objeto más particular proporcionar isof-  
talatos de dialcoholo y tereftalatos de dialcoholo que  
tienen estas ventajas.

Otros objetos son evidentes también a partir  
de esta Memoria Descriptiva incluyendo las reivindicacio-  
nes.

25 Según una realización preferida de esta inven-



ción, se proporciona una composición que no altera sustancialmente su color, que consta esencialmente de un éster orgánico de un compuesto que posee un radical hidroxilo y un ácido orgánico carboxílico, estando dicha  
5 composición esencialmente exenta de átomos de hidrógeno ácidos, y conteniendo de unas 0,25 ppm a unas 1.000 ppm en peso de átomos de metal alcalino, y de unas 0,1 ppm a unas 200 ppm en peso de átomos de fósforo, siendo capaz dicho éster de mantener un índice de color APHA no superior a 25 aproximadamente después de ser calentado durante 15 horas a 210°C, cuando contiene 20 ppm de un compuesto de metal alcalino y 10 ppm de un compuesto de fósforo.

Ejemplos de tales ésteres orgánicos incluyen  
15 ésteres alifáticos de ácidos carboxílicos aromáticos tales como tereftalato de dimetilo, ftalato de dioctilo, benzoato de etilo, etc., glicéridos de ácidos grasos tales como estearina, palmitina, laurina, acetina, etc., ésteres de ácidos alifáticos tales como acetato de etilo, diacetato de etileno, propionato de butilo, adipato de dimetilo, sebacato de dibutilo, succinato de diisopropilo, estearato de octilo, etc. Tales ésteres tienen  
20 generalmente pesos moleculares inferiores a 1000 y no son polímeros. Se obtiene una mejora especialmente grande cuando el éster es un éster dialcohílico (1-4 carbonos)  
25

409311



del ácido isoftálico o del ácido tereftálico, particularmente en lo que respecta a la estabilización de tales ésteres en forma fundida, por ejemplo cuando se almacenan en depósitos o se transportan en vagones cisterna.

5 Ejemplos de compuestos que pueden utilizarse para proporcionar átomos de metal alcalino incluyen sales de potasio, sodio, litio y cesio, en especial las sales de ácidos orgánicos tales como las sales de ácidos alifáticos y aromáticos. Otros compuestos incluyen los  
10 alcóxidos de metal alcalino (1-6 carbonos). Los ácidos alifáticos o aromáticos de los que pueden obtenerse estas sales incluyen sustituyentes aromáticos y/o alifáticos. Los ejemplos particulares incluyen acetato potásico, estearato potásico, propionato de cesio, benzoato de litio,  
15 oxalato sódico, adipato potásico, butóxido de litio, propóxido de cesio, metóxido de sodio, isopropóxido de potasio, etc. Las sales potásicas, especialmente de ácidos alifáticos dicarboxílicos (2-10 carbonos), dan resultados inesperadamente buenos, en particular el oxalato  
20 potásico.

En la bibliografía se ilustran ejemplos de compuestos que pueden utilizarse para proporcionar átomos de fósforo y muchas patentes tales como las mencionadas anteriormente y la Patente de EE.UU. 2.841.608 a favor de  
25 Hechenbleiker y Lanoue, expedida el 1 de Julio de 1958,

409311



la Patente de EE.UU. 2.847.443 a favor de Hechenbleiker y Lancue expedida el 12 de Agosto de 1958, la Patente de EE.UU. 2.860.115 a favor de Hecker y Leistner expedida el 11 de Noviembre de 1958, la Patente de EE.UU. 2.893.961 a favor de McManis expedida el 7 de Julio de 1959, la Patente de EE.UU. 2.951.826 a favor de Guest y Kiff expedida el 6 de Septiembre de 1960, la Patente de EE.UU. 3.039.993 a favor de Friedman, expedida el 19 de Junio de 1962, la Patente de EE.UU. 3.047.608 a favor de Friedman y Gould expedida el 31 de Julio de 1962, la Patente de EE.UU. 3.000.850 a favor de Ainsworth expedida el 19 de septiembre de 1961, la Patente de EE.UU. 3.056.824 a favor de Hecker, Hill, Knoepke, Leistner y Pollock, expedida el 2 de octubre de 1962, la Patente de EE.UU. a favor de Mack y Parker expedida el 19 de Marzo de 1963 y otras. Aún cuando todos los fosfitos orgánicos, fosfatos y sus derivados se consideran útiles, el grado de eficacia depende de la clase de compuesto empleado.

Compuestos de fósforo ilustrativos incluyen fosfato de tris(2,2,4-trimetilpentilo), fosfito de neopentil-fenilo, fosfito de neopentil-octadecilo, fosfitos polímeros tales como derivados de bis(p-hidroxifenil)-2,2-propano (Bisfenol A) y pentaeritrita, que se encuentra disponible comercialmente, difosfito de diestearil-pentaeritrita, que se encuentra disponible comercialmente,

409311



5 difosfito de diestearil-pentaeritrita, que se encuentra disponible comercialmente, fosfito de difenil-tris(nonilado) que se encuentra disponible comercialmente, fosfito de trifenilo, etc. Un fosfito inesperadamente superior es el 1,4-ciclohexanodimetilen-bis(fosfito de neopentilo) que se describe en la Patente de EE.UU.

3.283.037 a favor de Davis, eepedida el 1 de Noviembre de 1966, titulada "Fosfito de bis(cíclico-2,2-dimetiltrimetileno)-1,4-ciclohexanodimetileno". Otros compuestos  
10 útiles se dan en otra parte de esta Memoria así como en las Patentes de referencia anteriormente citados.

Esta invención puede ilustrarse además mediante los ejemplos siguientes de realizaciones preferidas, aún cuando se comprenderá que estos ejemplos se incluyen  
15 simplemente con fines de ilustración y no están destinados a limitar la extensión de la invención, a menos que específicamente se indique de otro modo.

Los datos siguientes fueron obtenidos utilizando los compuestos aditivos especificados, en las partes  
20 por millón en peso especificadas, en tereftalato de dimetilo, calentándose la composición estabilizada a 210°C, y se comprobó el tiempo en horas necesario para desarrollar un color APHA de 25 y de 75. El color inicial en cada caso tenía un índice APHA de 10.

25

409311



Tabla I

Tereftalato de dimetilo estabilizado

Compuesto nº	Aditivos, 20 ppm de sal de metal alcalino y 10 ppm de fosfito orgánico.	Estabilidad en Horas	
		Envejecido hasta un color APHA de 25	Envejecido hasta un color APHA de 75
1	Ninguno (control)	1	2
	Oxalato potásico y compuestos 2, 3 ó 4 que siguen:		
2	Fosfito de fenil- -tris(nonilado)	20	> 50
3	Fosfito de neo- pentil-fenilo	23	> 50
4	1,4-ciclohexano- di-metanol-bis (fosfito de neo- pentilo)	34	> 50

15 Pueden obtenerse resultados similares utilizando (a) etóxido de potasio y difosfito de diestearil-pentaeritrita, (b) acetato de potasio y el mismo u otro fosfito orgánico, (c) estearato sódico y el mismo u otro fosfito orgánico, (d) benzoato sódico y el mismo u otro fosfito orgánico, (e) etóxido de sodio y el mismo u otro fosfito orgánico. Otros ejemplos resultan evidentes también de la descripción anterior de la invención.

20 El efecto de tales aditivos por sí mismos, en vez de en combinación, se muestra mediante los datos comparativos siguientes:

25

409311

Tabla IITereftalato de dimetilo

Compuesto nº	Aditivo empleado, 20 ppm	Estabilidad en Horas	
		Envejecido hasta un color APHA de 25	Envejecido hasta un color APHA de 75
1	Ninguno (control)	1	2
2	Oxalato potásico	1	2
3	Estearato sódico	1	3
4	Benzoato sódico	1	2
5	Etóxido de potasio	1	2
6	Etóxido de sodio	1,5	8
7	Fosfito de fenil- -tris(nonilado)	3	8
8	Fosfito de neopen- til-fenilo	3	8
9	1,4-ciclohexanodi- metanol-bis(fosfi- to de neopentilo)	6	10

20. Esta invención permite el almacenamiento espe-  
cialmente ventajoso de tereftalato de dimetilo (TDM) en  
estado fundido antes de su uso como reactivo en la fabri-  
cación de poliésteres lineales de alto grado de polime-  
rización, tales como poli(tereftalato de etileno) o po-  
li(tereftalato de 1,4-ciclohexanodimetileno). Así pues,  
25 TDM fundido que contiene 10 ppm de oxalato potásico y  
10 ppm de 1,4-ciclohexanodimetanol-bis(fosfito de neo-



pentilo) puede almacenarse a 165°C durante 521 horas antes de obtener un índice de color APHA de 15. Esto es inesperadamente bueno y representa una estabilidad excelente contra la alteración del color ya que aún después  
5 de 521 horas la clasificación del color es la unidad mientras que las mismas condiciones sin ningún aditivo, dan por resultado una mala clasificación del color, superior a 8. La presencia de 10 ppm de oxalato potásico solo, da como resultado una clasificación del color de  
10 2 y la presencia de 10 ppm del fosfito solo, da como resultado una clasificación del color de 6. La combinación de ambos aditivos produce la clasificación de color extremadamente baja de 1, que es excelente.

Al poner en práctica esta invención es importante evitar introducir compuestos que contengan hidrógeno ácido, por ejemplo  $\text{NaHSO}_4$  ó  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  ó semejantes. Parece que el hidrógeno ácido contrarresta los efectos  
15 beneficiosos de la presencia de un metal alcalino.

Aun cuando se obtienen resultados especialmente valiosos de utilidad particularmente sorprendente, empleando oxalato potásico en combinación con 1,4-ciclohexanodimetanol-bis(fosfito de neopentilo), esta invención proporciona también buenos resultados, no esperados, al considerar la técnica anterior en lo que respecta a las  
20 otras combinaciones de aditivos relacionados descritos  
25

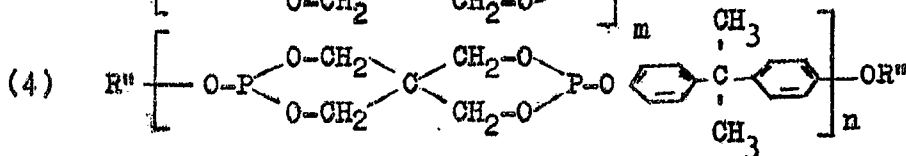
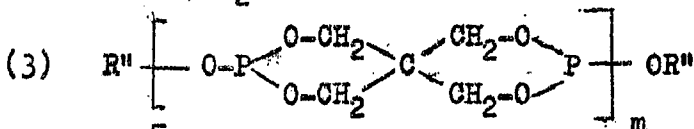
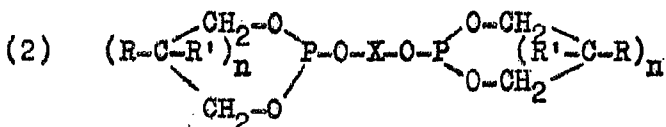
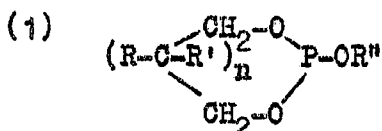
409311



anteriormente en esta Memoria, cuando se emplean para es-  
 tabilizar cualquiera de los ésteres orgánicos anterior-  
 mente definidos, por ejemplo tereftalato de bis(2-hidro-  
 xietilo), etc.

5 Los fosfitos orgánicos especialmente preferi-  
 dos son aquellos que tienen al menos dos átomos de fósfo-  
 ro y al menos un anillo, todos cuyos anillos contienen  
 átomos de carbono y al menos un anillo contiene un hete-  
 roátomo de fósforo unido a heteroátomos de oxígeno adya-  
 centes formando con ello un anillo heterocíclico. Los  
 10 fosfitos más particularmente preferidos y más especial-  
 mente ventajosos tienen al menos dos de tales anillos  
 heterocíclicos.

Las fórmulas siguientes son típicas de los és-  
 15 teres fosfito cíclicos de compuestos orgánicos polihidro-  
 xilados, preferidos.



409311

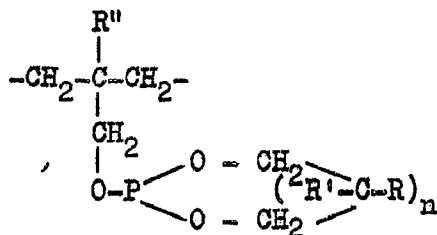


donde R y R' representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, R'' representa un átomo de hidrógeno, un radical alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono o un radical arilo de la serie del benceno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, X representa un radical orgánico divalente compuesto de átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno que poseen átomos de carbono alifático o alicíclicos unidos a los átomos de oxígeno (-O-) adyacentes indicados en las fórmulas anteriores. X contiene preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono cuando está en forma monómera. Asimismo es ventajoso cuando X es un poliéter de etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol o semejante, de peso molecular hasta 800 aproximadamente, por ejemplo comprendido entre 200 y 600 aproximadamente. Cuando es monómero, HO-X-OH representa glicoles ilustrados por 1,4-diclorhexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametilciclobutanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, etc. En las fórmulas anteriores, n es un número entero pequeño, (habitualmente menor de 7), y m es un número entero comprendido entre 1 y un valor tal que el compuesto tiene un peso molecular no superior a 4.000 aproximadamente.

Aun cuando X representa un radical divalente, puede ser más complejo, por cuanto puede derivar de un triol, tetrol, etc. Por ejemplo, X puede representar:

409311

22



5

o puede derivar de un tetrol de análoga manera. Además, muchos de estos compuestos incluyen constituyentes terminales que derivan de compuestos orgánicos monohidroxilados, por ejemplo alcoholes o fenoles cubiertos por la fórmula  $R''-OH$  tales como el alcohol laurílico, alcohol estearílico, alcohol etílico, fenol, cresol, etc.

10

Entre los compuestos de fósforo más ventajosos se encuentran aquellos ésteres de fosfito cíclicos que tienen estructuras con impedimentos estéricos tales como aquellos que derivan de neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametilciclobutanodiol-1,3, etc. El compuesto más especialmente ventajoso se describe en la Patente de EE.UU. 3.283.037 antes citada.

15

En la Memoria Descriptiva se hace referencia a una clasificación de color APHA. El patrón de color APHA se describe en "Standard Methods for the Examination of Water" (Métodos tipo para el examen de agua) de la American Public Health Association, 10ª Edición, páginas 87-89. El índice APHA se basa en las p.p.m. de platino presentes en una solución acuosa de cloruro de co-

20

25

409311



balto-platino. La clasificación de color APHA varía desde inferior a 25 (esencialmente incoloro) hasta 500, amarillo oscuro. Indices APHA de 75 indican que se aprecia en la muestra un color ligeramente amarillento.

5 Aunque la invención ha sido descrita con considerable detalle, con referencia a ciertas realizaciones preferidas de la misma, ha de comprenderse que pueden efectuarse variaciones y modificaciones sin apartarse del espíritu y extensión de la invención descrita en esta Memoria, y como se define en las reivindicaciones que se acompañan.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un método de mejorar la estabilidad de ésteres orgánicos contra el descoloramiento mediante la adición de átomos de metal alcalino, caracterizado porque

*Rg*

409311 22



5 se mezclan de 0,25 a 1000 partes por millón en peso, de iones alcalinos al estado de un compuesto alcalino de un ácido orgánico o un alcohol y se mezclan de 0,1 a 200 partes por millón en peso, de átomos de fósforo al estado de un fosfito orgánico que tiene al menos dos átomos de fósforo y al menos un anillo, todos cuyos anillos contienen átomos de carbono y conteniendo un anillo al menos un átomo de fósforo unido directamente a un átomo de oxígeno.

10 2ª.- Un método según la reivindicación 1, en el que el éster orgánico es tereftalato de dimetilo.

3ª.- Un método según la reivindicación 2, en el que dicho fosfito orgánico es 1,4-ciclohexanodimetileno-bis(fosfito de neopentilo).

15 4ª.- Un método según la reivindicación 3, en el que dichos átomos de metal alcalino proceden de oxalato potásico.

20 5ª.- Un método según la reivindicación 4, en el que dicho fosfito orgánico y dicho oxalato potásico se encuentran presentes cada uno en cantidades de 10 ppm aproximadamente.

25 6ª.- Un método según la reivindicación 5, en el que la composición que resulta se encuentra en estado fundido y es capaz de permanecer sustancialmente sin alterar su color durante unas 521 horas al menos.

409311



7ª.- Un método de mejorar la estabilidad de ésteres orgánicos contra el descoloramiento.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 DIC. 1972

F.A. Alberto de Elzaburu  
Por Poder.

19.12.72 MJ/.

- 16 -

*Rey*